

XXIII Международная конференция  
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП – 2017»

XXIII International Conference  
Ion – Surface Interactions «ISI – 2017»

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
ИНСТИТУТ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РАН  
ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени Н.Э.Баумана

# Взаимодействие ионов с поверхностью

## ВИП-2017

### Труды XXIII Международной конференции

21-25 августа 2017 г.  
Москва, Россия

#### *Редакторы*

**Е.Ю. Зыкова**

*Московский Государственный Университет*

**П.А.Карасёв**

*Санкт-Петербургский Политехнический Университет*

**А.И. Титов**

*Санкт-Петербургский Политехнический Университет*

**В.Е. Юрасова**

*Московский Государственный Университет*

Ministry of Education and Science of the Russian Federation  
Russian Academy of Sciences  
National Research Nuclear University «MEPhI»  
Moscow State University  
Saint Petersburg Polytechnic University  
Moscow Aviation Institute  
Institute of Microelectronics Technology RAS  
Yaroslavl State University  
Bauman Moscow State Technical University

# **Ion-Surface Interactions**

## **ISI–2017**

Proceedings  
of the XXIII International Conference

August 21-25, 2017  
Moscow, Russia

*Editors*

E.Yu. Zykova  
*Moscow State University*

P.A.Karaseov  
*Saint Petersburg Polytechnic University*

A.I.Titov  
*Saint Petersburg 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**



# HOW CAN TEMPERATURE DRIVE NANOPARTICLE TRANSFORMATION WITHIN COMPOSITE SYSTEMS SUBMITTED TO SWIFT HEAVY ION BEAMS?

C.Dufour<sup>1</sup>, V. Khomenkov<sup>2</sup>, GC.Rizza<sup>3</sup>, F. Gourbilleau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*CIMAP, Normandie Univ., ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, 6 Boulevard Maréchal Juin  
14050 Caen Cedex 4, France*

<sup>2</sup>*Institute for Nuclear Research, 47 Nauky Ave., Kiev 03680 Ukraine*

<sup>3</sup>*Ecole Polytechnique, L.S.I., CEA-IRAMIS-CNRS, Palaiseau Cedex 91128, France*

The biological and chemical interests of nanoparticles have been proved for several years. Starting from initial composite structures – in particular spherical metallic nanospheres embedded in insulating matrices - swift heavy ion irradiation allows the shaping of the nanostructures [1] such as elongation into prolate particles or formation of antennas.

Few-nm sized gold, platinum and palladium nanoparticles were deposited on amorphous silicon nitride films. These films were irradiated with 420 MeV Au and 100 MeV Xe ions. The desorption of the Au, Pt and Pd nanoparticles from the target surfaces upon ion impact has been linked to the temperature distributions of thermal spikes produced by these ions. It was found that the temperature of the thermal spike produced by 420 MeV Au is higher than 100 MeV Xe. The observed temperature of the thermal spike at the entrance surface is slightly lower than that at the exit surface both for 420 MeV Au and 100 MeV Xe ions. These results can be well explained by the inelastic thermal spike model [2].

The morphology of swift (167 and 220 MeV) Xe ion induced latent tracks in Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles in foils and targets prepared from hundreds microns thick irradiated oxide dispersion strengthened (ODS) steel has been interpreted by the thermal spikes appearing along the ion path [3].

As a last example we report the work of Compesh Pannu [4] concerning AuFe alloy nanoparticles embedded in silica matrix synthesized using atom beam sputtering technique and subsequently irradiated with 100 MeV Au ions at various fluences ranging from  $1 \times 10^{13}$  to  $6 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>. Swift heavy ion irradiation leads to decomposition of AuFe alloy nanoparticles from surface region and subsequent reprecipitation of Au and Fe nanoparticles occur. The process of phase decomposition and reprecipitation of individual element nanoparticles is explained on the basis of inelastic thermal spike model [5].

We have been developed for two decades the thermal spike model and more recently a 3D version dedicated to the study of nanoparticles [6].

The ion target is considered as a two component system, on the one hand the electrons and on the other hand the atoms. Each subsystem is characterized by its own thermal properties (electronic density ( $d_e, d_a$ ), specific heats ( $C_e$  and  $C_a$ ), thermal conductivity ( $K_e$  and  $K_a$ ), characteristic temperatures (melting  $T_m$ , vaporization  $T_v$ , latent heat  $\Delta H$  of phase change. Moreover we consider the electron-phonon interaction which describes the energy transfer between electronic and atomic subsystems. A set of two coupled equations gives the electronic  $T_e(x, y, z, t)$  and lattice  $T_a(x, y, z, t)$  temperatures as a function of time and space coordinates:

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \text{div}(K_e \overrightarrow{\text{grad}}(T_e) - g(T_e - T_a) + A_e(x, y, z, t)) \\ C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} &= \text{div}(K_a \overrightarrow{\text{grad}}(T_a) + g(T_e - T_a) + A_n(x, y, z, t)) \end{aligned}$$

$A_e$  and  $A_a$  are the energies deposited per unit length by the incoming ions on the target electrons and atoms respectively. The calculation box is depicted in figure 1. The plane  $(x,y)$  is perpendicular to the ion path,  $(x_0,y_0)$  are the coordinates of the ion impact and  $(x_c,y_c,z_c)$  are the coordinates of the particle center.

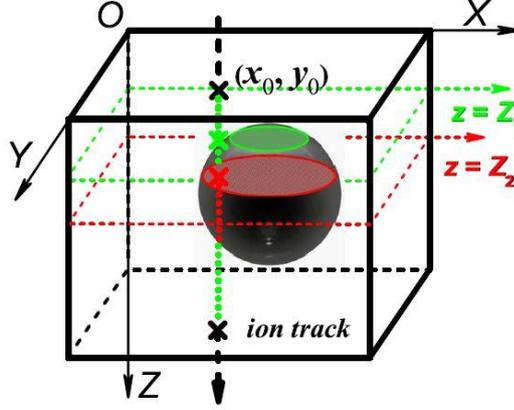


Figure 1 : Calculation box

The thermal parameters are temperature dependent and follow the laws described in Figures 2 (left) and 3 (right).

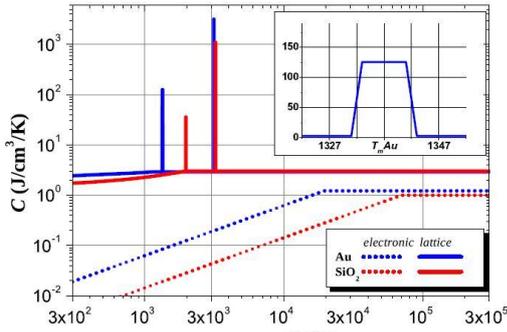


Figure 2: Electronic ( $C_e$  in dotted lines) and atomic ( $C_a$  in solid lines) specific heats of Au (blue) and  $\text{SiO}_2$  (red) as a function of temperature (from ref. )

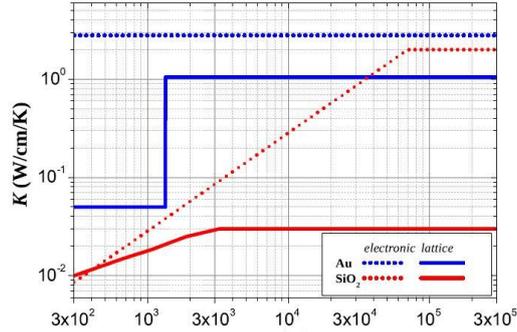


Figure 3: Electronic ( $K_e$  in dotted lines) and atomic ( $K_a$  in solid lines) thermal conductivities of Au (blue) and  $\text{SiO}_2$  (red) as a function of temperature (from ref. )

The electron–phonon coupling constant  $g$  is related to the electron–phonon mean-free path  $\lambda$ . Using an empirical relation between  $\lambda$  and bandgap (5.3 eV for crystalline  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ),  $\lambda$  is estimated to be 4.3 nm for crystalline  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7]. In the same way the coupling for  $\text{SiO}_2$  comes from ref. [8], whereas for gold it has been extracted from [9].

The behaviour of metallic nanoparticles under swift heavy ion irradiation has been described by Rizza et al. [10], then the case of gold nanoparticles (150 Å in diameter) embedded in a bilayer film ( $\text{SiO}_2$  (400Å thick) /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (400 Å )) and located at the  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  interface is investigated hereafter in detail.

The following figures show the temperature profiles at different times after the ion impact. We show the dynamics of ion energy deposition, energy diffusion on the electrons, energy transfer to the lattice and finally lattice heating.

If we interpret figure 4.6, we can infer that the melting temperature of each material has been exceeded, so that during a very short time, a flow of matter is made possible. After a

quenching phase, the final form of the particle is close to the experimental one: the elongation of the particle is more visible in the SiO<sub>2</sub> part than in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> part.

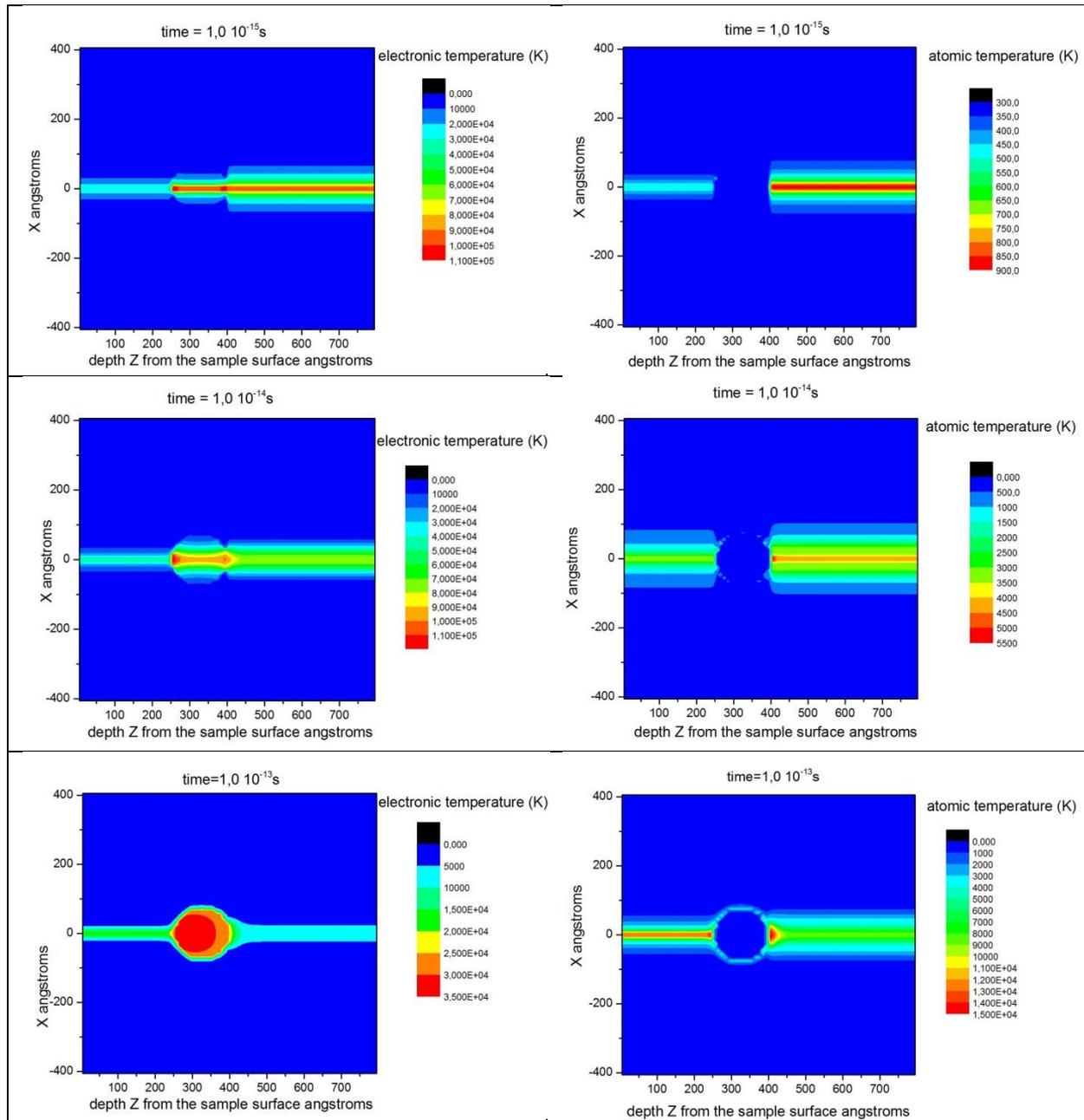
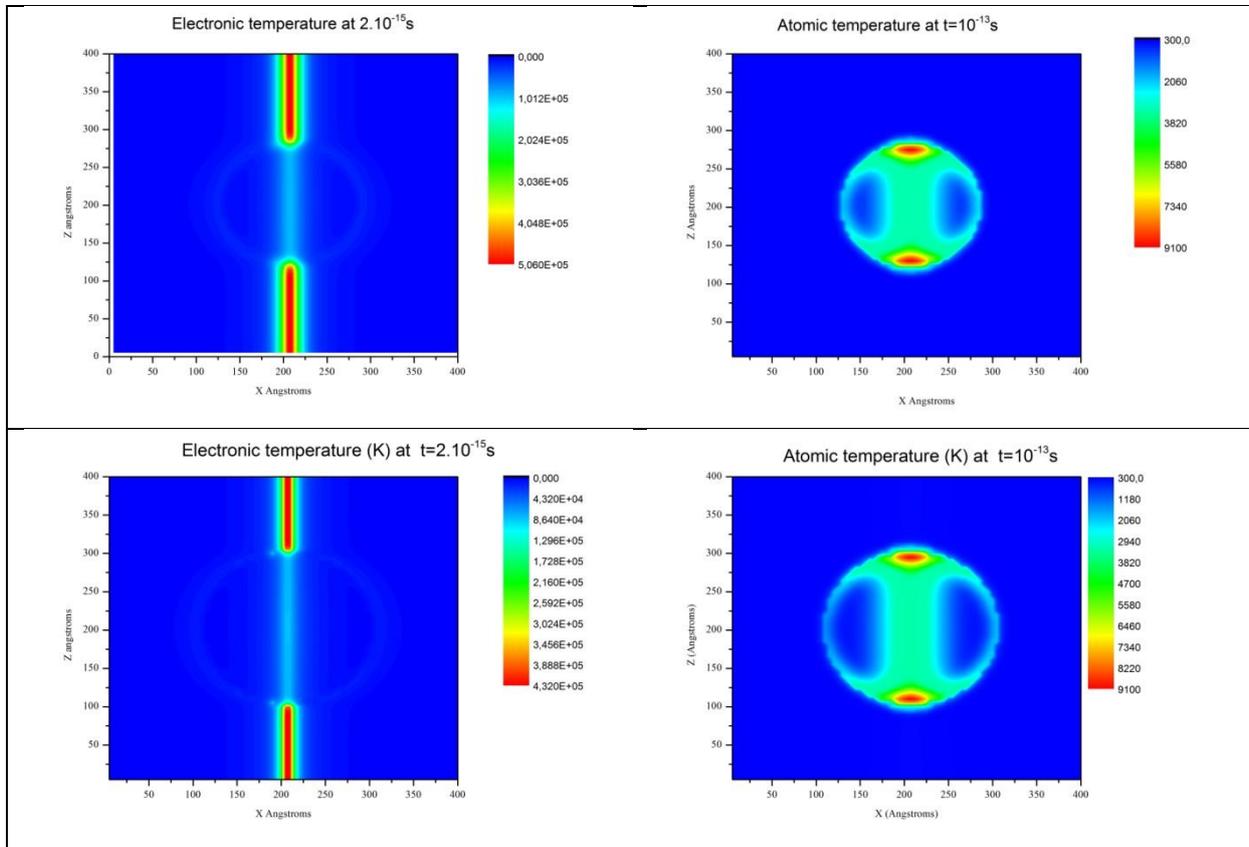


Figure 4: Temperature profiles after a 74MeV Kr irradiation of gold nanoparticles located at a SiO<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface (showed by a white dotted line)

The possible matter diffusion may then explain the shaping of nanoparticles.. We treat the particular case of hollow nanoparticles [11] and show the temperature's profiles as a function of time. Finally, ODS steels consisting insulating nanoparticles embedded in a metallic matrix are used as cladding materials in generation IV sodium fast reactors. Their compositions make them resistant to high doses of irradiation. Temperature profiles as a function of time are given in the case of SiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in a metallic matrix [3].

We show in the figure below the time evolution as a function of particle size (16nm and 20nm in diameter respectively). In the framework of size effect we describe the size dependence of each thermodynamic parameter and provide the temperature profiles as a function of particle size.



The 3D version of the thermal spike model aims at understanding the transformation of composite nanomaterials under irradiation with swift heavy ions. It has been developed and used for several years particularly in connection with the experimental work of GC Rizza et al. from Laboratoire des Solides Irradiés – Ecole Polytechnique – Palaiseau – France and of the theoretical work (implementation of the computational code) by Vladimir Khomenkov from Institute for Nuclear Research, 47 Nauky Ave., Kiev 03680 Ukraine.

- [1] G. Rizza, P. E. Coulon, V. Khomenkov, C. Dufour, I. Monnet, M. Toulemonde, S. Perruchas, T. Gacoin, D. Mailly, X. Lafosse, C. Ulysse, and E. A. Dawi, *Phys. Rev. B* **86**, (2012).
- [2] S. Matsuzaki, H. Hayashi, K. Nakajima, M. Matsuda, M. Sataka, M. Tsujimoto, M. Toulemonde, and K. Kimura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* (2016).
- [3] V. A. Skuratov, A. S. Sohatsky, J. H. O’Connell, K. Kornieieva, A. A. Nikitina, J. H. Neethling, V. S. Ageev, M. Zdorovets, and A. D. Volkov, *Phys. Status Solidi C* **13**, 927 (2016).
- [4] C. Pannu, M. Bala, U. B. Singh, S. K. Srivastava, D. Kabiraj, and D. K. Avasthi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **379**, 206 (2016).
- [5] C. Dufour and M. Toulemonde, in *Ion Beam Modif. Solids*, edited by W. Wesch and E. Wendler (Springer International Publishing, Cham, 2016), pp. 63–104.
- [6] C. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, and M. Toulemonde, *J. Phys. Appl. Phys.* **45**, 065302 (2012).
- [7] T. Kitayama, Y. Morita, K. Nakajima, K. Narumi, Y. Saitoh, M. Matsuda, M. Sataka, M. Tsujimoto, S. Isoda, M. Toulemonde, and K. Kimura, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **356–357**, 22 (2015).
- [8] M. Toulemonde, J. M. Costantini, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, and F. Studer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **116**, 37 (1996).
- [9] C. Dufour, Z. G. Wang, M. Levalois, P. Marie, E. Paumier, F. Pawlak, and M. Toulemonde, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **107**, 218 (1996).
- [10] E. A. Dawi, G. Rizza, M. P. Mink, A. M. Vredenberg, and F. H. P. M. Habraken, *J. Appl. Phys.* **105**, 074305 (2009).
- [11] P.-E. Coulon, J. Amici, M.-C. Clochard, G. Rizza, S. Perruchas, V. Khomenkov, C. Dufour, I. Monnet, and C. Grygiel, in (IEEE, 2016), pp. 1–2.

# ION IRRADIATION IMPLANTATION OF METAL IONS INTO SINGLE AND DOUBLE LAYER GRAPHENE

E. H. Åhlgren<sup>\*</sup>, A. Markevich<sup>\*</sup> and E. Besley<sup>\*</sup>

*<sup>\*</sup>School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham, United Kingdom, e-mail: harriet.ahlgren@nottingham.ac.uk*

A surge in research for new functionalities for graphene has risen since the experimental discovery of the material. Often this means that the pristine form of graphene has to be modified in one way or other. One way of altering the atomic lattice and hence the material's properties, is to introduce different atomic species in it, simultaneously opening new applications for the material. Metal decorated graphene offers an attractive material for light, low dimensional magnetic ordering and spintronics [1]. Graphene-metal hybrids have been proposed for applications in electrocatalysis, fuel cells, energy production and storage, as well as electrochemical sensing [2].

Metal adatom on pristine graphene is mobile at room temperature, the metal having a binding energy of 0.2-1.5 eV, and a migration barrier of 0.2-0.8 eV depending on the atomic species [3]. Trapped in a single or double vacancy, the migration barrier increases to about 2.1-3.6 eV for single vacancy, and to 5 eV for double vacancy, indicating that the metal atom loses its mobility and is effectively trapped in the vacancy. Single metal atoms in larger vacancies, and larger metal clusters in small vacancies are seen to escape at room temperature [4]. Therefore, it is desirable to trap single metal atoms in small vacancy defects in graphene in order to create stable configurations at room temperature. Previous studies show trapping of metal atoms in graphene vacancies, that are created prior introducing the metal atoms, by electron or ion beam irradiation [4,5,6]. Our aim is to map the possibility of using low energy ion beam irradiation for direct implantation of metal atoms in single and double layer graphene. In this method the metal ion first knocks out a carbon atom from the graphene followed by the metal filling the empty site in the lattice. By minimizing other defects created during the process, ion irradiation offers an attractive method for direct metal implantation in graphene. Similar process has previously been used to directly dope graphene and carbon nanotubes with boron and nitrogen ions [7,8,9].

We study the implantation of metal ions into graphene by molecular dynamics simulations, and map the efficiency of trapping by investigating a wide range of energies,

angles, graphene thicknesses and ion species. The results will then guide us to design metal implantation experiments for graphene in the future.

In single layer graphene the effects of ion impact can be divided in four main categories: the ion detaches exactly one carbon atom that is sputtered and takes its place in the lattice (sv-substitution), the ion detaches two carbon atoms and takes their place in the lattice (dv-substitution), adatom in which the ion settles on top of the lattice but no carbon atoms are sputtered, and the ion goes through the graphene sheet and ends up in vacuum. An example of an irradiation event leading to a sv-substitution is shown in Figure 1. Our simulation results show the highest vacancy trapping probabilities at 80 eV for perpendicular irradiation angle, and at 100 eV at 45° off the normal of graphene for both studied ions, Ge and Pt. In general the probability of substitutional trapping is higher for Ge than for Pt. At perpendicular irradiation the maximum probability for sv-substitution is about 0.4 for Ge, and about half of that, 0.21 for Pt. The highest probability for sv-substitution is seen for Ge, for which 64% of all the ions shot towards the target at 45° angle and at the energy of 80 eV end up in this configuration. The probabilities for Ge ion to end up in each of the four main configurations is shown in Figure 2.

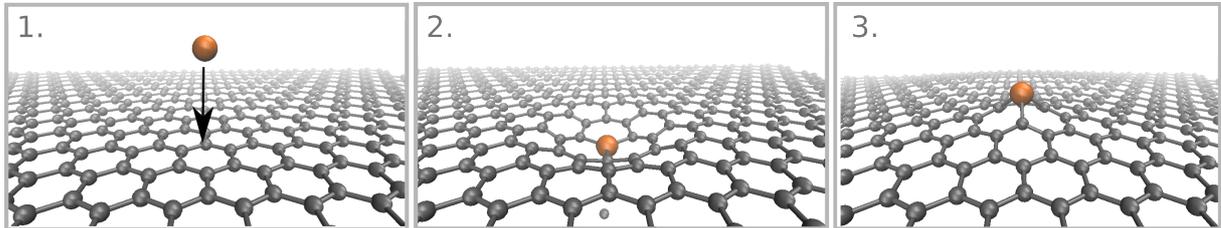


Figure 1. Snapshots from a molecular dynamics simulation describing the process of single vacancy substitution. The ion first knocks out one carbon atom and then takes its place in the lattice. In the end the metal ion has three nearest neighboring carbon atoms and is slightly pushed off from the graphene plane.

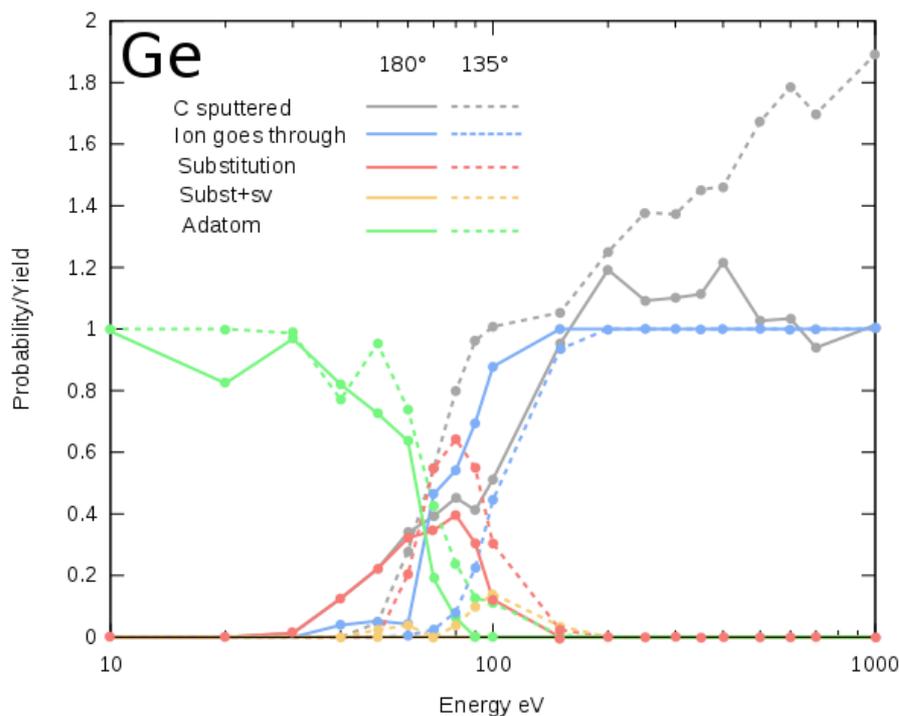


Figure 2. The probabilities for the ion to end up in different configurations after an ion impact in single layer graphene after irradiation with Ge ions at different angles. Also the sputtering yield of carbon atoms from graphene is shown in gray, i.e. the average number of carbon atoms sputtered per impact ion (note that the y-scale values represent both probability and yield, and therefore extend beyond one).

In experiments graphene is often placed on a supporting material, a substrate. The system consisting of double layer graphene is essentially single layer graphene placed on the thinnest possible substrate, another single layer of atoms. Regarding ion irradiation, the substrate's surface creates a second barrier in the ion's path. This might allow trapping of ions in between the layers creating blisters or clustering of metal ions between the layers, as has previously been reported for graphene on metal substrate after noble gas irradiation [10].

In the double layer system the ion can be implanted either in the first or the second layer, or then trapped in between these two. The most prolific energies to trap Ge or Pt ions between the layers are found at energies between about 40-80 eV for perpendicular irradiation and between 70-100 eV for 45° off the normal of the graphene surface, with the probability being close to one at these energy ranges. The trapping probabilities for both ions are shown in Figure 3.

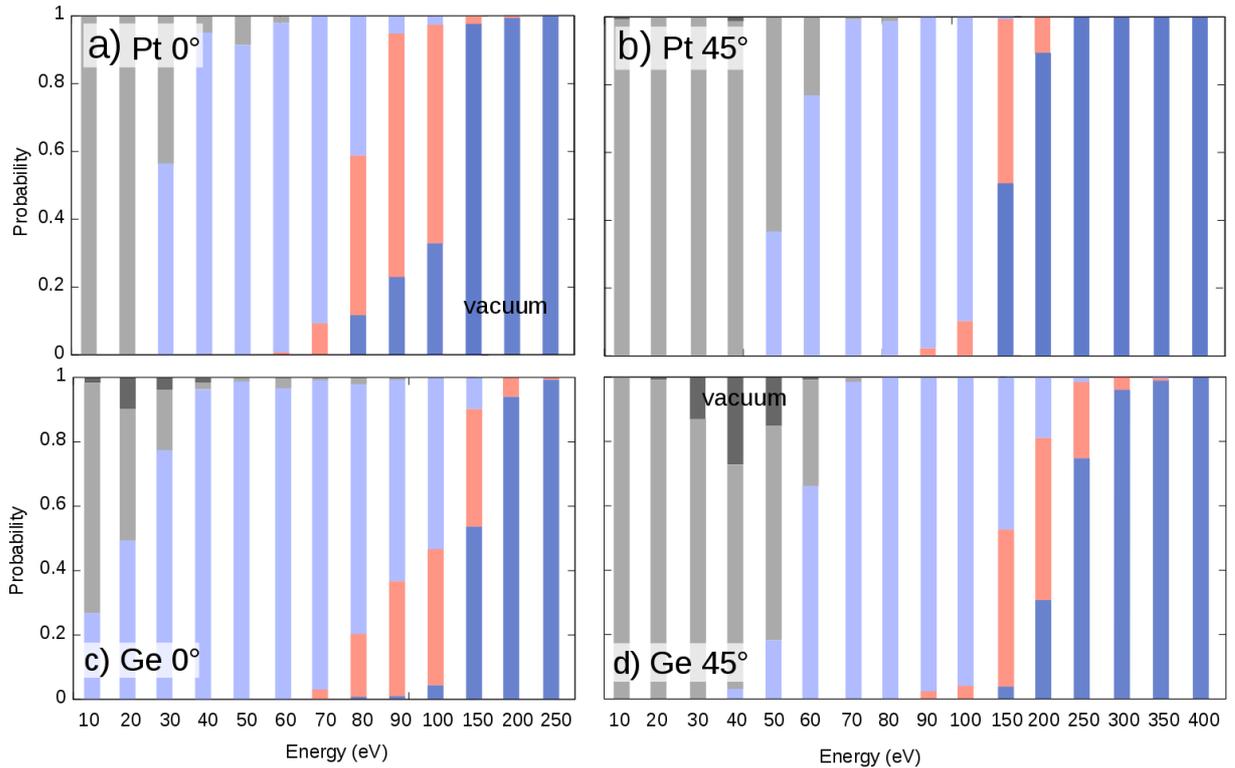


Figure 3. The ion's position after the impact in double layer graphene shown as a probability for the ion to end up in different places in the system. The system is divided roughly in slabs of 4 Å in height (the z-coordinate), and the colors indicate the ions found in each slab. Dark gray indicates the ions probability to be reflected back to vacuum in the direction it came from, light gray indicates the the probability for the ion to be implanted on top of the first graphene layer, light blue the probability of the ion to end up between the two graphene sheets, red the probability of the ion to end up immediately below the second layer, and the dark blue the probability of the ion to go through the whole system and end up in vacuum underneath both layers.

Comparing the sputtering yields of carbon atoms from graphene in both the single layer and double layer systems after irradiation, we see that at low irradiation energies the sputtering yield is higher for single layer than for double layer. After the energy of about 200 eV the trend is reversed and the sputtering from double layer system exceeds the single layer one. The only exception is Pt at 45° for which the energy is somewhat higher, 350 eV. The sputtering yields are shown in Figure 4 as a function of the energy for both ions at different irradiation angles.

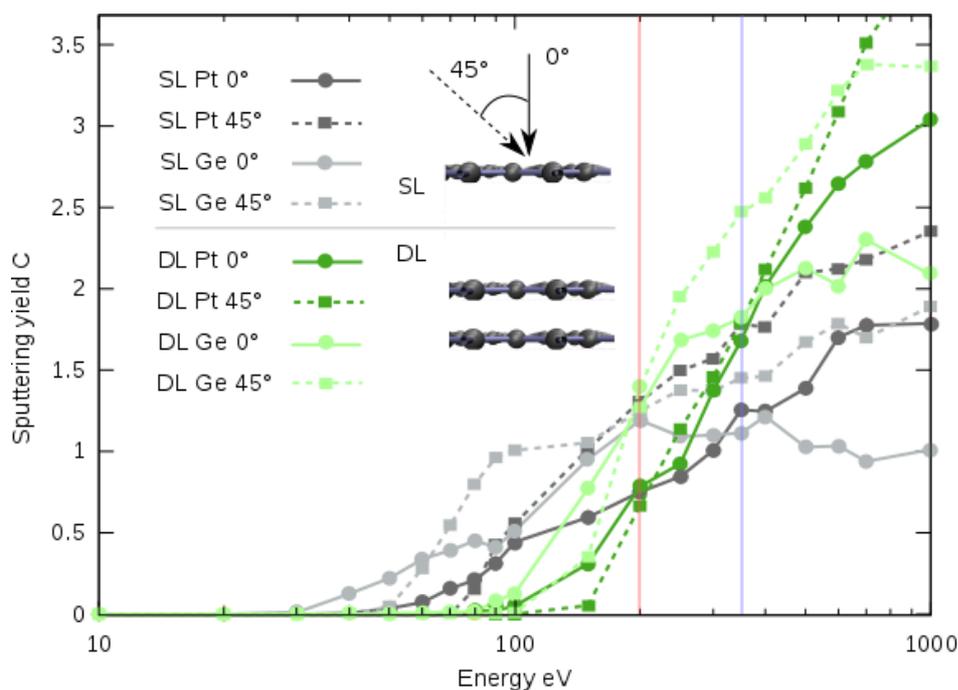


Figure 4. The sputtering yields of carbon atoms from graphene after the impacts of individual Ge and Pt ions to pristine target at different angles and ion energies. The vertical blue and red lines depict the energies, in which the sputtering yield from double layer graphene exceeds that of single layer graphene.

1. O. V. Yazyev, Rep. Prog. In Phys. 73 (2010) 056501
2. M. Giovanni, H. L. Poh, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, F. Šaněk, B. Khezri, R. D. Webster, M. Pumera, Nanoscale 4 (2012) 5002
3. A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, P. Pyykkö, R. M. Nieminen, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 126807
4. J. A. Rodríguez-Manzo, O. Cretu, F. Banhart, ACS Nano 4 (2010) 3422
5. A. W. Robertson, B. Montanari, K. He, J. Kim, C. S. Allen, Y. A. Wu, J. Olivier, J. Neethling, N. Harrison, A. I. Kirkland, Nano Lett. 13 (2013) 1468
6. Y. Y. Wang, R. X. Gao, Z. H. Ni, H. He, S. P. Guo, H. P. Yang, C. X. Cong, T. Yu Nanotech. 23 (2012) 495713
7. E. H. Åhlgren, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Phys. Rev. B. 83 (2011) 115424
8. U. Bangert, W. Pierce, D. M. Kepaptsoglou, Q. Ramasse, R. Zan, M. H. Gass, J. A. V. den Berg, C. B. Boothroyd, J. Amani, H. Hohnäss, Nano Lett. 13 (2013) 4902
9. J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Y. Ma, A. S. Foster, K. Nordlund, R. M. Nieminen, Phys. Rev. B, 71 (2005) 205408
10. C. Herbig, E. H. Åhlgren, T. Michely, Nanotechnology 28 (2017) 055304

# BISMUTH COMPOUND NANOSTRUCTURES BY SWIFT HEAVY ION-TRACK TECHNOLOGY AND THEIR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

M.E. Toimil-Molares<sup>1</sup>, M. Cassinelli<sup>1,2</sup>, K.-O. Voss<sup>1</sup>, C. Trautmann<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Material Research Department, GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research GmbH, Planckstrasse 1, D-64291 Darmstadt, Germany, e-mail: [m.e.toimilmolares@gsi.de](mailto:m.e.toimilmolares@gsi.de);*

<sup>2</sup> *Technische Universität Darmstadt, Material- und Geowissenschaften, Petersenstrasse 23, D-64287 Darmstadt, Germany*

Device based on thermoelectric (TE) materials are able to convert thermal energy into electrical energy by means of the Seebeck effect. Conversely, supplying current through a TE device generates a temperature gradient by means of the Peltier effect. This makes TE devices an attractive potential pollution-free source of energy, as well as suitable for applications in e.g. cooling systems and sensorics. The TE efficiency of a material can be assessed by the dimensionless figure-of-merit  $ZT = [S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_L)]$ , where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  the electrical conductivity,  $\kappa_e$  the charge carrier thermal conductivity,  $\kappa_L$  the lattice thermal conductivity and  $T$  the absolute temperature [1].

In bulk materials,  $S$ ,  $\sigma$  and  $k$  are interdependent, making the increase of  $ZT$  very challenging. However, the situation is different in nanostructured materials. In fact, as the size of the TE material is comparable to the its phonon mean free path, the lattice thermal conductivity ( $\kappa_L$ ) may decrease without affecting  $S^2\sigma$  due to an increase of phonon boundary scattering at the nanowire surface. Moreover, when the size of the nanostructure is comparable to the electron Fermi wavelength, the charge carriers are confined, and theoretical studies have predicted improved TE performance in low-dimensional material, such as nanowires and quantum wells [2,3].

Bulk bismuth is known as a good TE material, presenting a low thermal conductivity ( $\kappa_L$ ) and high carrier mobility. Its  $ZT$  achieves the maximum value  $\sim 0.2$  at temperature around 70 K, making the material suitable for low temperature applications. However, bismuth compound revealed superior thermoelectric properties compared to the single element. In particular, the  $ZT$  of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  bulk alloys is known to achieve a maximum of  $\sim 0.5$  for Sb concentrations between  $x = 0.05$  and  $0.20$  at temperatures around 70 K. Moreover, semi-classical calculations performed on  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires, based on the Boltzmann transport equation, predicted a further enhancement of  $ZT$  compared to the bulk systems when decreasing the wire diameter and adjusting the electrical conductivity by doping. For example, a value of  $ZT$  around 2.5 was predicted for 40 nm nanowire diameter and 13% Sb concentrations [4].

Despite these promising theoretical predictions, comprehensive and systematic measurements on TE properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloy nanowires as function of wire diameter and orientation are scarce. The difficulties include the synthesis of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloy nanowires of the desired diameter, composition, and structure and the task to contact single nanowires to measure the value of  $S$ ,  $\sigma$  and  $\kappa$  without affecting their chemical and mechanical properties. Several groups developed specific chips to perform TE measurements of individual nanowires, but contacting and characterizing thin nanowires remains a challenge. However, Seebeck measurements can be performed on matrix-embedded parallel oriented nanowire arrays, since the value is independent of the number of wires, making the measurement as informative as on a single nanowire [5].

In this work, we present the structural and compositional characterization of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires electrodeposited in etched ion-track membranes and the subsequent experimental determination of the Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires arrays with controlled diameter between  $\sim 750$  and  $\sim 40$  nm within the temperature range from 300 to 30 K [6].

Etched ion-track templates were fabricated by heavy ion irradiation and subsequent chemical etching. Irradiation of 30  $\mu\text{m}$  thick polycarbonate foils with  $\sim 2$  GeV Au ions was done at the UNILAC linear accelerator of the GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research (Darmstadt, Germany) [7]. Subsequent chemical etching in a 6 mol/L NaOH solution at 50°C dissolves selectively each ion track and enlarges it to form a cylindrical nanochannel [8]. The diameter of the channels was adjusted between  $\sim 40$  and  $\sim 750$  nm by varying the etching time. The electrodeposition of bismuth and antimony into the nanochannels was carried out using an electrolyte based on hydrochloric acid and different concentrations of Bi(III)- and Sb(III)-chloride.

The thermoelectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires are known to be strongly dependent on both nanowires composition and crystallographic orientation. Therefore, a detailed characterization of the wires was required to better understand the subsequent thermoelectric measurements.

The crystallographic orientation of the nanowires arrays embedded in the polycarbonate template was investigated by X-ray diffraction (XRD). In our previous publication, we reported the X-ray diffractograms measured on  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  arrays with different concentration of Bi(III)- and Sb(III)-chloride in the electrolyte as well as different wire diameters. This series of measurements revealed the weak dependence of the crystallographic orientation on the wire diameter. Moreover, the composition  $x$  of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires was investigated by both XRD measurements on nanowire arrays and energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDX) on

single nanowire. In figure 1, we report the composition analysis of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires with a nominal composition of 15% of Sb decreasing the wire diameter from  $\sim 130$  nm to  $\sim 18$  nm. For both methods, the data indicate a slightly increase of the Sb concentration ( $x(\text{Sb})$ ) in thinner wires, but in good agreement with the concentration of Sb(III)-chloride used for the deposition. These results show that the electrochemical deposition of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires in the pores of polycarbonate membrane yields to an excellent control over composition and crystallographic orientation of wire as decreasing the wire diameter, making  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires an optimal model system to investigate the thermoelectric properties of the nanomaterials [9].

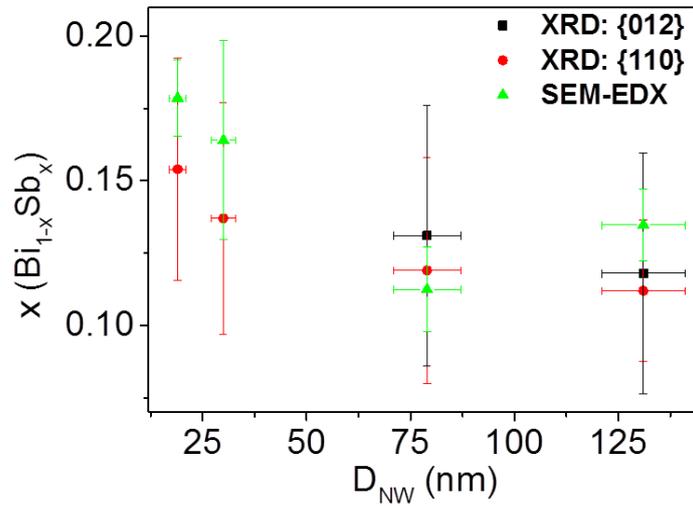


Figure 1: Sb content ( $x(\text{Sb})$ ) of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires as a function of nanowire diameter ( $D_{NW}$ ) obtained from XRD and SEM-EDX analysis.

In fact,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires arrays were subsequently inserted in a setup that was specifically developed for the measurements of the Seebeck coefficient and electrical resistance of the arrays. In figure 2, we report the measurements of the Seebeck coefficient on Bi,  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  and Sb nanowire arrays at room temperature as a function of the wire diameter in the range between  $\sim 750$  nm and  $\sim 40$  nm. Three different regimes can be distinguished: (Zone 1) for wire diameters above  $\sim 130$  nm the Seebeck coefficient is similar to the values for bulk materials (red area). (Zone 2) when decreasing the wire diameter from  $\sim 130$  nm to  $\sim 60$  nm, the Seebeck coefficient of the nanowire arrays decreases monotonically (green area). (Zone 3) For nanowire with diameter smaller than  $\sim 60$  nm, the absolute value of the Seebeck coefficient increases as decreasing the wire diameter (blue area). Due to the weak dependence of both composition and crystallographic orientation of the wire as a function of the diameter, we were able to understand better the results of the thermoelectric measurements and attribute

the monotonic decreasing behavior in the (Zone 2) to the complementary contribution of both bulk and surface states to the total Seebeck coefficient of the wire through the development of a two-channel theoretical model [10].

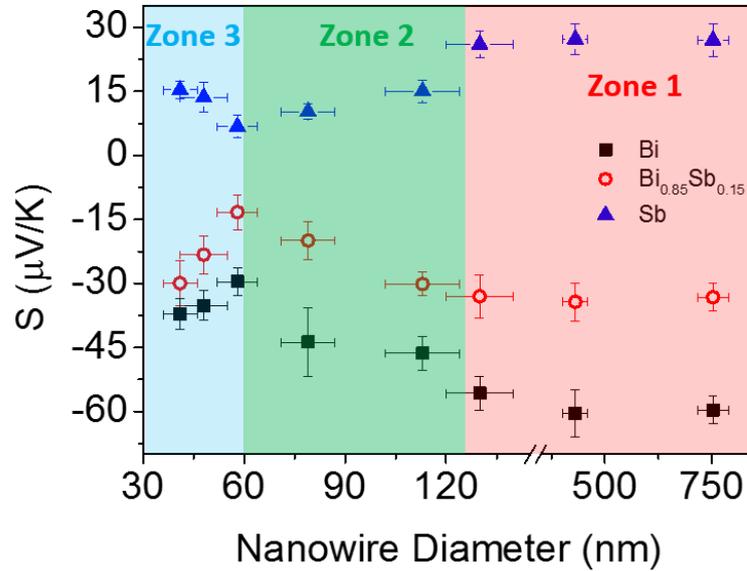


Figure 2: Seebeck coefficients of Bi (black squares), Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub> (red circle) and Sb (blue triangles) nanowire arrays at 300 K as a function of wire diameter.

In general, these measurements demonstrate that the Seebeck coefficient of thermoelectric nanowires depends on their size, as expected if modifications of the electronic structure of both surface and bulk states of the materials occur. This may lead to a probably further increase of the ZT in thinner nanowires, making them suitable and promising for thermoelectric applications.

1. D.M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, New York, USA: Taylor and Francis 2006.
2. L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 47 (1993) 16631.
3. L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 47 (1993) 12727.
4. S. Tang and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 045424.
5. S. Tang and M.S. Dresselhaus, *J. Mater. Chem. C*, 2 (2014) 4710.
6. M. Cassinelli, PhD Thesis, Technische Universität Darmstadt: 2016. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5544/>
7. C. Trautmann, *Particle Acceleration and Detection*, Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag 2010.
8. M.E. Toimil-Molares, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3 (2012) 860.
9. M. Cassinelli, S. Müller, Z. Aabdin, N. Peranio, O. Eibl, C. Trautmann, M.E. Toimil-Molares, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 365 (2015) 668.
10. M. Cassinelli, S. Müller, K.-O. Voss, C. Trautmann, F. Völklein, J. Gooth, K. Nielsch, M.E. Toimil-Molares, *Nanoscale*, 9 (2017) 3169.

# INTERACTION OF HIGHLY CHARGED IONS WITH SINGLE LAYER GRAPHENE

J. Schwestka<sup>1</sup>, E. Gruber<sup>1</sup>, R. A. Wilhelm<sup>2</sup>, V. Smejkal<sup>1</sup>, D. Melinc<sup>1</sup>, L. Leonhartsberger<sup>1</sup>,  
R. Kozubek<sup>3</sup>, A. Hierzenberger<sup>3</sup>, M. Schleberger<sup>3</sup>, S. Facsko<sup>2</sup> and F. Aumayr<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *TU Wien, Institute of Applied Physics, 1040 Vienna, Austria,  
e-mail: schwestka@iap.tuwien.ac.at;*

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

<sup>3</sup> *Universität Duisburg-Essen, Faculty of Physics and CENIDE,  
47048 Duisburg, Germany*

Charge exchange, energy loss and electron emission measurements for slow highly charged Xe<sup>q+</sup> ( $q \leq 35$ ) ions after transmission through a freestanding single layer of graphene are recorded. We measure charge equilibration times of only a few femtoseconds [1], which implies an extremely fast response of freestanding graphene to the strong, localized external field formed by a highly charged ion.

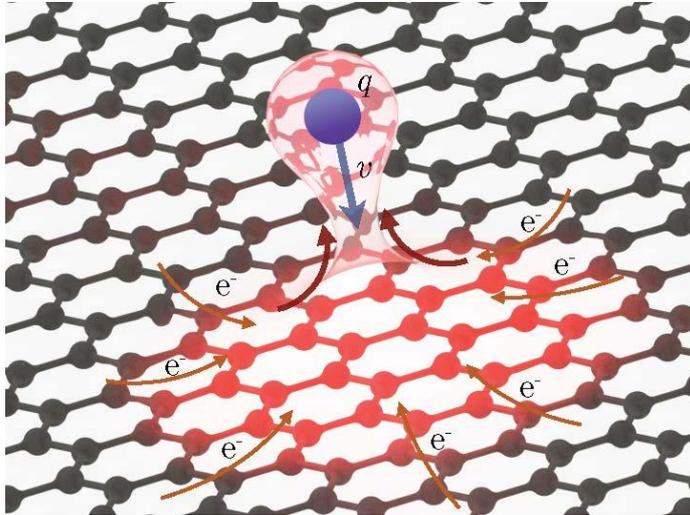
## 1. Introduction

With its unique properties, graphene has been considered as an outstanding candidate for many future electronic applications. Its extraordinary high carrier mobility as well as the linear dispersion around the Dirac point lead to an extremely fast response of its conduction electrons to external perturbations. This makes graphene a promising material for application in fast electronic devices [2] as well as in optics [3], where ultra-short timescales ( $< \text{ps}$ ) are required. To probe material properties on these time scales, ions in high charge states with velocities below typical electron orbital velocities present an ideal tool.

An ion charge state of  $q_{\text{in}} = 35$  results in a local electric field strength of  $1.8 \times 10^{11} \text{ V/m}$  at a distance of  $5 \text{ \AA}$  from the surface. Local field strengths as large as this would conventionally require laser power densities above  $10^{17} \text{ W/cm}^2$ .

Previous studies on highly charged ion (HCI) transmission through 1 nm thick carbon membranes have already shown an unexpected large charge capture within 5 – 30 femtoseconds [4 and refs. therein]. Taking the final step, we now investigated the interaction of HCIs with a single layer of graphene (SLG), the ultimately thin carbon target. Measuring the exit charge state and energy of the transmitted projectiles indicates that the strong electric field of a HCI is able to tear dozens of electrons away from the SLG within a matter of femtoseconds. However, because graphene is able to sustain very high electric currents, the

positive charge can be rapidly neutralized, leaving the freestanding single layer graphene sheet intact [1].

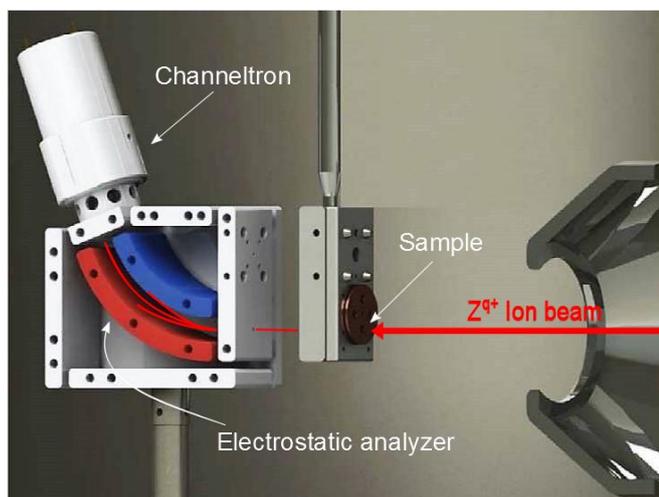


**Fig. 1:** Schematic of the interaction process between a freestanding single layer of graphene and an approaching highly charged ion. The strong electric field of the HCI is capable of extracting a large number of electrons from the SLG within a few femtoseconds.

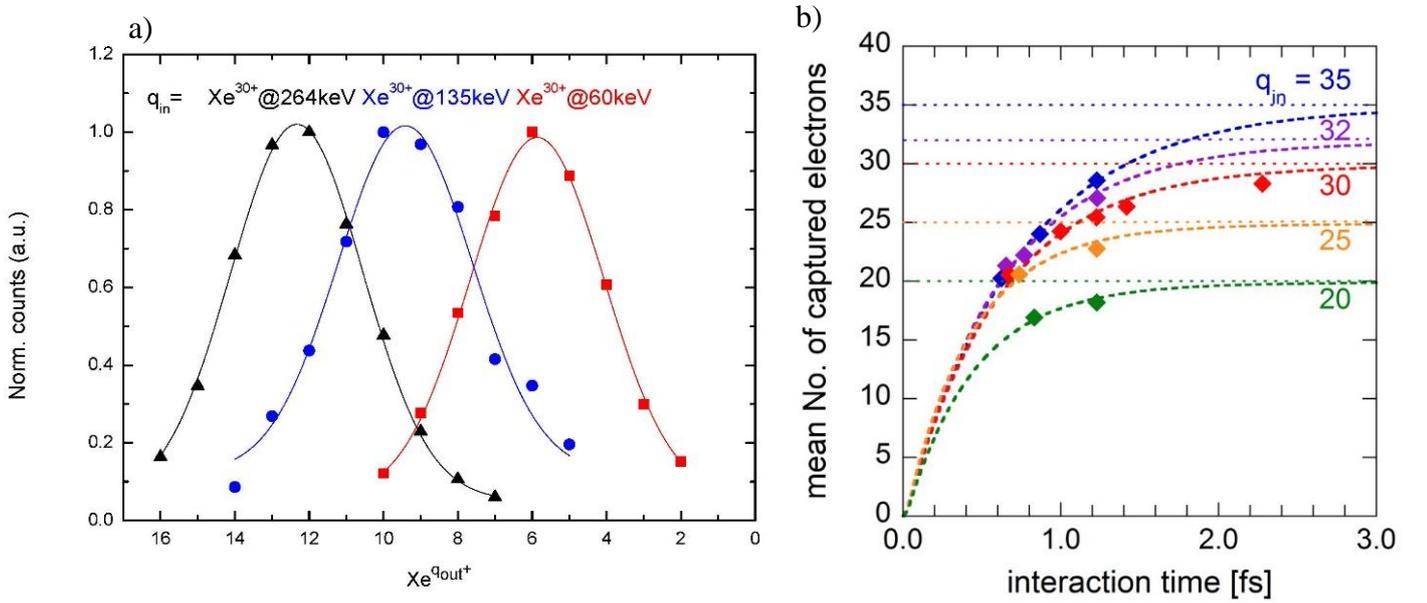
## 2. Exit Charge State Analysis

Highly charged Xenon ions with initial ion charge states of  $10 \leq q \leq 35$  and velocities below 0.5 nm/fs are produced in a room-temperature electron beam ion trap (EBIT) at the Ion Beam Center (IBC) of the Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf. Under normal incidence, the HCI are transmitted through the SLG target and recorded by a channeltron after passing an electrostatic analyzer. By varying the applied voltage at the analyzer, different ion exit charge states can be distinguished and their energy loss can be measured. By the exit charge state distribution we obtain the number of captured electrons for each ion. Figure 2 shows a sketch of the setup.

**Fig. 2:** Sketch of the experimental setup used for ion transmission and energy loss studies at the IBC in Dresden.



Charge equilibration times are derived from the measured mean exit charge states and ion velocities for different incident charge states. Figure 3a presents the obtained exit charge state distributions after transmission of  $\text{Xe}^{q+}$  ions through the SLG target at different kinetic energies. In Figure 3b the mean number of captured and stabilized electrons is shown, which is derived from the mean exit charge state for ions with different incident charge states.



**Fig. 3:** (a) Exit charge state  $q_{\text{out}}$  distributions after transmission of  $\text{Xe}^{30+}$  ions at kinetic energies of 60 keV, 135 keV and 264 keV (red, blue and black, respectively) through a single layer of graphene. Red and blue data were recorded with the setup in Dresden and therefore the exit charge states  $q_{\text{out}}$  are calculated from the spectrometer voltage of the electrostatic analyzer. The transmission spectrum of  $\text{Xe}^{30+}$  @ 264 keV (black) was obtained by a new setup in Vienna discussed below.

(b) Number of captured and stabilized electrons ( $q_{\text{in}} - \bar{q}_{\text{out}}$ ) as a function of the interaction time for different incident charge states ( $q_{\text{in}} = 20-35$ ). Neutralization time constants of a few femtoseconds can be extracted. For details see ref. [1].

Our studies show that a large number of electrons are extracted from a very small area, which implies a high local current density. We assume a multi-electron process and estimate the relevant time scales for charge transfer along the graphene layer [1]. For example, while passing through the graphene membrane, the HCI with initial charge state  $q_{\text{in}} = 30$  captures approximately twenty-five electrons on a time scale of a few fs. Based on the experimental

data, a lower bound for the current densities reached locally within a  $\text{nm}^2$  area is at least  $10^{12}$   $\text{A}/\text{cm}^2$ . This value exceeds the breakdown current densities reported so far by three orders of magnitude [5,6]. The exceptional electronic properties of graphene allow for an ultrafast resupply of charge and dissipation of the impact energy to prevent Coulomb explosion in the electron depleted region, which would tear holes in the order of 10 nm into the SLG. No rupture could be detected in contrast to the observations on ion irradiated carbon nanomenbranes, where the failure to sufficiently resupply the lost charge results in large structural modifications [7]. Additionally, in the case of graphene the observed large energy loss of the ion in the order of a few keV could be successfully explained by a transiently formed charge patch and its repulsion of the partially dressed ion [1].

### 3. New Experimental Setup

For further studies a new experimental setup was recently built at the TU Wien. Here in a room-temperature electron beam ion source (Dreebit EBIS-A) Xenon ions ( $1 \leq q \leq 46$ ) at higher kinetic energies (up to  $9 \times q$  keV) are produced. Instead of using an electrostatic analyzer the projectiles' energy loss within the SLG target is determined by time-of-flight (TOF) measurements. The  $\text{Xe}^{q+}$  ion beam is pulsed by an electrostatic beam chopper, which gives the start signal for the TOF measurement. The transmitted ions are recorded by a position sensitive multichannel plate (MCP) detector (Roentdek delay-line), ensuring a proper stop signal. Applying voltage to a pair of parallel plates located in front of the MCP provides charge state selective ion detection. Additionally, the angular distribution of transmitted ions can be measured up to  $8^\circ$  with a resolution of about  $0.05^\circ$ , which provides another outstanding feature of the new setup.

One missing link in the fundamental understanding of the interaction processes taking place during the transmission of slow HCI through freestanding SLG represents the number of emitted electrons from the target surface. Therefore, a mounted surface barrier detector enables the measurements of electron emission statistics from the interaction processes [8].

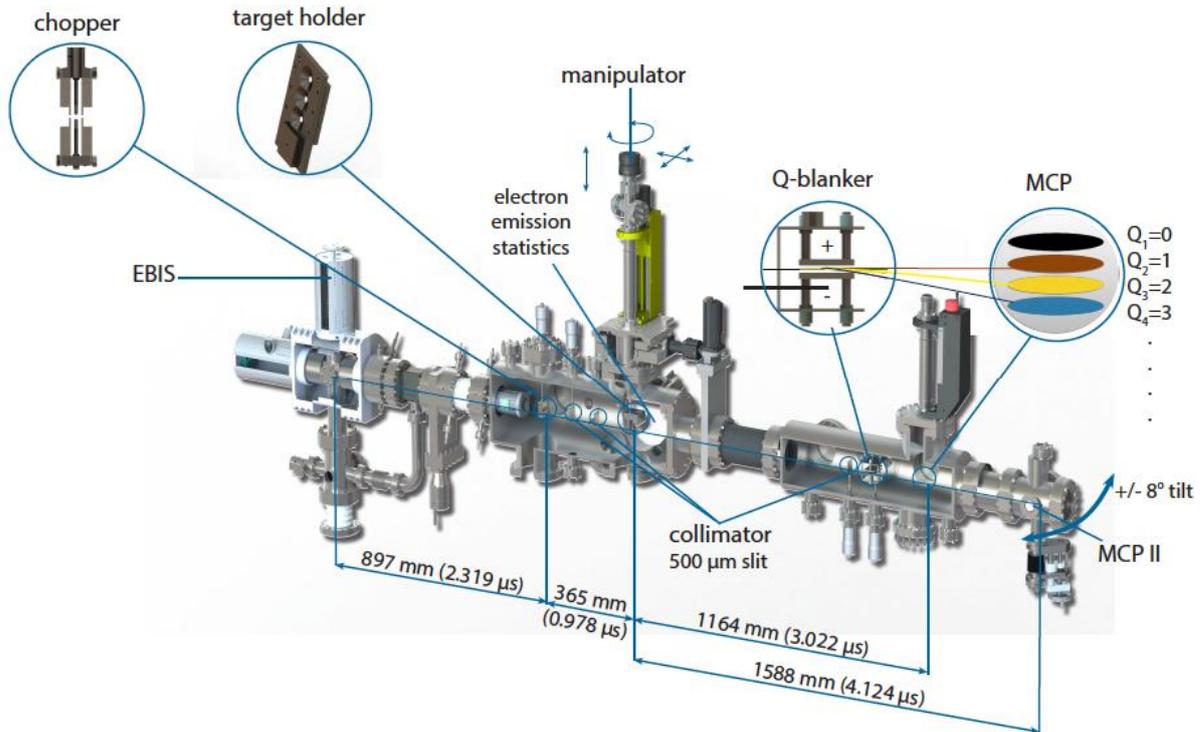


Fig. 4: Experimental setup of the new facility in Vienna. The TOF spectrum gives access to the energy loss of the projectile in the SLG target while from the signal at a position sensitive MCP the exit charge state distribution can be determined. The time-of-flight for Xe ions at a kinetic energy of 100 keV through the different parts of the experimental chamber is specified.

1. E. Gruber, R. A. Wilhelm, R. Pétuya et al., *Nature Comm.* **7**, 13948 (2016)
2. E. S. Reich, *Nature* **497**, 422-423 (2013)
3. K. -J. Tielrooij, L. Piatkowski, M. Massicotte, A. Woessner, Q. Ma, Y. Lee, K. S. Myhro, C. N. Lau, P. Jarillo-Herrero, N. F. van Hulst and F. H. L. Koppens, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 437-443 (2015)
4. R. A. Wilhelm, E. Gruber, R. Ritter, R. Heller, S. Facsko and F. Aumayr, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 153201 (2014)
5. K. -J. Lee, A. P. Chandrakasan, J. Kong, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 557-559 (2011)
6. R. Murali, Y. Yang, K. Brenner, T. Beck, and J. D. Meindl, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 243114 (2009)
7. R. A. Wilhelm, E. Gruber, R. Ritter, R. Heller, A. Beyer, A. Turchanin, N. Klingner, R. Hübner, M. Stöger-Pollach, H. Vieker, *2D Mater.* **2**, 035009 (2015)
8. G. Lakits, F. Aumayr, H. Winter, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3151 (1989)

# Surface modifications by ion-induced electronic excitations

P. Ernst, M. Herder, F. Meinerzhagen, A. Wucher, and M. Schleberger\*

*Fakultät für Physik and CENIDE, Universität Duisburg-Essen, 47057 Duisburg, Germany*

Ion beams represent an established tool for material and in particular surface modifications as they are easy to use and to control. Despite their widespread use for technological and scientific purposes there are still many open questions with respect to the underlying mechanisms. This is even more true if ions in a wide range of kinetic energy are considered. While for singly charged ions with kinetic energies of up to a few keV the dominant processes are nuclear collisions, this no longer holds if the kinetic energy is in the range of MeV or GeV (swift heavy ions, SHI) or if the ion is no longer singly charged. In the former case, the scattering cross section for nuclear collisions nearly vanishes and the main energy loss mechanism, usually called electronic stopping, is via excitation of the electronic system or even ionization of the target atoms. Energy deposition via exciting electrons can be achieved also with slow (keV) ions, if they are multiply charged. The sum of the ionization energy necessary to remove the electrons from the atom is stored in the projectile as potential energy which is released upon approach and impact on the surface by the extraction of electrons from the target and multiple charge exchange processes [1] involving Auger electrons as well as a significant number of low-energy electrons.

Interestingly, electronic stopping of an SHI as well as the deposition of potential energy by a highly charged ion (HCI), both result in surface nano-structures which appear to have a very similar morphology [2]. This is by no means self-evident because a) the physical processes both involve electrons but differ significantly in detail and b) SHI induced modifications manifest themselves as extended tracks reaching deep into the bulk, and only a very minor part is detected by surface sensitive techniques such as atomic force microscopy (AFM), for example. In contrast, HCI deposit their energy in a very shallow region very close to the surface, i.e. the major part of the modified area is probed by a surface-sensitive technique. Therefore, the question arises whether the morphological similarity represents a suitable indicator for similar physical processes triggered by the different ion types or not.

---

\* corresponding author: marika.schleberger@uni-due.de

Apart from the scientific point of view this is also an important question from a technological point of view, because it still poses a major problem to simulate these modification processes on an atomic scale (see e.g. [3, 4]). This again prevents the efficient selection of experimental parameters for intriguing concepts such as novel membrane types [5].

In order to address this problem one can try to gain access to other material properties than just morphology. Hitherto there have been very few attempts to analyse the nanohillocks in detail mainly due to experimental difficulties. Notable exceptions are e.g. the paper on HCl irradiated KBr by Heller et al. [6] or the work of Roll et al. on SHI irradiated CaF<sub>2</sub> [7]. Unfortunately, in both cases there is no comparable data for respective other ion type so that no conclusions with respect to our problem can be drawn at this point.

In this paper we present a different approach. We suggest to use time-of-flight mass spectrometry of the sputtered particles (SIMS/SNMS, ideally in combination with AFM [8] and preferably other techniques such as x-ray photoelectron spectroscopy) to obtain complementary data. To this end we have set up two spectrometers, one mounted at the M-branch of the GSI (Darmstadt, Germany) [9] and the other at the HICS-beamline at the UDE (Duisburg, Germany). While the former allows SIMS/SNMS with MeV and GeV ion beams, the latter allows SIMS/SNMS spectra with HCl beams.

Our sample system of choice is single crystalline SrTiO<sub>3</sub>. This dielectric perovskite has shown a range of very interesting properties some of which have been obtained by ion irradiation: A strong blue luminescence at room temperature has been observed after keV ion bombardment [1], on top of vacuum cleaved SrTiO<sub>3</sub> crystals a highly metallic two dimensional electron gas is formed, and this is true even for the non-doped insulating material [1]. Furthermore, the material is well known as literature data on ion induced morphological changes on the surface is abundant. Another advantage of this system is that high quality samples may be easily obtained. The preparation is relatively simple (ultra-sonification and cleaning in acetone to remove residues from the polishing process) and by more sophisticated preparation procedures a variation of material properties can be achieved. For example, heating in an oxygen deficient atmosphere leads to a significant number of oxygen vacancies which renders the sample sufficiently conductive for scanning tunnelling microscopy.

A typical AFM image of the SrTiO<sub>3</sub>(111) surface (see Fig. 1) shows irregular formed terraces with a roughness often less than 1 nm root mean square (rms) and separated from each other by monoatomic steps. Mild heating at a few 100 K gives rise to a restructuring

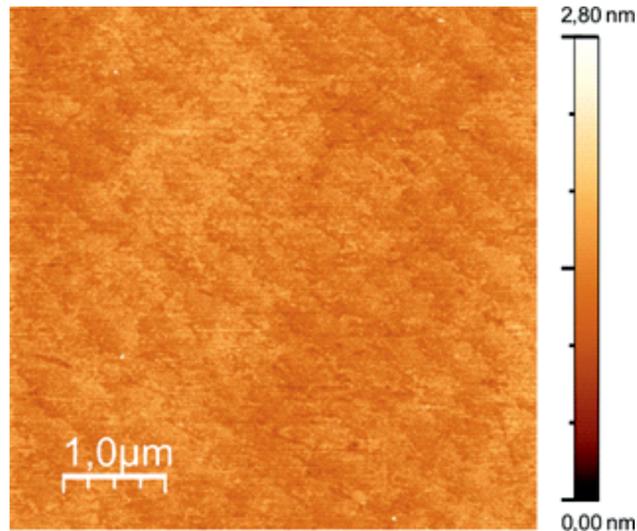


Figure 1: Atomic force image taken from a SrTiO<sub>3</sub> surface as prepared.

of the surface yielding straight step edges and an extremely uniform surface, with a rms of 0.2 nm. Most irradiation studies in the electronic stopping regime have been conducted without this heating step as the characteristic ion induced hillocks are detected easily enough. To our knowledge there is no study on the position of the hillocks with respect to different terrace types nor on the chemical composition of those hillocks created by HCl irradiation.

In a first mass spectrometry experiment with SHI we found a significant difference in the emission probability of atoms/clusters containing Sr<sup>+</sup> (high probability) and those containing Ti<sup>+</sup> (no emission), a finding which was not observed with keV ions (see Fig. 2, left). This is a clear indication that the stoichiometry of the surface changes due to ion induced electronic excitations. This hypothesis is further corroborated by an experiment that was conducted with slow highly charged ions. Shown in the right part of Fig. 2 are various mass spectra taken from a SrTiO<sub>3</sub> crystal irradiated with keV ions (lower panel) and with HCl of two different charge states (upper panels). We find, here again, clear indications for surface modifications due to electronic excitation as we see a strong signal from both Sr<sup>+</sup> and Ti<sup>+</sup> in the case of Xe<sup>26+</sup> which increases for the larger clusters if we use ions with a higher charge state, i.e. Xe<sup>36+</sup>. Also, for HCl irradiation, Ti<sup>+</sup> is obviously emitted, pointing towards a difference between SHI and HCl irradiation.

By this approach we aim to gain sufficient systematic data for both, SHI and HCl irradiated samples in order to quantify the induced morphological and chemical changes, as a function of depth and ion fluence (i.e., density of ion impacts), and to identify the corre-

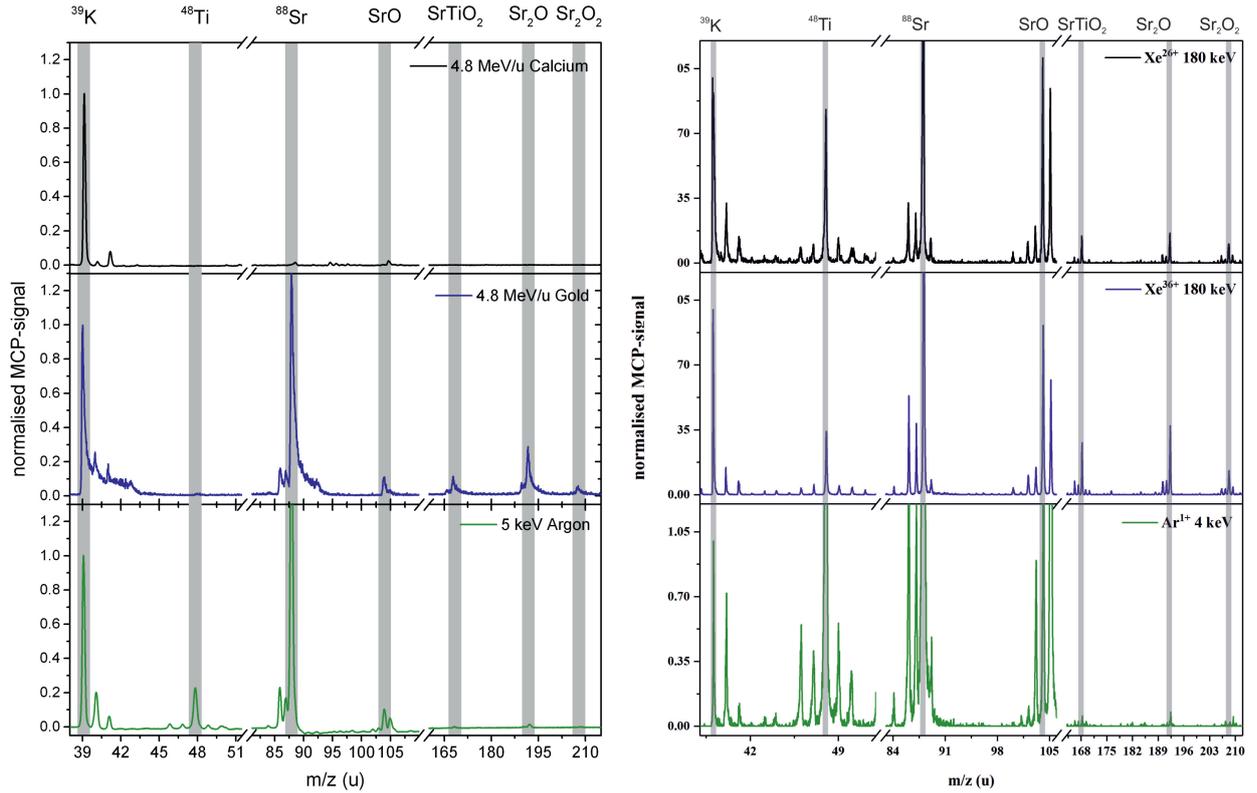


Figure 2: Left: Comparison of mass spectra obtained from  $\text{SrTiO}_3$  during irradiation with SHI below the threshold (upper panel), above the threshold (middle panel) and with 5 keV  $\text{Ar}^{1+}$  ions (lower panel). Right: Comparison of mass spectra obtained from  $\text{SrTiO}_3$  during irradiation with 4 keV  $\text{Ar}^{1+}$  ions (lower panel) and with HCI, i.e.  $\text{Xe}^{36+}$  and  $\text{Xe}^{26+}$  (with the same kinetic energy of 180 keV), middle and upper panel, respectively.

sponding changes of physical properties. By analysing this data we expect to further our understanding of ion-surface interaction in the electronic stopping regime. In particular, we will be able to rigorously test the hypothesis that at the very surface SHI and HCI yield identical morphological changes – provided the net energy deposition is comparable.

### Acknowledgement

We acknowledge financial support from the BMBF (*Verbundprojekt 05K2013*). Technical support by the GSI team (D. Severin and M. Bender) is gratefully acknowledged.

## References

---

- [1] E. Gruber et al. Ultrafast electronic response of graphene to a strong and localized electric field. *Nature Communications*, 7:13948, 2016.
- [2] F. Aumayr, S. Facsko, A.S. El-Said, C. Trautmann, and M. Schleberger. Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 23:393001, 2011.
- [3] G. Wachter, K. Tökesib, G. Betz, C. Lemell, and J. Burgdörfer. Modelling surface restructuring by slow highly charged ions. *Nucl. Instr. Methods B*, 317:149, 2013.
- [4] H. Vazquez Muinos et al. Creating nanoporous graphene with swift heavy ions. *Carbon*, 114:5011, 2017.
- [5] R. Ritter et al. Fabrication of nanopores in 1 nm thick carbon nanomembranes with slow highly charged ions. *Appl. Phys. Lett.*, 102:063112, 2013.
- [6] R. Heller, S. Facsko, R. A. Wilhelm, and W. Möller. Defect mediated desorption of the KBr(001) surface induced by single highly charged ion impact. *Phys. Rev. Lett.*, 101:096102, 2008.
- [7] T. Roll, M. Meier, S. Akçöltekin, M. Klusmann, H. Lebius, and M. Schleberger. Conductive nanodots on the surface of irradiated CaF<sub>2</sub>. *phys. stat. sol. (RRL)*, 2:209, 2008.
- [8] F. Meinerzhagen, L. Breuer, H. Bukowska, M. Bender, D. Severin, M. Herder, H. Lebius, M. Schleberger, and A. Wucher. A new setup for the investigation of swift heavy ion induced particle emission and surface modifications. *Rev. Sci. Instr.*, 87(5):013903, 2011.
- [9] L. Breuer, F. Meinerzhagen, M. Bender, D. Severin, and A. Wucher. Time-of-flight secondary neutral and ion mass spectrometry using swift heavy ions. *Nucl. Instr. Methods B*, 365:482, 2015.
- [10] Daisuke Kan et al. Blue-light emission at room temperature from Ar<sup>+</sup>-irradiated SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials*, 4:816, 2005.
- [11] A.F. Santander-Syro et al. Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO<sub>3</sub>. *Nature*, 469:189, 2011.

## STABILITY OF SOLID FILMS UNDER ION IRRADIATION

L. Repetto, R. Lo Savio, G. Firpo, E. Angeli,  
P. Guida, D. Pezzuoli, D. Repetto and U. Valbusa

*Department of Physics, Università di Genova, Genova, Italy*  
*e-mail: luca.repetto@unige.it*

Understanding the conditions that determine the stability of a liquid film on a particular substrate is a topic that can be extremely relevant in many and different fields of science and technology [1]. Establishing the conditions for a decorative or a protective coating to remain continuous on a surface [2] or the causes triggering the dewetting of the lachrymal film from the cornea [3] are the typical examples that indicate how widespread the interest on these phenomena is. Further relevance to the topic comes with the application, e.g. to micro and nanofabrication, of the patterns into which the film develops in case of instability, and the observation of an analogous phenomenology for solid films. In this case, after deposition the film can result in frozen metastable or unstable states, relaxing to more favorable energetic configurations via surface diffusion or atom mobility allowed by the action of an external agent like laser or ion irradiation [4].

It has already been shown that the phenomenology of the instabilities of supported metal films under ion irradiation can be explained through the same concepts and the same models used for liquids [5]. Here we want to discuss the conditions that allow predicting the instabilities and the strategies for their modification.

According to our model, a solid homogeneous film on a substrate undergoes the actions of surface tension and of dispersion forces: the first one acts to smooth any topographic deviation from flatness of the *vacuum-film* (VF) interface  $u(x, y)$ . Dispersion forces can create attraction or repulsion between the VF interface  $u(x, y)$  and the *film-substrate* (FS) interface  $v(x, y)$  with a strength described by the potential  $\Phi(h(x, y))$ , where  $h(x, y) = u(x, y) - v(x, y)$  is the local distance between the interfaces. In general, after deposition the configuration  $u(x, y)$  does not occupy an extremal point of the free energy [5]

$$F[u, v] = \int_{covered} \left[ -\mathcal{S} + \frac{1}{2} \gamma (\nabla u)^2 + \Phi(u - v) \right] dS \quad (1)$$

where the surface integration is performed in the regions where the film covers the substrate,  $\gamma$  is the film surface tension, and the spreading parameter  $\mathcal{S} = \gamma_{VS} - (\gamma + \gamma_{FS})$  depends on  $\gamma$ , and on the surface energies for the respective interface [6].

In general, any relaxation to new configurations of  $u$  producing a lower  $F$  is prevented or slowed down by the atomic bounds of the solid state. When the film is irradiated, a transition to the molten state can occur during the thermal spikes produced in the collisions. The film is then able to relax, and, for a potential  $\Phi$  with specific properties, it shows instabilities that can break the continuity of the film much earlier than it would occur because of the only sputtering. These instabilities have been recognized for many different materials, ion species, and energies [7-9]. The most typical of them is the spinodal one occurring for film thicknesses  $h$  such as  $\Phi''(h) < 0$  [10]. In this case, specific Fourier components in the substrate roughness are amplified to produce patterns with a characteristic length as shown in Fig. 1. The characteristic wavelength  $\lambda$  can be estimated theoretically as  $\lambda = (16\pi^3 \gamma/A)^{1/2} h^2$  by performing a linear stability analysis of Eq. (1).

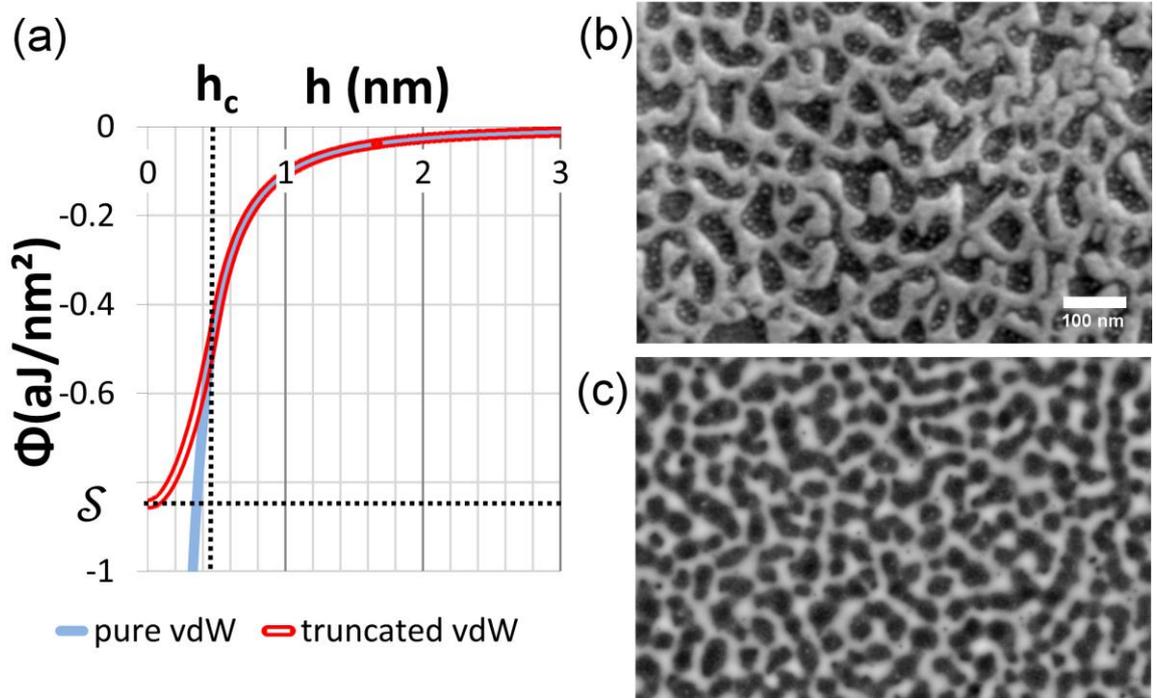


Figure 1: (a) attraction potential between the VF and FS interfaces as estimated and used in [7] for Cr films on Si  $\Phi(h)$  is always concave. (b) SEM image of a typical dewetting pattern of an initially continuous Cr film on Si under 30 keV Ga ion irradiation (c) Simulated pattern for the experimental conditions of (b) according to the procedure described in [5]

As the shape of the potential establishes the conditions for the instability to occur, we have considered the possibility to introduce modifications by adding an underlayer to the solid film, as already demonstrated for a liquid polystyrene film in [10]. The potential usually considered for a bilayer is of the van der Waals type between two surfaces, i.e.  $\Phi(h) = A/(12\pi h^2)$ , until a certain cut-off  $h_c$ . For  $h < h_c$  model potentials should account for a smooth connection to the requirement  $\Phi(0) = \delta$  [6], e.g. by a polynomial as described in [5].  $A$  is the Hamaker constant for the layered system *vacuum-film-substrate* (VFS), that according to [11] can be estimated as

$$A_{VFS} = (\sqrt{A_V} - \sqrt{A_F}) (\sqrt{A_F} - \sqrt{A_S}) \quad (2)$$

For this kind of potential, the stability of the system against dewetting is independent from the film thickness, and is decided by the sign of  $A_{VFS}$ , that for metal films on non-metal substrates, like Cr on Si or Au on Si, is typically negative, making the system unstable. If one or more interlayer are interposed between the film and the substrate, the integration of the Lennard-Jones term with  $n=6$  [11] between particles must keep into account of the new subdomains producing a more complex function that for the system *Cr-Au-SiO<sub>2</sub>-Si* that we will consider is

$$\Phi(h) = \frac{A_{VCrAu}}{h^2} - \frac{A_{VCrSiO_2} - A_{VCrSi}}{(d_1 + d_2 + h)^2} + \frac{A_{VCrAu} - A_{VCrSiO_2}}{(d_1 + h)^2} \quad (3)$$

In this case, even with very thin interlayers, it becomes possible to change a system from unstable to stable.

We have prepared two different substrates by depositing a 4.0 nm and a 1.3 nm Au film by DC magnetron sputtering on monocrystalline (100) Si wafers covered by their native oxide layer. The oxide layer was measured 2 nm thick by variable angle ellipsometry. The Au thicknesses were estimated by a linear interpolation of a *thickness vs. deposition* time calibration curve obtained for thicker films analyzed by focused ion beam (FIB) cross sections and they correspond to nominal thicknesses because the real local thickness depends on the coverage that for very thin films is not 100%. On these substrates a 2.5 nm Cr film was deposited with the same procedure in order to study its stability against dewetting during 30 keV Ga irradiation in a FIB-SEM system, where the surface morphology evolution was followed in real time by scanning electron microscopy. In [7] it has been shown that an analogous system without Au interlayer shows spinodal like dewetting for fluences lower than  $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

In Fig. 2 the evolution of the two samples during the irradiation is reported through the SEM images of their surfaces for several fluences together with the respective EDX spectra. By following the three different secondary electron contrasts, brighter for the Au covered parts, with intermediate brightness for the Cr and darker for the SiO<sub>2</sub>/Si substrate, it is possible to observe that the Cr film stays atop the Au for fluences well higher than  $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. The 4.0 nm Au interlayer (left column) appears clearly at  $1.1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> when sputtering has already removed a not negligible Cr thickness (as confirmed by the EDX signals). At  $4.0 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> just a few Au spots are visible, well localized close to the cracks in the Au film where the Cr is reasonably thinner, and above all the stabilizing effect of the Au is less effective.

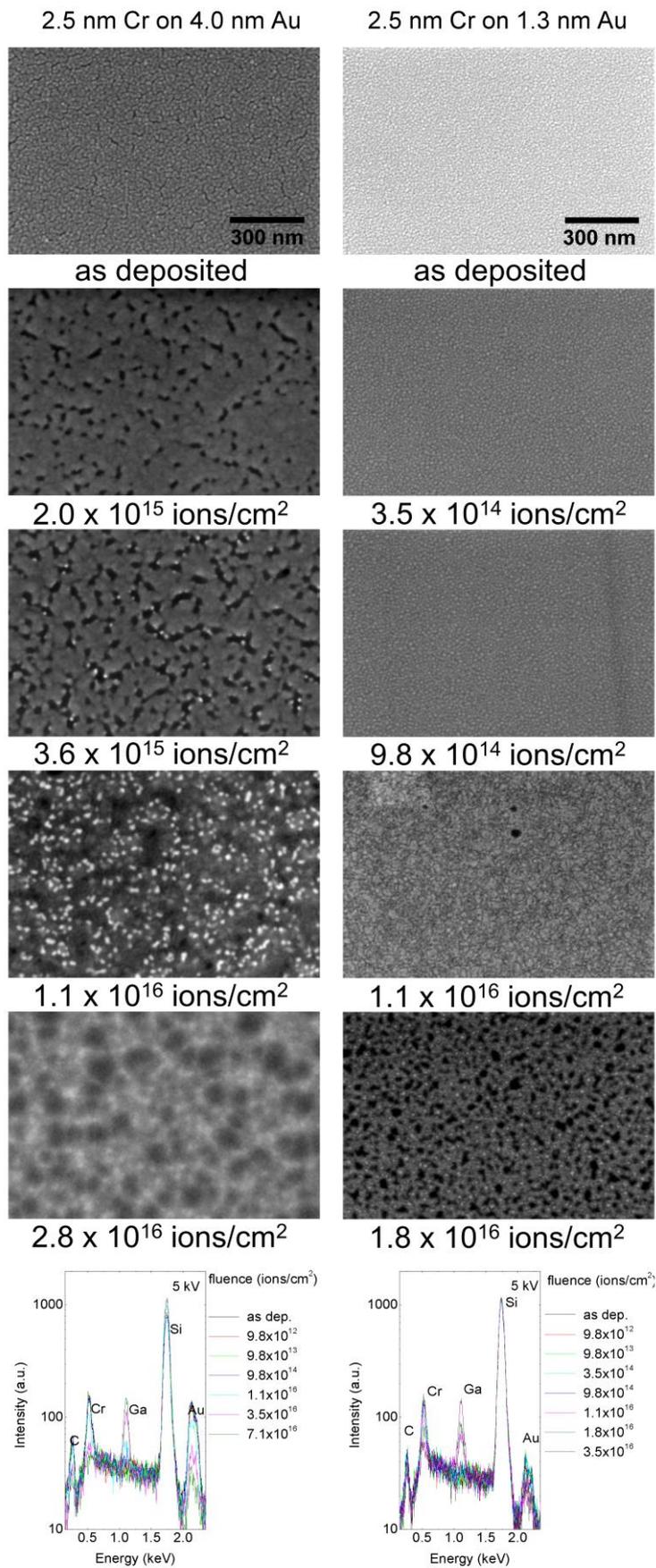


Figure 2: SEM images of the evolution of Cr-Au-SiO<sub>2</sub>-Si systems under 30 keV Ga ion irradiation and respective EDX analysis.

At  $2.8 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> the Cr film has been removed by sputtering and the holes in the substrate can be ascribed to the final stage of the dewetting of the Au film.

The case of the 1.3 Au interlayer is morphologically different, because the Au film is discontinuous. However, also for this thickness, there is no indication of dewetting for the Cr film.

In order to explain such a different phenomenology with respect to what reported in [7], one can consider the behavior of the potential of Eq. 4 for this specific case. Although it is very difficult to provide precise figures for the Hamaker constants of metals, and the literature reports very different estimates, sometimes differing for several orders of magnitudes, nonetheless it is reasonable to suppose  $|A_{Au}| > |A_{Cr}| > |A_{Si}| \gg |A_{SiO_2}|$ . In Fig. 3 (a) it is shown a potential calculated under this assumption (with  $d_1 = 4$  nm and  $d_2 = 2$  nm) by using Eq. 3 that, apart from the spreading parameter, produces the potential used in [7] if the Au thickness is 0. Here the interval for the Cr film thickness between 0.5 nm and 3.9 nm is a region of stability and thus no dewetting should occur.

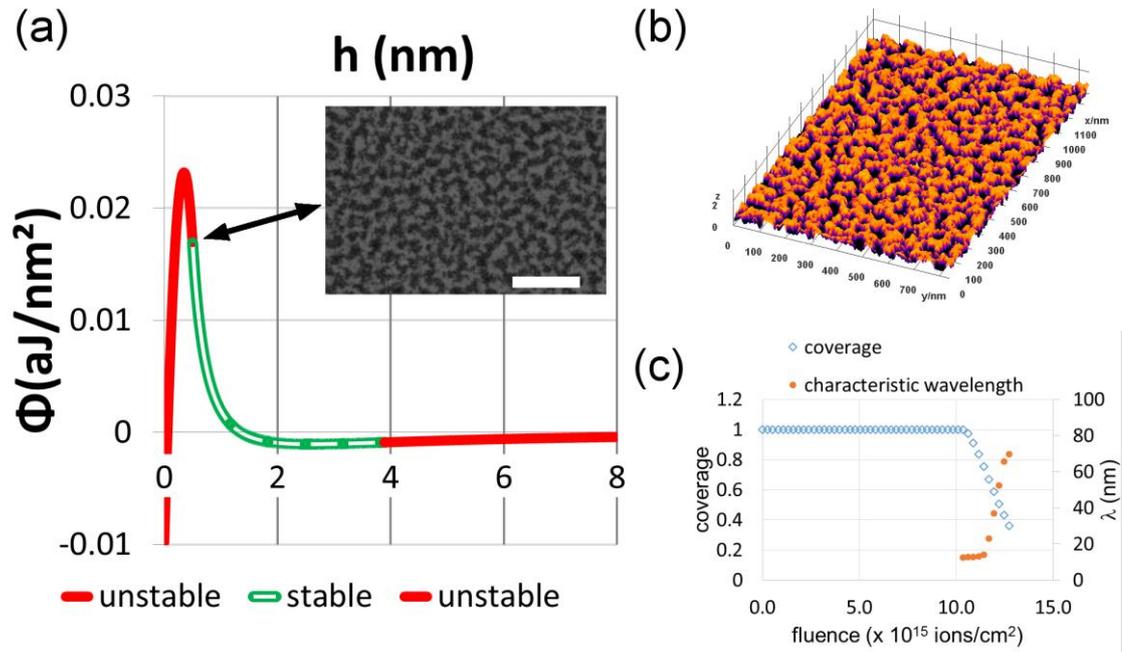


Figure 3: (a) potential for Au-Cr-SiO<sub>2</sub>-Si system with regions of stability and instability together with pattern resulting from simulation when sputtering has reduced the thickness to a point of instability (scale bar 300 nm). (b) same pattern in 3d view. (c) plot of coverage and characteristic wavelength vs fluence as resulting from simulation

Further insight into this situation can be gained by using this potential for simulating the evolution with the model and the procedure described in [5] and [7]. Starting with a Cr film of 2.5 nm, the morphology evolution has been simulated. In the simulation the film has gone on thinning because of sputtering without developing any instability until its thickness has been

reduced to 0.5 nm. At this point a spinodal like pattern has developed ( $f = 1.2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) as shown in the inset of Fig. 3 (a) for a comparison with SEM images and in panel (b) in a 3D view. In Fig. 3 (c) the plot derived from the simulated data for the coverage and for the characteristic wavelength vs. fluence of the Cr film is given, showing that the model properly accounts for the stability of the film.

In conclusion, we have reported experimental evidence that the stability with respect to dewetting phenomena of thin films under ion irradiation can be modified with the interposition of very thin layers of proper material between the film and the substrate. This situation reproduces an evidence that has been already reported for liquid films, thus further increasing the analogies already pointed out in [5] between the two systems. From an applicative point of view, the possibility to decide whether a film shall be stable or unstable when exposed to ion irradiation, offers an interesting opportunity for coating technology and for nanofabrication purposes.

1. P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, bubbles pearls, waves*, New York, USA: Springer, 2004.
2. L.W. Schwartz, R.V. Roy, R.R. Eley, S. Petrash, *J. Colloid Interface Sci.* 234 (2001) 363.
3. D.F. Sweney, T.J. Millar, S.R. Raju, *Exp. Eye Res.* 117 (2013) 28.
4. F. Ruffino, M.G. Grimaldi, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 1662.
5. L. Repetto, R. Lo Savio, B. Šetina Batič, G. Firpo, E. Angeli, U. Valbusa, *Nucl. Instr. and Meth. B* 354 (2015) 28.
6. F. Brochard-Wyart, J. di Meglio, D. Quéré, P.G. de Gennes, *Langmuir* 7 (1991) 335.
7. L. Repetto, B. Šetina Batič, G. Firpo, E. Piano, U. Valbusa, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 223113.
8. X. Meng, T. Shibayama, R. Yu, S. Takayanagi, S. Watanabe, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 054308.
9. T. Bolse, H. Paulus, W. Bolse, *Nucl. Instr. and Meth. B* 245 (2006) 264.
10. B.V. Deryaguin, N.V. Churaev, V.N. Muller, *Surface Forces*, New York, USA: Plenum Press, 1987.
10. R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jakobs, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5534.
11. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, San Diego, USA: Academic Press, 1985.

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiCrN**

**INFLUENCE OF HELIUM IONS IRRADIATION ON STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND TRIBOMECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TiCrN COATINGS**

С.В. Константинов<sup>1</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, В.Е. Стрельницкий<sup>2</sup>, В.В. Пилько<sup>1</sup>  
S.V. Konstantinov<sup>1</sup>, F.F. Komarov<sup>1</sup>, V.E. Strel'nitskij<sup>2</sup>, V.V. Pilko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, 220045 ул. Курчатова 7, г. Минск, Беларусь [komarovF@bsu.by](mailto:komarovF@bsu.by) [tutmail3000@tut.by](mailto:tutmail3000@tut.by)

<sup>2</sup> Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, 61108 ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина

*The radiation tolerance of the nanostructured  $Ti_xCr_{1-x}N$   $0,58 \leq x \leq 0,8$  coatings under  $He^+$  ions irradiation with an energy of 500 keV, fluences in the range of  $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> was studied. It was found that the  $Ti_xCr_{1-x}N$  coatings ( $0,58 \leq x \leq 0,8$ ) withstand irradiation without significant changes in the structure to a fluence of  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. A decrease in the average size of crystallites of coatings after radiation exposure was detected. The microhardness decrease for coatings of all compositions after irradiation was found.*

Усовершенствование атомных реакторов и интенсификация их работы вызывает необходимость разработки и создания новых радиационно-стойких материалов. Эффективным путём повышения радиационной стойкости материалов является создание большого числа стоков для точечных дефектов структуры, индуцируемых облучением. Наноструктурированный материал, обладающий большой интегральной протяжённостью границ зёрен, может обладать повышенной стойкостью к облучению [1-3]. В этой связи актуальной является разработка наноструктурированных радиационно-стойких нитридных покрытий.

Исследования проводились на образцах покрытий TiCrN, сформированных методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения на подложках из нержавеющей стали марки 12Х17. Для нанесения покрытий были использованы катоды различного состава: 1) 80 масс. % Ti, 20 масс. % Cr; 2) 68 масс. % Ti, 32 масс. % Cr; 3) 58 масс. % Ti, 42 масс. % Cr. Толщина покрытий составила величину 2–4 мкм.

С целью изучения радиационной стойкости покрытия облучались на ускорителе лёгких ионов АН 2500 ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Далее проводился отжиг облучённых покрытий в атмосфере аргона при температуре 773 К, в течении 15 минут с целью смоделировать длительную эксплуатацию в

ядерном реакторе. Элементный состав полученных покрытий анализировался методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Структура исследовалась методом рентгеноструктурного и фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Морфология поверхности изучалась оптической микроскопией, микрофотографии были получены цифровой камерой CANON. Были также проведены исследования структуры исходных и облученных образцов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU3400. Микротвердость покрытий TiCrN измеряли вдавливанием по методу восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450-76. Износостойкость исходных и облученных покрытий TiCrN исследовалась на машине трения, подробное описание которой можно найти в [4].

Методом РОР установлено, что элементы в покрытиях TiCrN распределены равномерно и однородно по толщине, градиенты концентраций отсутствуют. Не обнаружено содержания кислорода и прочих вредных примесей. Этот факт свидетельствует о высоком качестве полученных покрытий. По результатам РОР можно предположить, что титан и хром находятся в фазе нитрида и не образуют других фаз. По результатам предыдущих исследований установлена возможность проникновения азота в подложку при нанесении покрытий методами реактивного магнетронного напыления и сепарируемого вакуумно-дугового осаждения с образованием диффузионного слоя толщиной до 100 нм между подложкой и покрытием [4]. Наличие такого слоя способно значительно повысить адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой.

Обнаружено, что после облучения покрытия  $Ti_xCr_{1-x}N$  сохраняют однофазную структуру при  $x=0,68$  и  $x=0,58$  и двухфазную структуру при  $x=0,8$ . Текстурированность покрытий TiCrN типа (110) также сохраняется после облучения во всех случаях. Обнаружено смещение пиков дифракции от ГЦК фазы покрытия (Ti, Cr)N (200), (Ti, Cr)N (220), (Ti, Cr)N (400) в область больших углов дифракции, что свидетельствует об уменьшении периода кристаллической решетки покрытия TiCrN.

Обнаружен также эффект уменьшения среднего размера кристаллитов покрытия  $Ti_xCr_{1-x}N$  после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Так при  $x=0,8$  средний размер кристаллитов фазы (Ti, Cr)N после облучения уменьшился на 12,5 нм с 19 нм до 6,5 нм, при  $x=0,68$  уменьшился на 5,3 нм с 16 нм до 10,7 нм, при  $x=0,58$  уменьшился на 2,4 нм с 13 нм до 10,6 нм.

Наблюдающееся уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий TiCrN после облучения ионами гелия может быть связано с увеличением объема аморфной межкристаллитной прослойки в структуре покрытия за счет накопления в ней мигрировавших из объема кристаллита радиационно-индуцированных дефектов – так же, как и в случае покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N, изученных ранее [5-7]. Это подтверждает эффективность границ кристаллитов как стоков для радиационно-индуцированных дефектов. Подобных зависимостей в предыдущих исследованиях в литературе не найдено. Результаты рентгеноструктурного и фазового анализа наноструктурированных покрытий TiCrN после облучения ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> свидетельствуют в пользу их радиационной стойкости и фазовой стабильности.

Облучение наноструктурированных покрытий Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N всех составов ионами гелия с энергией 500 кэВ слабо сказывается на их микротвердости до флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, как это видно из рисунка 1.

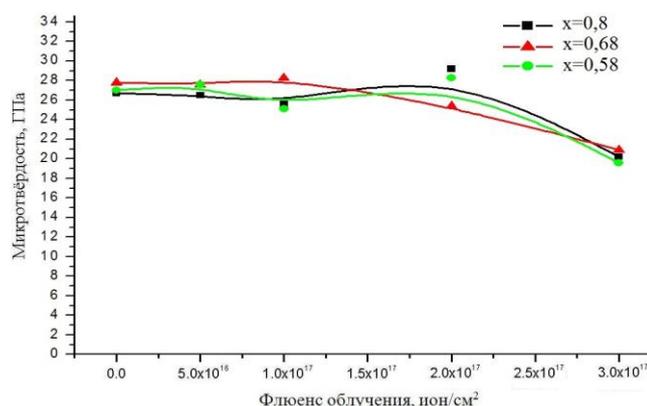


Рисунок 1 – Микротвердость покрытий Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N  $0,8 \leq x \leq 0,58$  после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ.

До данного флюенса облучения изменения значений микротвердости не превышают 1-1,5 ГПа. При флюенсе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> покрытия Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N с x=0,8 и x=0,58 упрочняются на 3,2-3,5 ГПа, покрытие с x=0,68 разупрочняется на 3 ГПа. При флюенсе облучения равном  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наноструктурированные покрытия Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N всех составов разупрочняются до величины микротвердости 20-20,5 ГПа. Замечено, что элементный состав при изменении x от 0,58 до 0,8 слабо влияет на характер изменения микротвердости покрытий Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> –  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Следует отметить, что изменение микротвердости покрытий TiCrN после облучения происходит

в меньшем диапазоне величин, чем в случае покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N [5-7].

Наименьший массовый износ наблюдается у покрытия  $Ti_xCr_{1-x}N$  при  $x=0,58$  – 0,46 мкг, при  $x=0,8$  он равен 0,58 мкг, при  $x=0,68$  – 0,56 мкг. Относительный коэффициент трения покрытий  $Ti_xCr_{1-x}N$  варьируется в диапазоне 0,2-0,4 и уменьшается в увеличении концентрации хрома от  $x=0,8$  до  $x=0,58$ . Обнаружено, что после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> массовый износ покрытий при тех же условиях трения увеличивается с 0,58 мкг до 0,87 мкг при  $x=0,8$ , с 0,56 мкг до 1,07 мкг при  $x=0,68$ , с 0,46 мкг до 0,86 мкг при  $x=0,58$ .

**Заключение.** Установлено, что облучение наноструктурированных покрытий  $Ti_xCr_{1-x}N$  в диапазоне составов  $0,8 \leq x \leq 0,58$  ионами гелия с энергией 500 кэВ не приводит к заметным структурно-фазовым изменениям и разупрочнению до флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Указанный флюенс ионов гелия является критическим и достаточным для начала процесса разрушения наноструктурированных покрытий  $Ti_xCr_{1-x}N$  до глубины локализации максимума имплантированной примеси и сгенерированных радиационных дефектов. Обнаружено, что облучение в диапазоне флюенсов  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> –  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не приводит к фазовой сегрегации твердого раствора (Ti Cr)N, выделения новых фаз отсутствуют, микроблистеринг также не зафиксирован. Облучение с последующим отжигом приводят к уменьшению среднего размера кристаллитов покрытий от 13-19 нм до 6,5-10,6 нм. Облучение наноструктурированных покрытий  $Ti_xCr_{1-x}N$  всех составов ионами гелия с энергией 500 кэВ слабо сказывается на их микротвердости до флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Установлено увеличение массового износа покрытий  $Ti_xCr_{1-x}N$  с увеличением флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ. Таким образом, наноструктурированное покрытие  $Ti_xCr_{1-x}N$  при  $0,58 \leq x \leq 0,8$  демонстрирует высокую радиационную стойкость и перспективно для применения на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов.

1. Р.А. Андриевский. // Нанообзоры. – 2011. – Т. 6. – № 5-6. – С. 34-42.
2. Р.А. Андриевский. // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – № 10. – С. 1017-1032.
3. T.D. Shen. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2008. – V. 266. – P. 921-925.
4. F.F. Komarov, V.M. Konstantinov, A.V. Kovalchuk, S.V. Konstantinov, H.A. Tkachenko. // Wear. – 2016. – V. 352-353. – P. 92-101.
5. Ф.Ф. Комаров, С.В. Константинов, В.Е. Стрельницкий. // Доклады НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, – № 6. – С. 22-27.
6. F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak, S.V. Konstantinov. // Technical Physics. – 2015. – V. 60. – №. 10. – P. 1519-1524.
7. Ф.Ф. Комаров, С.В. Константинов, В.Е. Стрельницкий, В.В. Пилько. // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – № 5 – С. 57-63.

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ НА СВОЙСТВА ПЛЁНКИ  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ТИТАНЕ VT1-0**  
**INFLUENCE OF HYDROCARBON ATMOSPHERE ON THE PROPERTIES OF  
THE OXIDE ALUMINUM FILM ON TITANIUM VT1-0**

В.С. Сыпченко<sup>1</sup>, Ван Цейлунь<sup>1</sup>, Н.Н. Никитенков<sup>1</sup>, Т.И. Сигфуссон<sup>2</sup>, Ю.И. Тюрин<sup>1</sup>

V.S.Sypchenko<sup>1</sup>, Wang Cailun<sup>1</sup>, N.N.Nikitenkov<sup>1</sup>, T.I. Sigfusson<sup>2</sup>, A.M. Yu.I. Tyurin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Томский политехнический университет, 63405, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30*  
*E-mail: sypchenkov@mail.ru*

<sup>2</sup>*Innovation Center, Arleynir 2–8, 112 Reykjavik, Iceland*

One of the ways to protect titanium and its alloys from embrittlement is the application of the protection thin films on its surface. Such films ( $Al_2O_3$ ) were obtained by magnetron sputtering. The changes in physical and mechanical properties in  $Al_2O_3/Ti$  system were studied: the lattice parameters, micro-hardness, electrical conductivity. This paper discussed the dependences of the  $Al_2O_3$  surface resistivity from hydrogen saturation time. In particular, the increasing of  $Al_2O_3$  surface conductivity of the film with increasing hydrogen saturation time has been found.

**Введение.** Тонкоплёночные системы на основе оксида алюминия широко используются во многих высокотехнологичных отраслях промышленности благодаря своим многочисленным достоинствам: легкие и простые в обработке, низкой тепло- и электропроводностью. В литературе имеются данные [1,2], указывающие на то, что плёнка  $Al_2O_3$  является эффективным барьером для водорода. Для титана характерна хорошая пластичность, он имеет небольшой удельный вес и сохраняет характеристики в условиях резких перепадов температур. Титан способен активно поглощать кислород, водород и азот, что приводит к изменению его пластических характеристик.

Целью настоящей работы является получение закономерностей влияния углеводородной атмосферы на тонкоплёночное покрытие оксида алюминия на титане VT1-0.

**Материалы и методика эксперимента.** Объектом исследования являются тонкоплёночные покрытия оксида алюминия, нанесенные на титан марки VT1-0 ( $Al_2O_3/Ti$ ) методом магнетронного распыления. Образцы титана изготавливались электроискровой резкой размерами  $20 \times 20 \times 1$  мм, с последующие механической и ионной полировкой поверхности.

На образцы-подложки Ti на установке «Яшма-2» [3] методом магнетронного распыления наносилось тонкопленочное покрытие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ионная очистка поверхности образцов производилась при параметрах:  $P=7 \cdot 10^{-5}$  торр,  $U=2,5$ кВ,  $I=0,2$ А. Режимы нанесения пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $P=2 \cdot 10^{-3}$ торр,  $U=0,8$ кВ,  $I=10$ А. Общая толщина покрытия составила ~400 нм.

Выдерживание образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti в углеводородной атмосфере производилось на установке PCI «Gas Reaction Controller» методом Сивертса. Режимы были следующие: давление водорода в камере  $P = 2$  атм, температура  $T = 400$  °С, в течение от 1 до 3 часов в углеводородной атмосфере и 4 часа в водородной.

Измерение массового содержания водорода производилось на анализаторе водорода RHEN-602 фирмы «Лесо». Распределение элементов по глубине определялось на спектрометре тлеющего разряда GD-PROFILER 2, представляющий собой оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда.

Измерение электропроводности пленки оксида алюминия проводилось методом «накладных электродов», электроды изготовлены из медной пластинки длиной 7 мм. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) получались в результате изменения напряжения на электродах в диапазоне 0,01 – 0,09 В и регистрации соответствующего значения тока.

### **Результаты и их обсуждение.**

На рис. 1 представлены результаты распределения химических элементов пленки и подложки по глубине полученные на спектрометре тлеющего разряда GD-PROFILER 2. Откуда видно, что в исходной пленке (рис. 1а) содержится как водород, так и углерод, проникший в процессе нанесения пленки. Сравнивая содержания Н и С на рис. 1а – д, можно видеть что по мере увеличения времени выдержки (от 1 до 3 ч) в углеводород содержащей атмосфере концентрация водорода возрастает вместе с углеродом. После выдержки в водород содержащей атмосфере в течение 4 ч концентрация водорода не изменилась по сравнению с данными полученными в углеводород содержащей среде, что подтверждает защитные свойства пленки от проникновения водорода.

Результат, показывающий увеличение содержания водорода от времени выдержки в углеводороде и водород содержащей атмосфере получены на анализаторе водорода RHEN-602 фирмы «Лесо» и представлены в таб. 1.

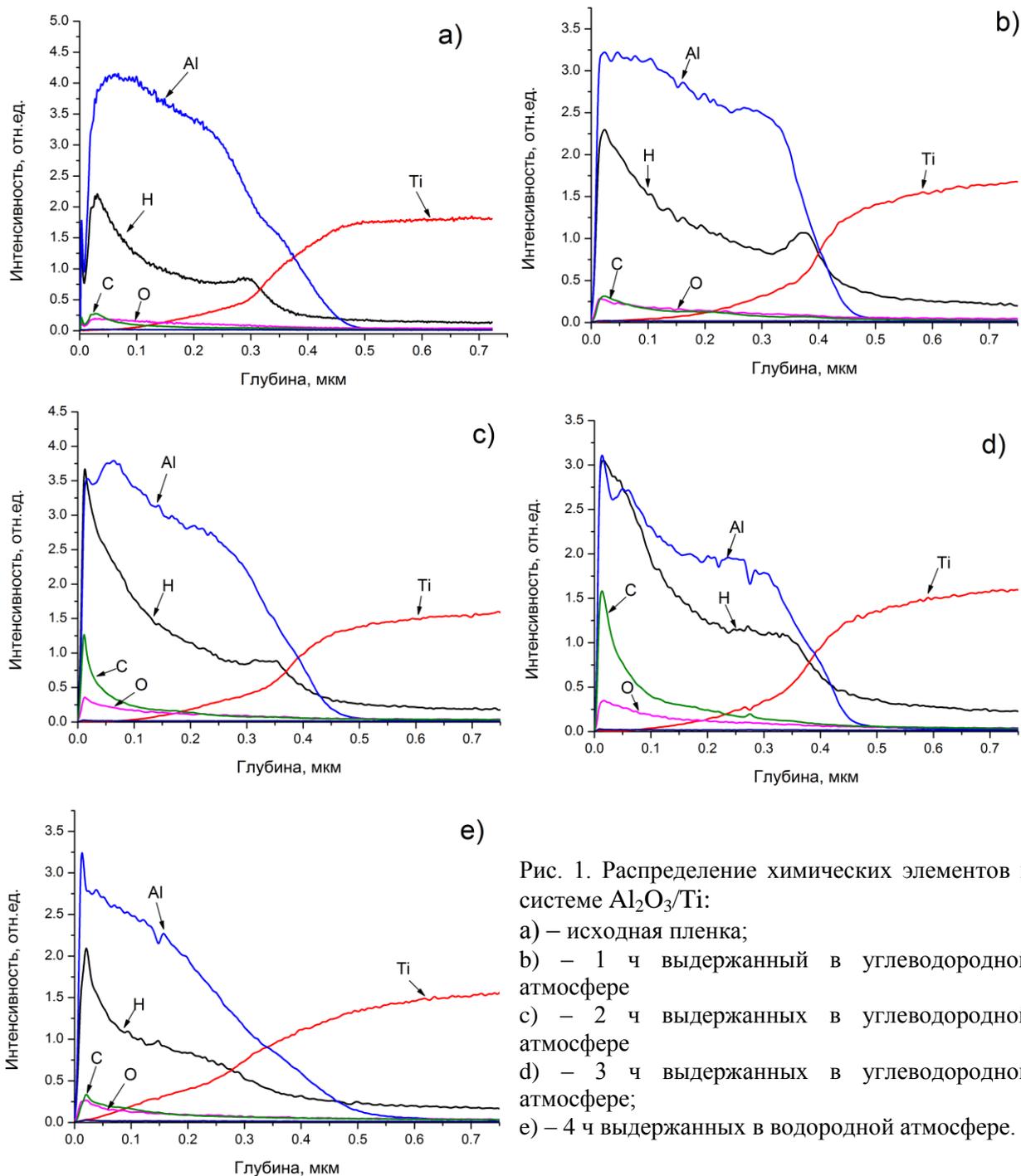


Рис. 1. Распределение химических элементов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ :

- a) – исходная пленка;
- b) – 1 ч выдержанный в углеводородной атмосфере
- c) – 2 ч выдержанных в углеводородной атмосфере
- d) – 3 ч выдержанных в углеводородной атмосфере;
- e) – 4 ч выдержанных в водородной атмосфере.

Таблица 1. Массовое содержание водорода в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

Атмосфера	Исходная система $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$	Углеводородная			Водородная
Время выдержки, ч	–	1	2	3	4
Массовое содержание водорода, ppm	85,5	140,3	1030,4	1440,3	212,8

На рис. 3 можно видеть при увеличении времени выдержки в углеводородной атмосфере увеличивается поверхностная электропроводность пленки оксида алюминия.

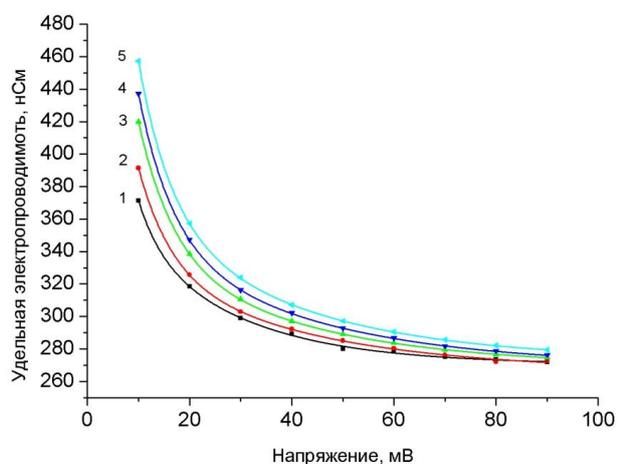


Рис. 3. Зависимость поверхностной электропроводности пленки  $Al_2O_3$  на титане: 1 – исходная пленка; 2 – 1 ч, 4 – 2 ч, 5 – 3 ч выдержанных в углеводородной атмосфере; 3 – 4 ч выдержанных в водородной атмосфере.

Из зависимости представленной на рис. 3 видно, что у образцов с большим временем выдержки в углеводородной атмосфере, поверхностная электропроводность пленки повышается, это различие объясняется, тем что при пропускании тока через оксидную пленку ионы в пленки перераспределяются и частично разрушается р-п-переход. При этом пленка оксида алюминия превращается в электронный полупроводник, содержащий большее или меньшее (в зависимости от условий) избыточное количество ионов алюминия [4]

1. Junichiro Yamabe, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami. Intern. Journ. Hydrogen Energy. (2013) 1014.
2. Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Тюрин Ю. И. и др. Известия РАН. Серия физическая, (2014) №6 743.
3. Ананьин П.С., Баинов Д.Д., Косицын Л.Г., Кривобоков В.П. Приборы и техника эксперимента. (2004) №4 1.
4. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебник для вузов. – М.: Высш. шк. (1987). 239.

## СИНТЕЗ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ХОЛОДНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АТОМОВ ОТДАЧИ УГЛЕРОДА

## GRAPHENE SYNTHESIS BY COLD RECOIL IMPLANTATION OF CARBON ATOMS

В.И. Зиненко<sup>1</sup>, Ю.А. Агафонов<sup>1</sup>, О.В. Кононенко<sup>1</sup>, В.В. Сарайкин<sup>2</sup>  
V.I. Zinenko, Yu.A. Agafonov, O.V. Kononenko, V.V. Saraykin

<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка, Московская обл., Россия  
[zinenko@iptm.ru](mailto:zinenko@iptm.ru)

<sup>2</sup>НИИ Физических проблем им. Ф.В.Лукина, г. Москва, Зеленоград, Россия

A new method to introduce carbon into catalytic metal films for the graphene synthesis is proposed. This method is based on the phenomenon of carbon atoms recoil implantation from a methane (CH<sub>4</sub>) layer adsorbed on the metal surface upon irradiation of the structure with ions of inert gases. To increase the thickness of the adsorbed layer the samples were cooled down to temperature ~ -190 °C. After annealing were observed on the surface of the nickel film by Raman spectroscopy numerous fragments of multi-layer graphene.

Одним из ключевых вопросов в большинстве методов синтеза графена является способ строго дозированной доставки атомов углерода на поверхность или в объем каталитических подложек (в основном металлов Ni, Co, Fe, Ru, Cu), на которых выращиваются пленки графена. В этом плане введение атомов углерода методом ионной имплантации является уникальным по своей прецизионности и его широко используют для синтеза графена [1-3]. Но при классической ионной имплантации есть еще один источник поступления углерода в образец, на который никто не обращает внимания. Это имплантация атомов отдачи углерода из слоя углеродсодержащих молекул остаточных газов, адсорбированных на поверхности металлической пленки при имплантации первичного пучка ионов углерода. Это явление наблюдалось нами ранее при имплантации ионов бора в кремний [4]. Проявление эффекта имплантации атомов отдачи углерода из адсорбированных на поверхности Ni слоев углеродсодержащих молекул хорошо видно на рис.1а, где приведен профиль распределения атомов углерода в Ni пленке, имплантированной ионами углерода с энергией 70 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Профиль снят методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Наряду с основным имплантационным профилем (максимум распределения при ~65 nm) наблюдается узкий приповерхностный пик (ПП) атомов углерода, простирающийся от поверхности до глубины ~20 nm. Суммарная доза атомов углерода (площадь под всем профилем) составляет  $1.25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Таким образом, на

ПП приходится  $\sim 20\%$  ( $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) от суммарной внедренной дозы, эта величина близка к поверхностной плотности однослойной пленки графена ( $3,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ).

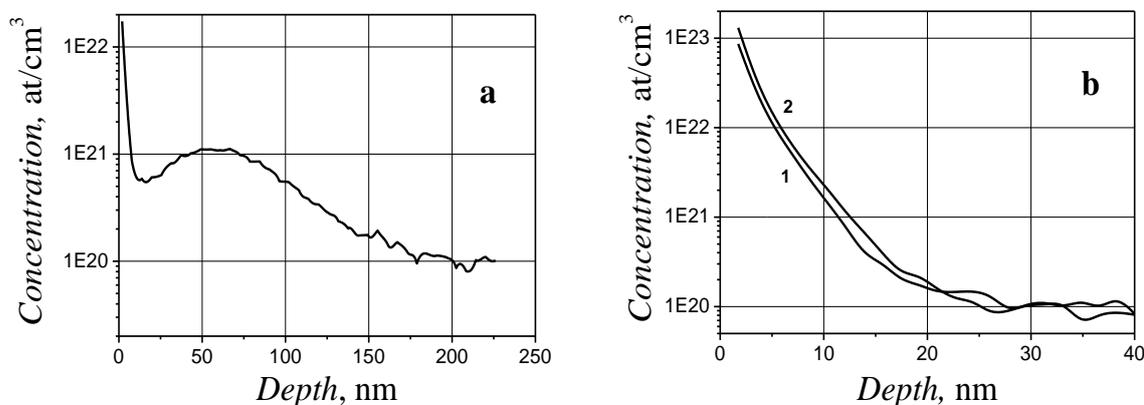


Рис.1. Профили распределения углерода в никеле: **a** - после имплантации ионов углерода с энергией 70 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , **b** – после холодной имплантации атомов отдачи углерода для доз ионов неона **1** -  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и **2** -  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Отметим, что калибровка концентрации углерода проводилась по известной дозе имплантации ( $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Однако имеется некоторая неопределенность в величине концентрации в приповерхностной области из-за матричного эффекта метода ВИМС.

Мы попытались использовать явление имплантации атомов отдачи углерода для синтеза пленок графена на Ni. Преимущество этого метода по сравнению с традиционным методом имплантации ионов углерода на большую глубину очевидно, если вместо первичного пучка использовать ионы инертных газов, а для создания на никеле адсорбированного слоя использовать напуск в камеру образцов углеродсодержащих газов, например, метан ( $\text{CH}_4$ ), ацетилен ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). В этом случае мы будем иметь единственный источник поступления углерода в никелевую пленку. Более радикальным способом увеличения толщины адсорбированного слоя молекул метана может быть понижение температуры Ni пленки. Если образец охладить до температуры ниже температуры плавления углеродсодержащего газа, то можно получить адсорбированный слой в твердой фазе [5]. Еще одним положительным фактором такого метода является то, что внедренные атомы углерода сосредоточены в тонком приповерхностном слое. Это будет способствовать быстрому выходу углерода на поверхность Ni пленки при отжиге для синтеза графена и уменьшит время отжига.

В качестве подложки для синтеза пленок графена использовались пленки Ni, напыленные на окисленный кремний. Толщина пленки составляла 0.4 мкм. После отжига образцов в вакууме (15 минут, 1000 °C) на поверхности никеля наблюдалась

зернистая структура с размером зерен 5 –15 мкм. Образцы крепились на держателе в вакуумной камере имплантера EXTRION (Varian) 200 - 1000. Конструкция держателя позволяла охлаждать образцы до низких температур с использованием жидкого азота. Камера откачивалась до давления  $1 \cdot 10^{-4}$  Па, затем образцы охлаждались до температуры  $\sim -190$  °С и устанавливалось натекание метана на уровне его парциального давления  $\sim 3.4 \cdot 10^{-4}$  Па. В этом режиме образцы были облучены двумя дозами ионов неона:  $5 \cdot 10^{14}$  и  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> с энергией 40 кэВ.

На рис.1b приведены ВИМС профили распределения атомов отдачи углерода в облученных образцах. Внедренные атомы отдачи углерода сосредоточены в тонком приповерхностном слое толщиной  $\sim 20$  нм. Площадь под профилем распределения для дозы  $5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (эквивалентная доза внедренного углерода) в 5 раз превышает площадь под приповерхностным пиком углерода при классической имплантации (рис.1a), что говорит об эффективности метода. Увеличение дозы ионов неона в 2 раза ( $1.0 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>) увеличивает эквивалентную дозу внедренных атомов углерода всего лишь на 30 %. Это свидетельствует об уменьшении толщины адсорбированного слоя метана за счет распыления и испарения под воздействием ионного пучка.

После облучения ионами неона образцы отжигались в вакууме в течение 1 минуты при температурах 860, 900 и 960 °С. Оптическое изображение пленки Ni после отжига при 960 °С (доза ионов неона  $5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>) приведено на рис. 2а.

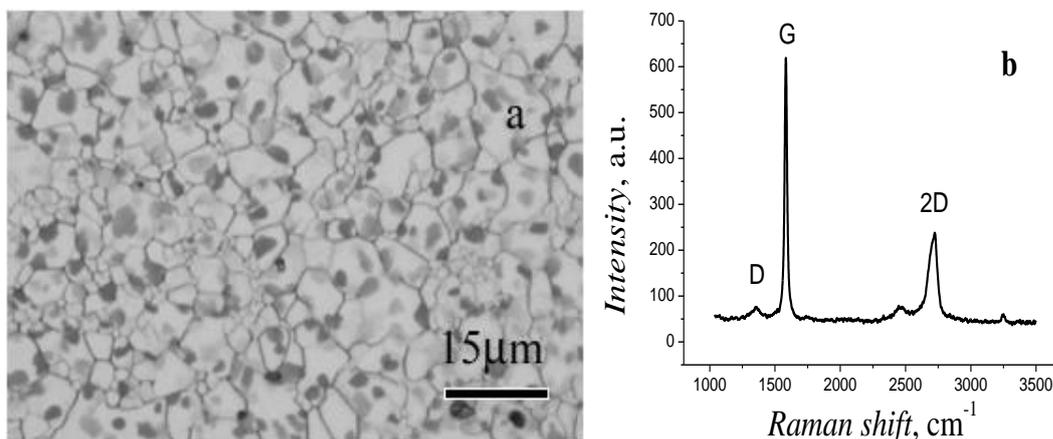


Рис.2. **a** – оптическое изображение поверхности пленки никеля после отжига при 960 °С, **b** – спектр комбинационного рассеяния с темных фрагментов оптического изображения.

Четко видны границы зерен и темные фрагменты, в основном примыкающие к границам зерен. Размер темных фрагментов колеблется в диапазоне 1- 5 мкм. На образцах, отожженных при более низких температурах, количество темных фрагментов и их размер уменьшается с уменьшением температуры. Характеризация поверхности

Ni пленки после отжига проводилась методом Рамановской спектроскопии на микроскопе SENTERA фирмы Broker. Спектры комбинационного рассеяния с пленки никеля показывают, что темные фрагменты представляют собой многослойный графен. На рис.2b приведен типичный спектр, снятый с темных фрагментов. Четко виден узкий (полуширина на полувысоте  $22 \text{ см}^{-1}$ ) пик G, что говорит об упорядоченной гексагональной структуре расположения атомов углерода. Слабый пик D свидетельствует о незначительном количестве дефектов. По форме, ширине и расположению пика 2D можно судить о количестве слоев графена. 2D пик может быть разложен на три пика (лоренциана), что говорит о наличии как минимум 4 слоев графена.

Полученные результаты практически совпадают с результатами синтеза графена на поверхности поликристаллического Ni методом обычной высокоэнергетической имплантации ионов углерода [1-3]. Пленки графена получаются не сплошными, а области многослойного графена группируются возле границ зерен Ni пленки. Наблюдается преимущественная диффузия углерода к поверхности по границам зерен во время отжига, что препятствует однородному росту монослойного графена по всей поверхности Ni пленки. Получить однородные монослойные пленки графена можно только на монокристаллическом никеле с ориентацией (111) [3].

Отличительной особенностью метода имплантации атомов отдачи является высокая концентрация атомов углерода ( $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) в узком ( $\sim 20 \text{ нм}$ ) приповерхностном слое, что невозможно создать традиционной ионной имплантацией. Проведенные эксперименты показали, что метод имплантации атомов отдачи углерода может быть применен для синтеза пленок графена. Этот метод может представлять интерес для синтеза тонких пленок других химических соединений.

[1] Slaven Gara, William Hubbard, and J. A. Golovchenko., Appl. Phys. Letters. 97 (2010) 183103 (3pp).

[2] Laurent Baraton, Zhanbing He, Chang Seok Lee, Jean-Luc Maurice, Costel Sorin Cojocaru, Anne-Francoise Gourgues-Lorenzon, Young Hee Lee and Didier Pribat, Nanotechnology, 22 (2011) 085601 (5pp).

[3] G.Gutierrez, F. Le Normand, D. Muller, F. Aweke, C. Speisser, F. Antoni, Y. Le Gall, C.S. Cojocaru, Carbon., 66 (2014) 1.

[4] В.И. Зиненко, Ю.А. Агафонов, А.Ф. Вяткин, А.Н.Пустовит., Вестник ННГУ. Сер.Физ. тв. тела, Вып. 1(8) (2005) 5.

[5] Вяткин А.Ф., Зиненко В.И., Агафонов Ю.А., Сарайкин В.В., Патент РФ. №2523732. Приоритет от 30.01.2013.

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА W,Pd И Pd-Ba,  
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ Ba<sup>+</sup>**  
**ELECTRONIC STRUCTURE AND EMISSION PROPERTIES OF W, Pd AND Pd-Ba,  
IMPLANTED BY IONS OF Ba<sup>+</sup>**

С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков  
S.B. Donaev, B.E. Umirzakov

*Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская 2,  
Ташкент, Узбекистан. E-mail: [sardor.donaev@gmail.com](mailto:sardor.donaev@gmail.com)*

The influence of ion implantation Ba on the electronic structure and emission properties of W, Pd and Pd-Ba. It is shown, that in the case of Pd and Pd-Ba ation implantation along with a decrease ofwork function occurs changethe statedensity of valence electrons.

До настоящего времени металлосплавные катоды широко используется в СВЧ - приборах М-типа (в особенности магнетронах), работающих в составе новейших образцов СВЧ - аппаратуры и систем гражданского назначения.

Известно, что эмиссионная эффективность активированных сплавов определяется чистотой поверхностных слоев и толщиной активирующего элемента на поверхности [1, 2]. В случае Pd-Ba, активированного в высоком вакууме прогревом до  $T \approx 1150$  К, значения  $\varphi \approx 2,5$  эВ,  $\sigma_m = 2,5$ ,  $E_{pm} = 500$  эВ. Наличие небольшого количества кислорода приводит к увеличению вторичной электронной эмиссии этих катодов, а активировкаPd-Ba в атмосфере водорода – позволяет полностью (в пределах чувствительности оже-спектрометра) очистить поверхность от S и C, что приводит к уменьшению  $\varphi$  до 2,1 эВ, увеличению  $\sigma_m$  до 3,6 [3]. Кроме того установлено, что имплантация ионов Ba<sup>+</sup> с энергией 0,5-5 кэВ в Pd-Ba позволяет получить высокие значения коэффициента вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ)  $\sigma$  без предварительной активировки сплавов [4].

В данной работе исследовались влияние имплантации ионов Ba на состав и электронные свойства Pd, W и сплаваPd-Ba (Ba – 1,5 ат.%). Исследования проводились с использованием методов вторичной и фотоэлектронной спектроскопии.

Перед ионной имплантацией сплавPd-Baподвергались многочасовой (в течение 5-6 часов) активировке, а металлы – высокотемпературному прогреву до получения "чистых" поверхностей. Легирование проводилось при комнатной температуре мишени в вакууме не хуже, чем  $10^{-5}$  Па. Ионная имплантация во всех случаях, независимо от энергии и дозы иона и типа подложки, приводила к росту величины коэффициентов вторично-электронной эмиссии и к изменению тонкой структуры кривых  $\sigma(E_p)$  и  $R(E_p)$ ,

где  $\sigma$  – полный коэффициент ВЭЭ,  $R$  – коэффициент упруго-отраженных электронов,  $E_p$  – энергия первичных электронов. На рисунке 1 представлены зависимости  $\sigma(E_{pF})$  и  $R(E_{pF})$  для Pd, легированного ионами  $Ba^+$  с энергиями  $E_0 = 0,5; 1; 3$  и  $5$  кэВ. Во всех случаях доза имплантации была высокой  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Видно, что при низких энергиях ионов ( $E_p = 1$  кэВ), наряду с существенным ростом величины коэффициентов ВЭЭ, резко меняется тонкая структура кривых  $\sigma(E_{pF})$  и  $R(E_{pF})$ . При этом кривых полностью исчезает структура, характерная для чистой, и появляются новые особенности. Значительное увеличение коэффициента  $R$  (в два и более раза) наблюдается в области первого низковольтного максимума, а значение коэффициента  $\sigma$  растет всей исследуемой области энергий первичных электронов. С повышением энергии ионов при  $E_p > 1$  кэВ относительный рост величины коэффициентов ВЭЭ уменьшается. При этом на кривых  $\sigma(E_p)$  и  $R(E_p)$  уменьшается интенсивность новых особенностей, и появляются некоторые особенности, характерные для палладия. Уже при  $E_0 = 5$  кэВ указанных кривых мало отличается от таковых для чистого образца. При данной энергии имплантированных ионов изменения ВЭ характеристик определяются дозой облучения: при малых дозах облучения ( $D \leq 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) на зависимостях  $\sigma(E_{pF})$  и  $R(E_{pF})$  полностью сохраняется структура, характерная для нелегированных образцов. Начиная с  $D \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , на энергетических зависимости коэффициентов  $\sigma$  и  $R$  появляются новые особенности (например, максимум при  $E_p = 6$  эВ и минимум при  $E_{pF} = 10 \div 12$  эВ).

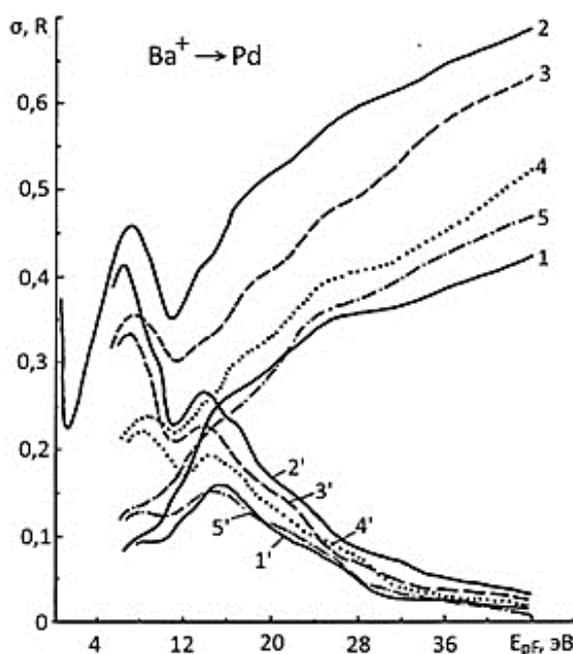


Рис. 1. Зависимости  $\sigma$  (1-5) и  $R$  (1'-5') от  $E_{pF}$  для Pd, ионами  $Ba^+$  с разными энергиями  $E_0$ , кэВ: 2, 2' - 0,5; 3, 3' - 1; 4, 4' - 3; 5, 5' - 5, 1 - нелегированный Pd.

С дальнейшим ростом дозы интенсивность этих особенностей растет, а их положения немного смещаются в сторону меньших  $E$ . При этом интенсивность особенностей, связанных с платиной, падает. При  $D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на кривых  $\sigma(E_{\text{рФ}})$  и  $R(E_{\text{рФ}})$  устанавливаются все особенности, присущие высокой дозе, а структура, характерная для матрицы, полностью исчезает. С дальнейшим ростом дозы  $D \geq 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  структура кривых практически не меняется, происходит лишь некоторое увеличение  $\sigma$ , предельное значение которого устанавливается при  $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Последняя доза называется дозой насыщения. Величина дозы насыщения  $D_{\text{нас}}$  при изменении энергии ионов  $\text{Ва}^+$  от 0,5 кэВ до 5 кэВ меняется в пределах от  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

После прогрева ионно-легированного Pd при  $T \approx 900 \text{ К}$  в течение 30-40 мин на поверхности Pd образовался соединение типа  $\text{Pd}_2\text{Ва}$  с толщиной от 5 – 20 нм.

Результаты УФЭС показали, что плотность состояния валентных электронов  $\text{Pd}_2\text{Ва}$  и Pd резко отличаются друг от друга, что связано образованием химической связи между атомами Pd и Ва.

В случае W имплантация ионов Ва также приводит к резкому росту  $\sigma$ . Однако в этом случае не наблюдались образование интерметаллических соединений.

Таким образом, легирование Pd и W ионами Ва и щелочных элементов, во всех случаях приводит к росту коэффициентов ВЭЭ. Однако, в случае ионно-имплантированного Pd и Pd-Ва образуется интерметаллические соединения, а в случае W – такие соединения не образуются. Следовательно, в одинаковых условиях ионной имплантации относительный рост  $\sigma$  в случае Pd больше, чем в случае W.

- [1] Дюбуа Б.Ч., Култашев О.К., Поливникова О.В. Электронная техника, Сер.1. СВЧ-Техника, Вып. 4 (497). 2008. с. 3 – 21.
- [2] Есаулов Н.П., Гамарский В.П., Дроздова Л.Н. Электронная техника, Сер.6. Материалы. ч.1., Вып.5. – 1990. – с.11-16.
- [3] Нормуратов М.Т., Сергеев Г.И., Унаров Э., Буназаров Д., Умирзаков Б.Е. Электронная техника, Сер.1. Электроника СВЧ., Вып.2(406). – 1988. – с.43-47.
- [4] Б.Е. Умирзаков., С.Б. Донаев. Электронная техника, сер. 1, СВЧ-техника. 2014. вып. 2 (521), с.65–72.

# TIME DEPENDENCE OF MICROSTRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL EVOLUTION OF CHEMICAL VAPOUR DEPOSITED ZrC LAYERS

S. Biira<sup>\*</sup>, P.L. Crouse<sup>\*</sup>, T.T. Hlatshwayo<sup>\*</sup>, H. Bissett<sup>#</sup>, M. Mlambo<sup>\*</sup>, J.B. Malherbe<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>University of Pretoria, Pretoria, 0002 South Africa. E-mail: [bsaphina@yahoo.co.uk](mailto:bsaphina@yahoo.co.uk)

<sup>#</sup>The South African Nuclear Energy Corporation (Necsa), Pretoria, 0001 South Africa.

## Abstract

Zirconium carbide (ZrC) either as a bulk material or a layer has of recent attracted a lot of research attention because of its proposed application in the nuclear energy industry [1,2]. It has been proposed that addition of a thin layer of ZrC on the conventional SiC layer or even replacing SiC completely with ZrC layer on the nuclear TRISO fuel particle could enhance its integrity [3]. Several studies on the growth and properties of ZrC coatings have been conducted [4,5], however obtaining good quality ZrC layers has remained a challenge. This is because it is difficult to grow stoichiometric ZrC. Stoichiometry has profound effects on the properties of ZrC [6]. Another challenge is that different deposition conditions also influence the properties of the deposited layer differently. The growth characteristics and properties of ZrC layers grown through CVD are influenced by many factors including; the deposition temperature and time, the precursor partial pressures and compositions, the reactor geometry, and the level and state of vacuum in the reaction chamber among others. Of these factors the effect of deposition time on the growth behaviour of ZrC layers has been the least emphasised.

In this work, preparation of ZrC layers using a vertical wall CVD at different deposition times is reported. Furthermore, we have examined the time dependence of microstructural and morphological evolution of the as-deposited ZrC layers. ZrC layers were deposited from ZrCl<sub>4</sub>-Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> in a home-made vertical wall chemical vapour deposition system. For all the experiment runs, the substrate temperature and the total reactor pressure were maintained at 1400 °C and atmospheric pressure respectively. The gas flow rates were also maintained the same for all the experimental runs. The deposition time was varied from 0.5 hours to 2.5 hours. To investigate the microstructure evolution and the growth characteristics of ZrC layers with deposition time, the growth rate, microstructure, morphology and phase composition were analysed. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy and Raman spectroscopy were used for characterisation of the layers.

The XRD patterns of ZrC layers deposited at 0.5 h, 1.0 h, 1.5 h, 2.0 h and 2.33 h are indicated by Figure 1. The peaks are sharp and well defined, an evidence that the material deposited at all deposition times possess a good degree of crystallinity [7]. Changes in deposition time had an effect on peak intensity and consequently on the orientation of the planes. The average crystallite of layers was found to increase with the deposition time. The microstrain, dislocation density and lattice constant were also investigated.

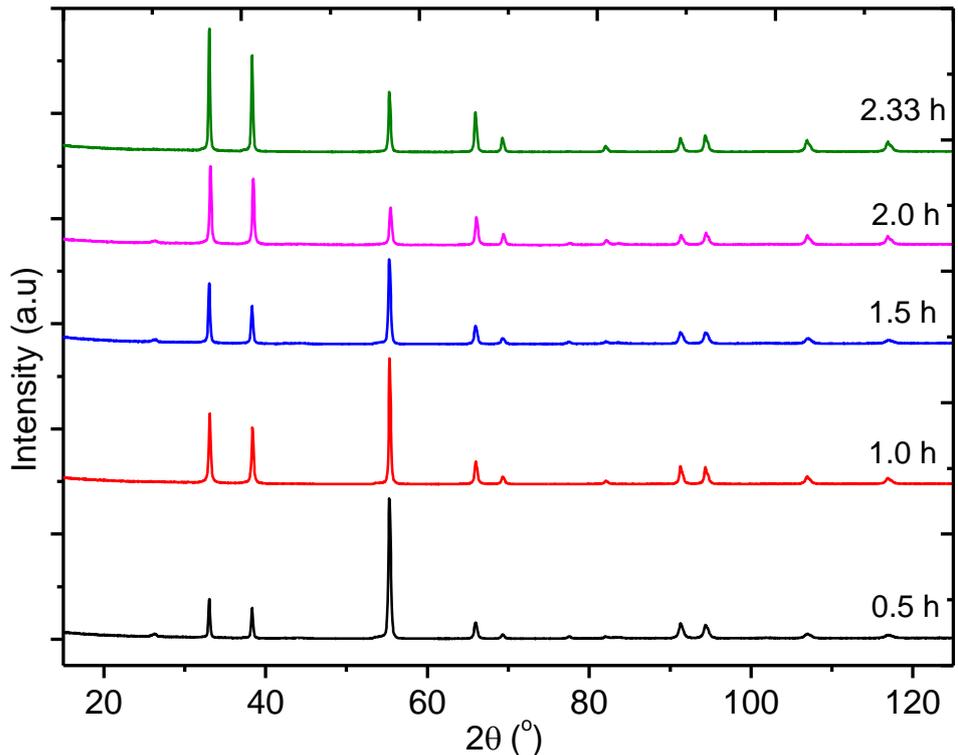


Figure 1: XRD pattern of ZrC layers deposited at different deposition times.

At short deposition time the Raman spectra showed the acoustic and optic branches indicating that the ZrC deposited contains carbon vacancies. The D and G-peaks intensity increased as the deposition time increased, implying the amount of free carbon increased at long deposition times. The D and G- peak position were also influence by the deposition time.

Figure 2 shows the surface morphology of as deposited ZrC layers at different deposition times. SEM images showed that the surface morphology and roughness of as-deposited layers depended strongly on the deposition time.

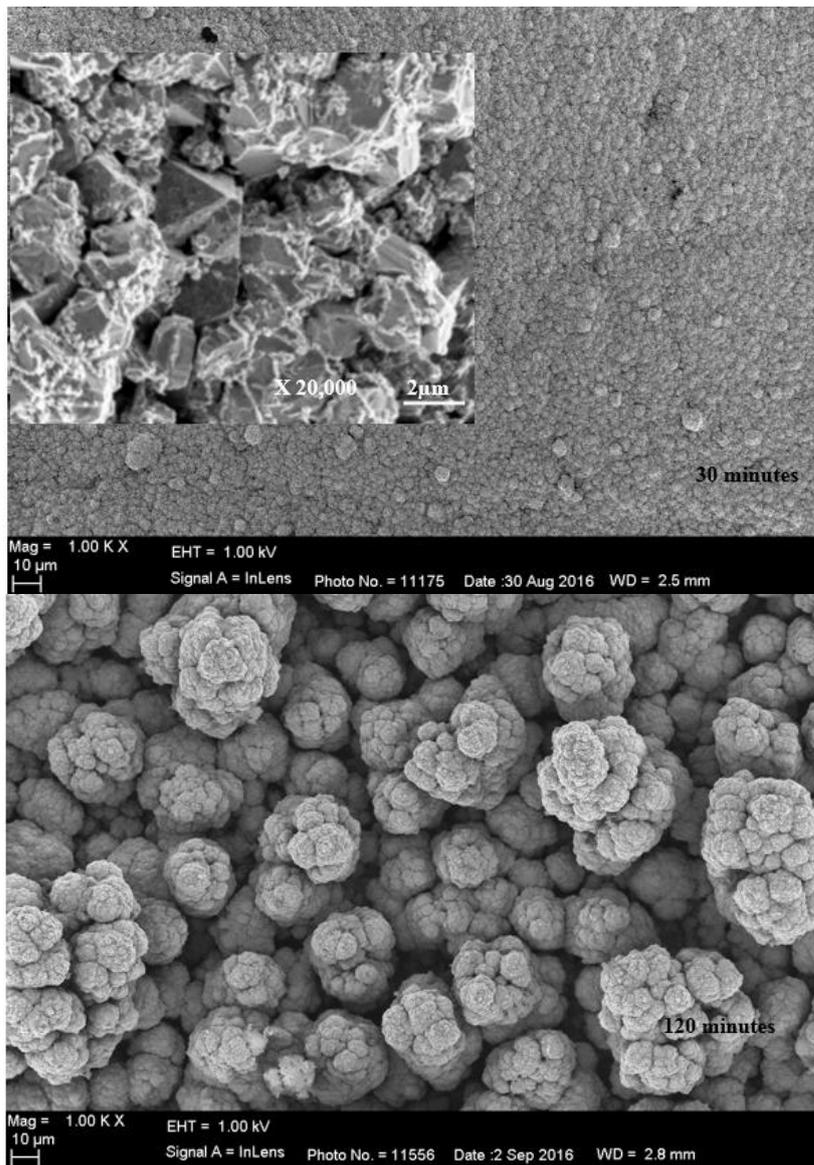


Figure 2: SEM images of ZrC layers deposited for 30 and 120 minutes respectively.

## References

- [1] M.K. Meyer, R. Fielding, J. Gan, Fuel development for gas-cooled fast reactors, *J. Nucl. Mater.* 371 (2007) 281–287.
- [2] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L.L. Snead, Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 718–742.
- [3] K. Minato, T. Ogawa, Research and development of ZrC-coated particle fuel, *Proc. Glob. Atoms Prosper. Updat. Eisenhower’s Glob. Vis. Nucl. Energy.* 1068 (2003).
- [4] C. Liu, K. Li, H. Li, S. Zhang, Y. Zhang, X. Hou, Synthesis, characterization, and ceramization of a SiC-ZrC-C preceramic polymer precursor, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 2824–2831. doi:10.1007/s10853-015-8840-4.
- [5] J.H. Park, C.H. Jung, D.J. Kim, J.Y. Park, Temperature dependency of the LPCVD growth of ZrC with the ZrCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> system, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 324–328. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.09.009.
- [6] Y. Yang, W.-Y. Lo, C. Dickerson, T.R. Allen, Stoichiometry effect on the irradiation response in the microstructure of zirconium carbides, *J. Nucl. Mater.* 454 (2014) 130–135. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.07.071.
- [7] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, Pearson, 2001.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Fe DOPED NANODIAMOND POWDERS BY Fe ION IMPLANTATION METHOD

H. Niu\*, C.H. Chen\*, K. Srinivasu\*, B.R. Lin\* and Y.C. Yu<sup>#</sup>

*\*Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan 30013 e-mail: [hniu@mx.nthu.edu.tw](mailto:hniu@mx.nthu.edu.tw)*

*<sup>#</sup>Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei, Taiwan 11529*

Diamond is a material with superficial properties such as wideband gap, high thermal conductivity, biocompatibility and chemical inertness. Diamond exists in particles form with size in few 100 nm called as nanodiamonds (NDs), which consists with outstanding optical properties [1]. In addition, NDs have great advantage of tunable structure and non-toxicity, which allow them to have a great potential in biomedical applications [1]. Diamond can accommodate the versatile impurities due to its wideband gap, results in creation of various color centers like nitrogen-vacancy (NV), silicon-vacancy (SiV), Ni, Cr, Ge, Ni-Si complex etc. The prominent color centers of diamond are NV center [2] and SiV center [3], which works as outstanding biomarkers due to low photobleaching and high biocompatibility.

NDs have the great advantage is ease and ability in functionalization with biomolecules leads to the prime candidate in single particle tracing in cells and drug delivery. NDs also employed for in vivo tracking in magnetic resonance imaging (MRI) contrast agent along with gadolinium due to their feasibility [4]. It is emerging the interest in NDs, which can works as good biomarker as well as MRI contrast agent. Therefore, in the present study, we have developed a process in fabricating the magnetic NDs by Fe-ion implantation process and investigated the surface modification characteristics. The resultant optical and magnetic properties were demonstrated.

The preparation of Fe-NDs was started with detonated ND powder (Size ~100 nm, Element Six Co.) has been dissolved in distilled deionized water (DD water). This solution was dispersed on an oxidized silicon wafer and dried under a lamp. The ND powders covered SiO<sub>2</sub>/Si wafers were placed in a vacuum chamber for Fe-ion implantation. The Fe-ion implantation was performed with using the SNICS-II (National Electronics Corp.) ion source (FeP cathode). The Fe-ion implantation in to NDs was carried out with Fe-ions energy of 72 keV and implantation dose of  $3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

The longitudinal range and range straggling of the Fe ions in diamond were estimated by a computer simulation stopping and range of ions in matter (SRIM, <http://www.srim.org/>). The ion ranges of Fe-ion implantation in diamond is shown in Fig.1, which reveals that the penetration depth of Fe ions in diamond for implantation energy of 72 keV is 33.6 nm with straggling of 8.8 nm. Later on the implantation, the NDs/SiO<sub>2</sub>/Si samples have been annealed at 600 °C for 3 hours in ambient atmosphere to heal the damage of NDs due to Fe ion implantation. Further Fe implanted NDs were collected from the /SiO<sub>2</sub>/Si wafers by using the ultrasonic bath of 5 ml DD water.

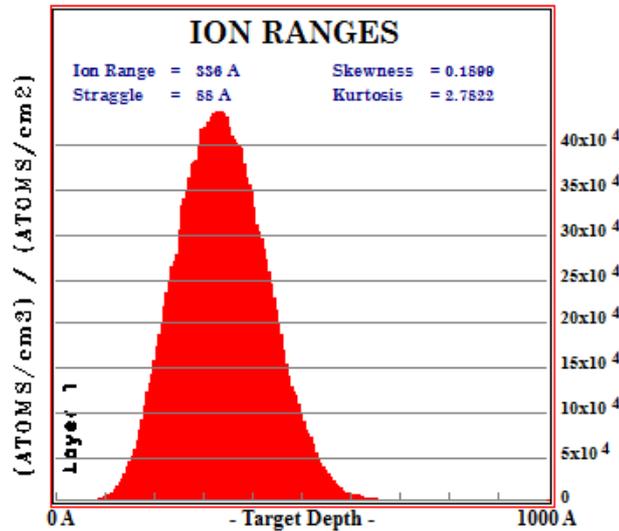


Fig. 1 SRIM simulation results of penetration depth estimations for Fe implantation on NDs with implantation energy of 72 keV.

The impact of Fe-ion implantation on bonding structure and surface modification of NDs were investigated by using the UV Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Generally, the high quality, defect less and stress free diamond exhibits the characteristic Raman resonance peak at 1332 cm<sup>-1</sup> [5]. Fig. 2(a) shows the UV Raman spectrum of the as received NDs, which depicts the sharp Raman peak at 1332.56 cm<sup>-1</sup> (diamond) with FWHM value of 8.24 cm<sup>-1</sup> and broad peak at 1579.6 cm<sup>-1</sup> (G-band) [5]. This Raman spectrum demonstrates that the NDs are consisted with sp<sup>2</sup>-carbon on the surface, which mostly originated in the detonation process.

The Fe-implanted and annealed Fe-NDs were exhibited with interesting results, which shown in Fig. 2(b) indicating that the G-band has been vanished and the sharp Raman peak is presented at 1332.02 cm<sup>-1</sup> with FWHM value of 8.86 cm<sup>-1</sup> [5]. The shift in Raman peak to 1332.02 cm<sup>-1</sup> of annealed Fe-ND reveals that, the annealing process leads to release of the

strain in NDs. In addition, an increase in FWHM value of diamond Raman peak is observed for annealed Fe-ND. The broadening of Fe-NDs are solely due to the decrease in NDs size, which occurred by annealing process in atmosphere. The Raman spectrum of as received NDs confirms the presence of graphite on NDs, which is etched out in annealing due to the presence of oxygen in ambient atmosphere results in decrease in the NDs size. Furthermore, the Fe-implantation has prominent effect on surface modification due to its catalytic nature, which could have impact in drug delivery and bio-imaging applications. Therefore, systematic study is performed on as received NDs, Fe-implanted NDs and annealing performed Fe-NDs using FTIR spectroscopy. Furthermore, to investigate the magnetic and optical properties of Fe-NDs, electron paramagnetic resonance spectroscopy and photoluminescence spectroscopy studies have been accomplished.

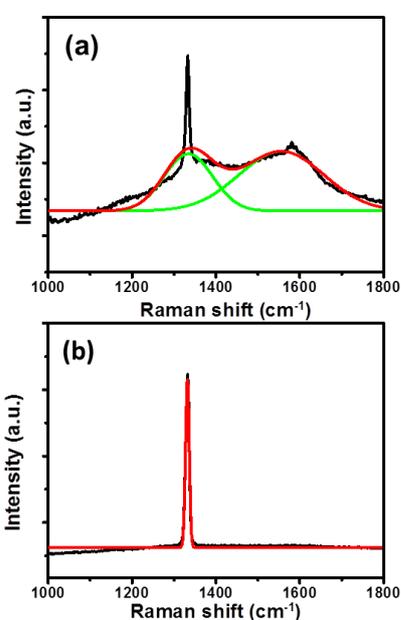


Fig. 2 UV Raman spectra of (a) As received ND (size ~ 100 nm) and (b) Fe-ion implanted with energy of 72 keV and annealed at 650 °C for 3 hours in atmosphere.

#### References:

1. V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nature nanotechnology* 7, ( 2012) 11.
2. C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 290.
3. C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, B. Burchard, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39 (2006) 37.
4. K. Sheemah, *Int J Pharm Sci Inv*, 3 (2014) 40.
5. A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 121405.

## Zn ION IMPLANTED Si MODIFICATION BY SWIFT Xe ION IRRADIATION

V.V. Privezentsev<sup>1,\*</sup>, V.A. Skuratov<sup>2,3)</sup>, V.S. Kulikauskas<sup>4)</sup>, A.V. Makunin<sup>4)</sup>, S.V. Ksenich<sup>5)</sup>,  
E.A. Steinman<sup>6)</sup>, A.N. Tereshchenko<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup>*Institute of Physics & Technology, Russian Academy of Sciences, 117218 Moscow, Russia,  
\*)privezentsev@ftian.ru*

<sup>2)</sup>*Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, 141980, Russia*

<sup>3)</sup>*National Research Nuclear University "MIPhI", Moscow 115409, Russia*

<sup>4)</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991,  
Russia*

<sup>5)</sup>*National Research Technological University "MISiS", Moscow 119049, Russia*

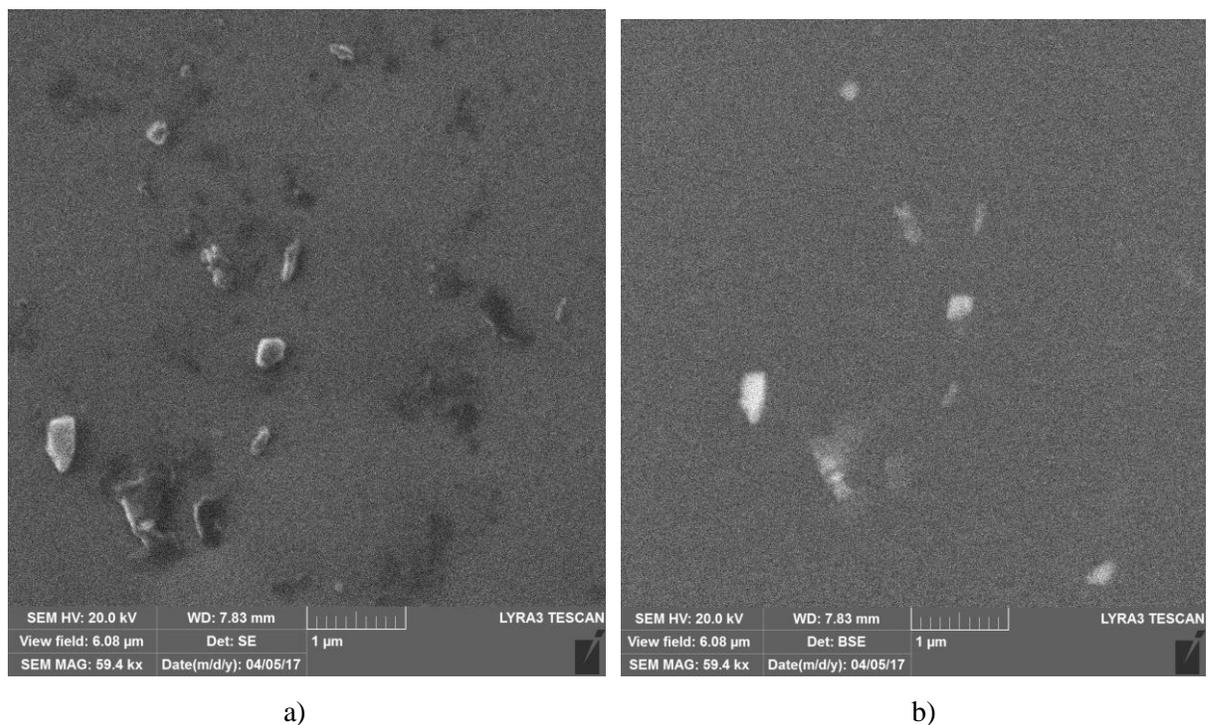
<sup>6)</sup>*Institute of Solid-State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow distr.  
142432, Russia*

The properties of metal nanoparticles (NPs) are comprehensively investigated because of its possible application in modern opto/microelectronic devices. Metal zinc NPs can be use in UV photo-detectors based on surface plasmon resonance phenomena [1]. There are a number of publications attempted to the formation of metal NPs by supersaturation of silicon with these metals. Among them there are works connected with formation of Zn NPs in Si ion implantation [2-4]. In recent years, there were much attention has been paid to the problems of creating combined microelectronics and photonics systems on silicon substrate. So silicon is non-direct semiconductor, it is not a convenient material for these purposes. The important task is the search for ways to synthesize NPs with a narrow size distribution. Swift heavy ion irradiation (SHI) beams allows selectivity to control the dimensions of formed NPs [5]. As known SHI irradiation lead to formation of so-called latent tracks (nanometer-sized disordered regions around ion trajectory) in many oxide crystals and corresponding track-associated radiation damage may induce the change of NP form from spherical to ellipsoidal. This effect is most noticeable for multiple (about 100 times) SHI impacts [6]. In this work the Zn nanoparticles were synthesized in Si by high-dose and low-energy Zn ion implantation. Then there was carried out the modification of implanted samples by high-energy Xe ion irradiation.

The single crystal n-Si(100) substrates were implanted by  $^{64}\text{Zn}^+$  ions with a dose of  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  and energy of 50keV. In this case, according to SRIM soft [7] calculation the Zn ion projective range in Si was  $R_p=40\text{nm}$ . To avoid the substrate significant heating effect compared to room temperature the ion beam current density was less than  $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . After Zn ion implantation in amorphous Si substrate layer the amorphous Zn metal NPs with average radius of

4 nm were existed [8]. After implantation the substrates were subjected to irradiation at room temperature by  $^{132}\text{Xe}^{26+}$  ions with energy of 167MeV to fluencies ranged from  $1 \times 10^{12}$  up to  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  at  $45^\circ$  incident angle to surface normal.

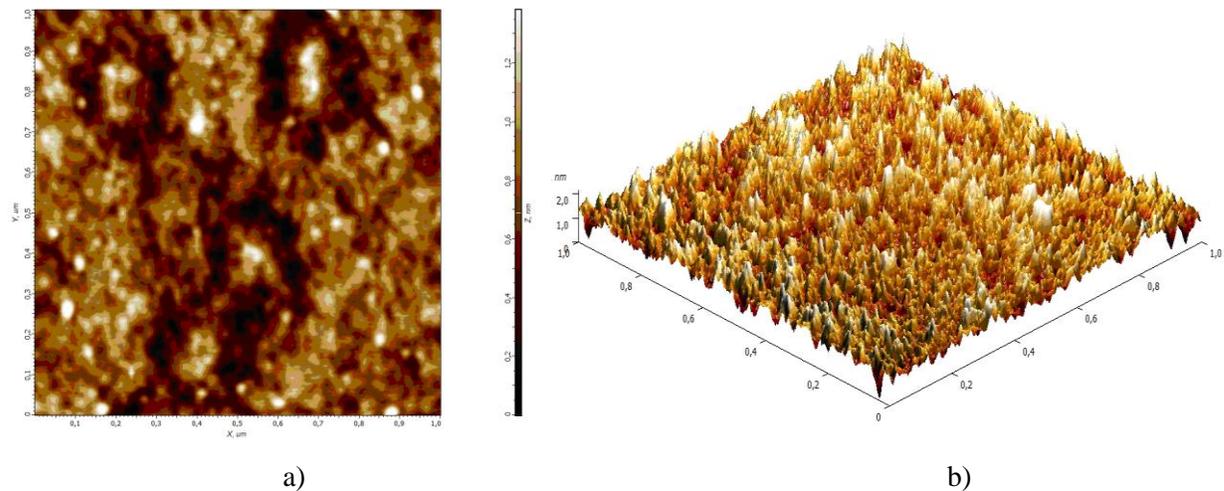
Structural changes in pre-implanted, Zn implanted and Xe irradiated samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) LYRA3 (TESCAN) in a second emission (SE) and back scattering (BSE) modes. The last mode can us to obtained so-called Z-contrast. Using the energy-dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis, added to this unit, it is possible to determine the element composition of the subsurface layer and obtain the element mapping. The topology of the sample surface was studied using atomic force microscope (AFM) NTEGRA (NT-MDT) in a tapping mode. The photoluminescence (PL) spectra were carried out in a spectral range of 350-800nm with photo excitation using He-Cd laser with wavelength of 325nm at temperature range 10-300K.



**Fig. 1.** SEM-SE (a) and BSE (b) images of Zn implanted and Xe ( $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ ) irradiated Si substrate.

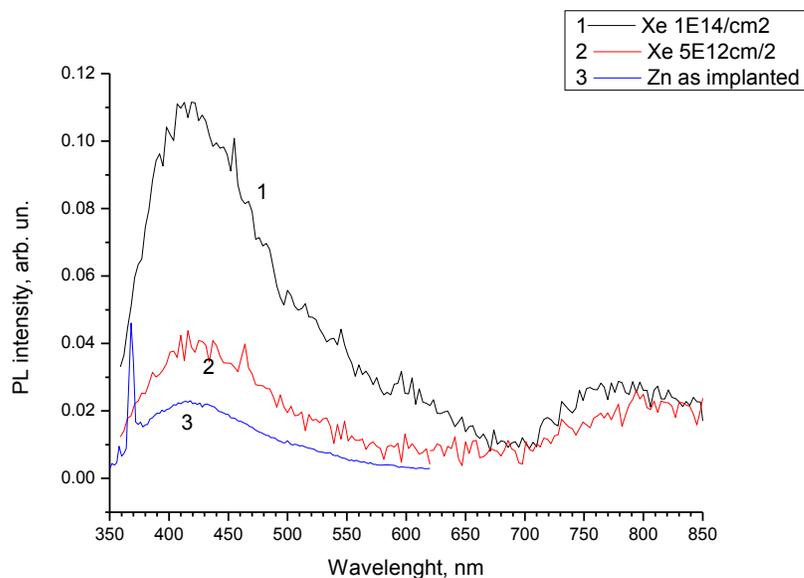
On Fig.1 there are presented the SEM SE (a) and BSE (b) images of the surface for the sample implanted and irradiated. In this image we can see a bright spot, and numerous dark spots. Their size is order 100nm. Bright spot is at the sample surface, and the dark spots are small surface pores with shallow depth. In Fig. 1b one can see that in the BSE mode (Z-contrast) the bright spot are left and dark spots are gone. Those, the bright spot have a mass greater than the element mass

of the Si substrate matrix, i.e., it certainly Zn-contained NP. Dark spots in this image are not, i.e., they belong to the sublayer matrix. Our conclusions are confirmed by EDS microanalysis. From such a spectrum follows that except for the main elements of the substrate, namely, silicon Si-K line 71.45 at% and oxygen O-K line 1.9 at%, there are Zn impurities Zn-K line 0.44 at% and carbon contaminations C-K line 26.2 at%. From these data, it follows that observed NPs consist of metallic Zn or its chemical compound type of Zn·ZnO as zinc has a higher atomic weight than silicon.



**Fig. 2.** 2D- mage of as Zn implanted surface (a) and 3D image after Xe irradiation with fluence of  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  (b).

Fig. 2a presents a 2D image in AFM mode of the surface topology for the as implanted sample. From this it can be seen that the sample surface is quite smooth, as evidenced by the given numerical data corresponding to this image: Average Surface Inhomogeneity  $S = 0,872$  nm, Average Roughness  $S_a = 0,205$  nm and Root Mean Square of Roughness  $S_q = 0,259$  nm. Such a surface smoothing of a target during implantation is a common phenomenon associated with the sputtering of target upper surface of implanted layer. On a Fig. 2b there are presents a 3D-image of the sample surface after Xe irradiation with fluence of  $1E14/\text{cm}^2$ . One can see on this figure that the surface nonuniformity increased. It follows from the above numerical data relating to this figure: Average Surface Inhomogeneity  $S = 1,26$  nm, Average Roughness,  $S_a = 0,218$  nm and Root Mean Square of Roughness,  $S_q = 280$  nm. Such a change after irradiation in the topology structure is attributed to the formation radiation effects in subsurface Si layer as compared with as implanted sample. It should be noted that by the AFM method we investigated sensibly uniform surface without any artifacts shown in Fig.1.



**Fig. 3.** PL spectra at 10K of Zn as implanted (3) and after irradiation samples with Xe fluences,  $\text{cm}^{-2}$ : 1 -  $1 \times 10^{14}$ , 2 -  $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ .

On Fig. 3 there are presented the PL spectra of Zn as implanted and Xe irradiated samples. On Fig. 3 (curve3) one can see that for as Zn implanted sample the PL narrow peak at a wavelength of 370nm is observed. This peak is due to ZnO phase germination and connected with exciton recombination. Also we can observe the broadened peak at a wavelength of 425 nm. This peak is due to radiation-induced point defects and their clusters. After irradiation by swift Xe ions the PL peak at a wavelength of 370nm disappeared. This indicates that the phase of ZnO is lost. During Xe irradiation PL peak at 425nm increases with increasing of Xe fluence. Also one can see the broadened PL peak at a wavelength of 800nm, which is also apparently associated with radiation effects and track formation after Xe irradiation.

1. U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clucters. Springer, Berlin, 1995.
2. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto. Mater. Lett. 2011 (222) 96.
3. Y.Y. Shen, X.D. Zhang, D.C. Zhang, Y.H. Xue, L.H. Zhang, C.L. Liu. Mater. Lett. 2011 (65) 2966.
4. V.V. Privezentsev, V. S. Kulikauskas, E. Steinman, A. Tereshchenko, A. Bazhenov, N. Tabachkova, A. Batrakov, phys. stat. sol. (c) 2015 (12) 1170.
5. C. D'Orleans, J. Stoquert, C. Estourne's, C. Cerruti, J. Grob, J. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, Phys. Rev. B 2003 (67) 220101R.
6. F.F. Komarov, O.A. Milchanin, V.A. Skuratov, M.A. Mokhovikov, A. Janse Van Vuuren, J.N. Neethling, E. Wendler, L.A. Vlasukova, I.N. Parkhomenko, B.N. Yuvchenko. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2016 (80) 160.
7. J.F. Ziegler, J.P. Biersack. SRIM 2013 (<http://www.srim.org>).
8. V.V. Privezentsev, N.Yu. Tabachkova, K.B. Eidelmanb, S.V. Ksenich. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2016 (80) 1421.

## INVESTIGATION OF SWIFT HEAVY IONS IRRADIATED ON W THIN FILM DEPOSITED ON 6H-SiC

T. T. Thabethe<sup>1\*</sup>, T. T. Hlatwayo<sup>1</sup>, E. G. Njoronge<sup>1</sup> and N. B. Malherbe<sup>1</sup>.

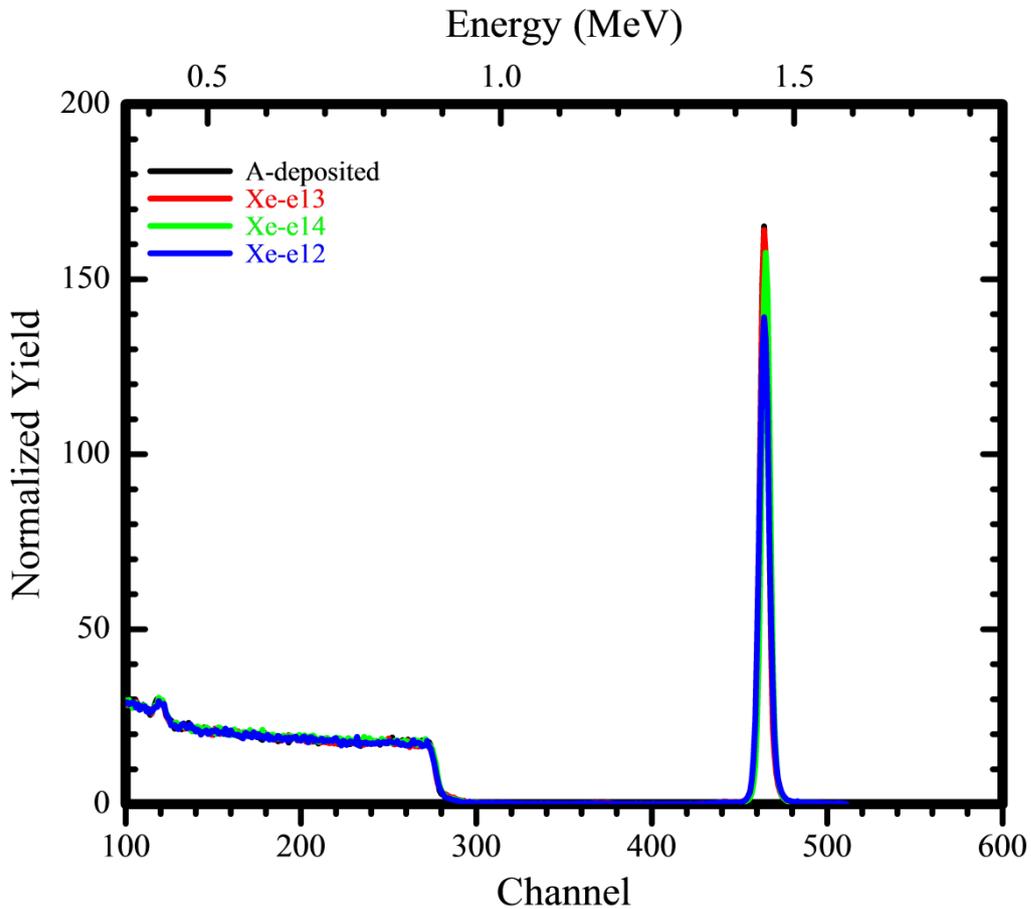
<sup>1</sup>*Physics Department, University of Pretoria, Pretoria, South Africa*

Silicon carbide is a semiconductor with a vast number of applications such as electronic devices, nuclear reactors, etc. The use of SiC is due to its exceptional properties like high thermal resistance, small neutron capture cross-section and high stability under neutron irradiation [1-3]. In nuclear reactors, the coated fuel particle such as the tristructural-isotropic (TRISO) use SiC as the main diffusion barrier for radioactive fission product (FPs). Previous studies have reported attacks on SiC by zirconium (Zr) and palladium (Pd) fission products [5-6], leading to degradation of the SiC. To improve the SiC properties, tungsten (W) was coated on SiC to serve as one of protective layer for SiC against FPs. To test the effectiveness of W-SiC against FPs, swift heavy ions (SHI) were irradiated on W-SiC. This SHI irradiation imitates the process taking place during the fission process in fuel particles. During this fission process in nuclear reactors, nuclides having with large energy range are released. The energy range includes energies of  $E > 5$  MeV. These energies are equivalent to that of swift heavy ions (SHIs) irradiated.

Detectors using W-SiC at high temperature can be fabricated from W-SiC Schottky diodes [7]. The W-SiC contacts would be exposed to high temperatures and irradiation by fission fragments which may lead to interactions at the W-SiC interface. These interactions may lead to the degradation of the SiC layer and W-SiC contacts. It is important to understand the basic mechanisms of phase transformations between W and SiC under irradiation with heavy ions, at energies (MeV range) in the electronics stopping power regime, corresponding to the energy of fission fragments.

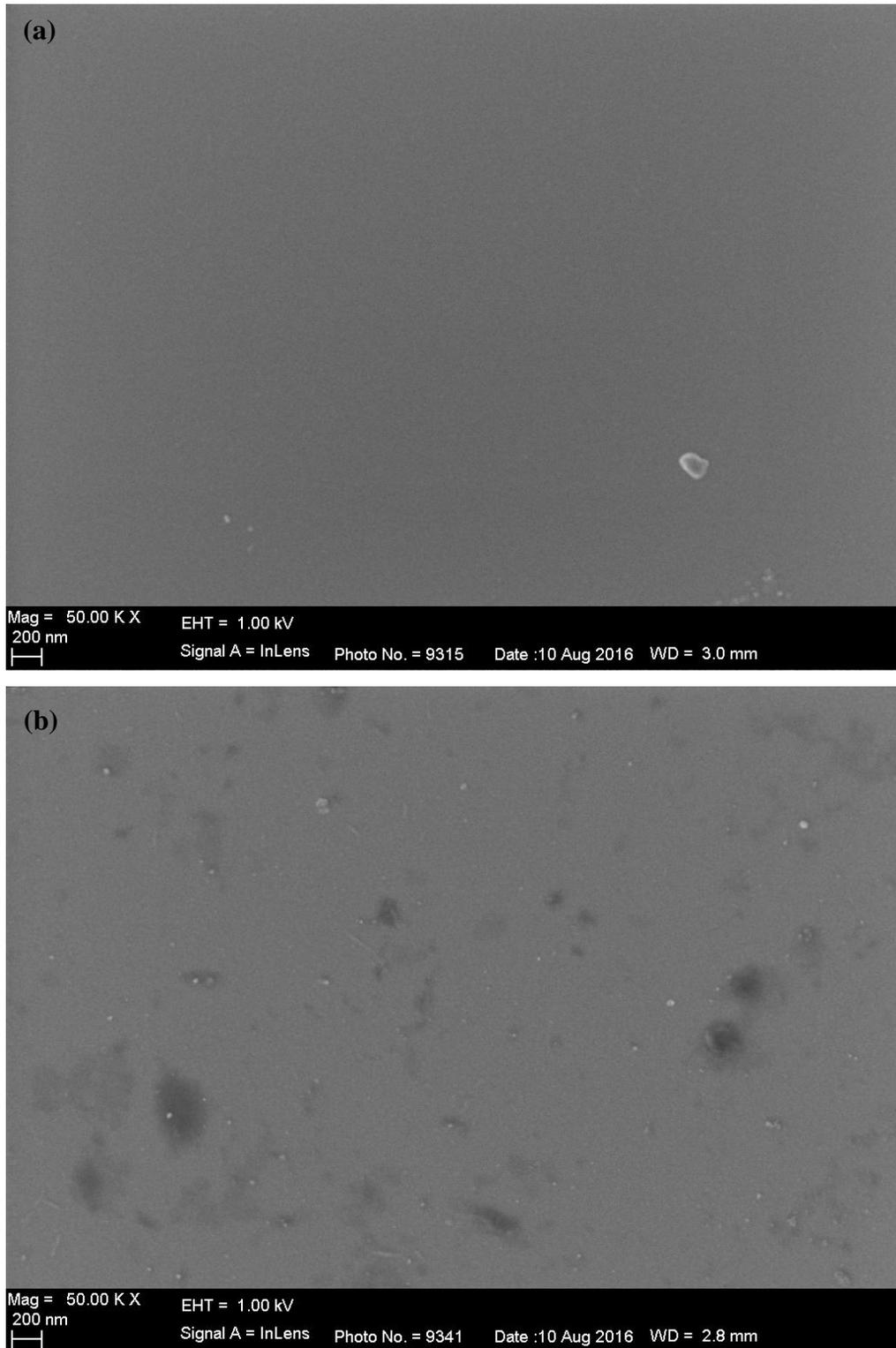
The 6H-SiC single-crystal, semi-insulating wafers were cleaned by chemical treatment to remove any contamination and oxide layer. The Thin W films were sputter-deposited on the 6H-SiC wafer by initially mounting the wafer on a rotating sample holder to ensure that a uniform layer was deposited. The base pressure in the chamber was first pumped down to  $10^{-7}$  Torr and then subsequently filled with Argon (Ar) gas to a pressure of  $10^{-3}$  Torr. The W-SiC deposited samples were then irradiated with  $Xe^+$  ions of 167 MeV, with fluences of

$5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ,  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  and  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature. The samples were then analysed using Rutherford backscattering spectrometry (RBS), Scanning electron microscopy (SEM) analysis and grazing incidence X-ray diffraction.



**Figure 1:** The overlay of RBS spectra of the sample before and after irradiation with  $\text{Xe}^+$  ions at different fluences.

Figure 1 shows the RBS analyses before and after irradiation with the  $\text{Xe}^+$  ions at different fluences. The results indicate a decrease in the W peak, which means a reaction between W-SiC was observed after irradiating with  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  fluence of  $\text{Xe}^+$  ions. An increase in irradiation fluence resulted in further reaction between W and SiC. This reaction was influenced by the SHI irradiation on the W-SiC. XRD showed a formation of carbides WC and silicide  $\text{WSi}_2$  after irradiation. Figure 2 displays the SEM results for as-deposited sample and the  $\text{Xe}^+$  sample irradiated with a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . The as-deposited image (figure 2(a)) indicated a very smooth surface with tiny grains evenly distributed on the SiC surface. Irradiation with a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  showed black round spots, these black spots show the irradiated region.



**Figure 2:** SEM images of W-SiC (a) before irradiation and (b) after irradiating with  $Xe^+$  ions with a fluence of  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

- [1] L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo and D. A. Petti, *J. Nucl. Mater.*, 2007, 371, 329.
- [2] N. G. van der Berg, J. B. Malherbe, A. J. Botha, E. Friedland and W. A. Jesser, *Surf. interface Anal.*, 2009, 42, 1156;
- [3] N. G. van der Berg, J. B. Malherbe, A. J. Botha, E. Friedland and W. A. Jesser, *Surf. interface Anal.*, 2009, 42, 1377.
- [4] I. Tsiaoussis, N. Frangis, C. Manolikas, T.A. Nguyen Tan, *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 368.
- [5] E.G. Njoroge, C.C. Theron, J.B. Malherbe, O.M. Ndwandwe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 332 (2014) 138.
- [6] D.A. Petti, J. Buongiorno, J.T. Maki, R.R. Hobbins, G.K. Miller, *Nucl. Eng. Des.* 222 (2003) 281.
- [7] L. Knoll, V. Teodorescu, and R. A. Minamisawa, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 37 (2016) 10.

# INVESTIGATION OF THE ANNEALING PROCESS OF GRAPHENE OXIDE TO OBTAIN GRAPHENE BASED ON THE PHOTOELECTRON ENERGY SPECTRA ANALYSIS

V.P. Afanas'ev<sup>1</sup>, G.S. Bocharov<sup>1</sup>, A.V. Eletsii<sup>1</sup>, A.S. Gryazev<sup>1</sup>, P.S. Kaplya<sup>2</sup>, M. Köppen<sup>3</sup>,  
O.Yu. Ridzel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 111250 Moscow, Russia, e-mail: v.af@mail.ru;*

<sup>2</sup> *Moscow, Russia, e-mail: Pavel@Kaplya.com;*

<sup>3</sup> *Berlin, Germany, e-mail: martin\_koeppe@gmx.de;*

## Introduction

Graphene is a two-dimensional nanomaterial which possesses unique physical and chemical characteristics which opens up many opportunities for the usage of this material in electronics, electrochemistry, solar energy and other areas of high technologies. Practical realization of these perspectives requires elaboration and development of effective methods for production of this material in macroscopic quantities. One of the most promising solution is based on the reduction of graphene oxide (GO). Among various approaches the thermal reduction of GO seems to be of the most promising candidate for technical application [1].

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is one of the most popular methods for surface analysis today [2]. Here, it is applied to study the dynamics of the recovery process of graphene from graphene oxide by analyzing the photoelectron emission spectrum of the C 1s core level signal and its electron energy loss region. Ordinary studies based on traditional procedures of background subtraction and quantification of the component composition by using the areas of the peaks is leading to well-known ambiguities and errors. In [3] it is shown that elastic peaks and the inelastic scattering background are overlapped, and the latter must be subtracted. To understand the physical causes of photoelectron energy losses determined by electron subsystem state of the sample it is necessary to derive the differential single scattering inelastic cross section  $x_{in}(\Delta)$  using the signal formed by multiple elastic and inelastic scattering events. The sequential technique of determining  $x_{in}(\Delta)$  is presented in [4]. An additional problem is caused by the carbon itself. The determination of the differential cross sections of carbon is demanding. Normally, different studies of the same material by different groups lead to the same cross sections for the material. However, studies of different groups and/or different samples of carbon have come to different cross sections. Thus, we cannot rely on literature values and have to determine the differential cross section of our carbon samples in this study as well.

## **Experiment**

### *1. Experimental process of GO samples preparing*

Graphene oxide produced by the standard Hummers method [5] was used as an initial material. The thermal treatment of graphene oxide samples was performed in a high temperature furnace planar GROW-2S designed in the Company PlanarTech for CVD growth of nanostructures at a slow flow of Ar ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) at a pressure of 1 Torr. Experiments performed imply that the reliable well reproducible results are obtained only at a quite slow heating the samples up to the desired temperature. Thus, heating the samples at a rate higher than  $1^\circ\text{C/s}$  promotes an explosion-like destruction of the material. For this reason, the furnace was heated from the room temperature up to  $200^\circ\text{C}$  at a rate of  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  while the rate of the subsequent heating up to the treatment temperature was about  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . The duration of the thermal treatment was 10 min. for all the temperatures. At the termination of the thermal treatment the furnace was switched off and cooled down a room temperature in a natural way during an hour. The density of samples was measured by the use of the balance Sartorius QUINTIX124. Therewith the size of samples was measured by means of a micrometer. The measurements indicate the spread in the thickness of samples of about 20%. Since this parameter is used at determination of the conductivity of samples, this non-homogeneity is the main source of the measurement error.

### *2. Experimental technique of samples analysis by using XPS*

All XPS experiments are carried at the Forschungszentrum Jülich, Germany by using a multi-chamber UHV-setup with a base pressure of  $1 \cdot 10^{-10}$  hPa from Prevac. The system is equipped with the hemi-spherical analyser R4000 and a monochromatic Al  $K\alpha$  X-ray source MX 650 for X-ray photoelectron spectroscopy both from Scienta-Omicron. The angle of the incident photons with respect to the surface normal of the sample is  $45^\circ$ . Photoelectrons are detected in the direction of the surface normal. The angle between incident photons and detected electrons is  $135^\circ$ . For each of the four samples C 1s core level spectra with an extended kinetic energy range from approx. 1150 eV to 1250 eV are recorded (see Fig. 1). The three graphene oxide samples which are annealed at  $25^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$  are insulators. Therefore the sample is irradiated by electrons with a kinetic energy of 10 eV from a flood source (Prevac FS40A) to avoid charging of the sample. The fourth sample which is annealed at  $600^\circ\text{C}$  is conducting and no charge compensation is applied.

## Results and discussion

All calculation algorithms were performed in [6]. The energy spectrum of the photoemission GO 1s line was determined as the sum of fourth terms:

$$Q^{1s}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = Q^{1sC}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) + Q^{1sCO}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) + Q^{1sCO_2}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) + Q^{1sCOH}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$$

The coefficients  $Q_0^{1sC}(\mu_0, \mu, \varphi)$ ,  $Q_0^{1sCO}(\mu_0, \mu, \varphi)$ ,  $Q_0^{1sCO_2}(\mu_0, \mu, \varphi)$  and  $Q_0^{1sCOH}(\mu_0, \mu, \varphi)$  are identified with the intensities of no loss peaks and correspond to photoelectron emission from carbon, carbon oxide, carbon dioxide and carbon hydroxide, respectively, having different chemical shifts. After determining these coefficients in first-principles calculation is performed on the base of Eqs. from [6] by using the differential single scattering elastic cross section:

$$x_{el} = \frac{(Q_0^{1sC} + Q_0^{1sCO_2} + Q_0^{1sCO} + Q_0^{1sCOH})x_{elC} + (Q_0^{1sCO} + Q_0^{1sCO_2} + Q_0^{1sCOH})x_{elO} + Q_0^{1sCOH}x_{elH}}{Q_0^{1sC} + 2Q_0^{1sCO} + 2Q_0^{1sCO_2} + 3Q_0^{1sCOH}}$$

An average inelastic mean free path is given by:

$$l_{in} = l_{inC} \frac{Q_0^{1sC}}{Q_0^{1sC} + Q_0^{1sCO} + Q_0^{1sCOH} + Q_0^{1sCO_2}} + l_{inCO} \frac{Q_0^{1sCO}}{Q_0^{1sC} + Q_0^{1sCO} + Q_0^{1sCOH} + Q_0^{1sCO_2}} +$$

$$+ l_{inCOH} \frac{Q_0^{1sCOH}}{Q_0^{1sC} + Q_0^{1sCO} + Q_0^{1sCOH} + Q_0^{1sCO_2}} + l_{inCO_2} \frac{Q_0^{1sCO_2}}{Q_0^{1sC} + Q_0^{1sCO} + Q_0^{1sCOH} + Q_0^{1sCO_2}}$$

Intensity reduction of CO 1s peak identifying with oxide carbon as compared with C 1s peak is clearly seen from Fig. 1. There is some evidence that the recovering process have a threshold behavior. The energy loss structure inherent for graphene can be seen only for the fourth sample, annealing at  $T=600^\circ\text{C}$ . Here we can see  $\pi$ -plasmon peak at 6.5 eV together with  $(\pi+\sigma)$ -plasmon peak at 26 eV. According to the result of measurements of the conductivity dependence on the treatment temperature, the most prominent change in the conductivity of the reduced graphene oxide (RGO) occurs within the temperature interval between 100 and 200°C. Within this temperature range the conductivity changes by about five orders of magnitude – from  $10^{-3}$  up to 100 S/m. The consequent heating of the material results in a considerably smoother enhancement of the conductivity. The maximum value of the conductivity reached ( $\sim 3500$  S/m) is about one order of magnitude lower than the reference value of the conductivity of graphite. However, taking into account that the density of RGO treated at the temperature of 800°C account about  $0.5 \text{ g/cm}^3$  which is about 4.5 times as low as the density of crystalline graphite, one obtains that the conductivity of the material accounted for one graphene layer is only two times lower than that for graphite. Such a small difference is caused probably by the structure of RGO consisted of a multitude of micron size fragments.

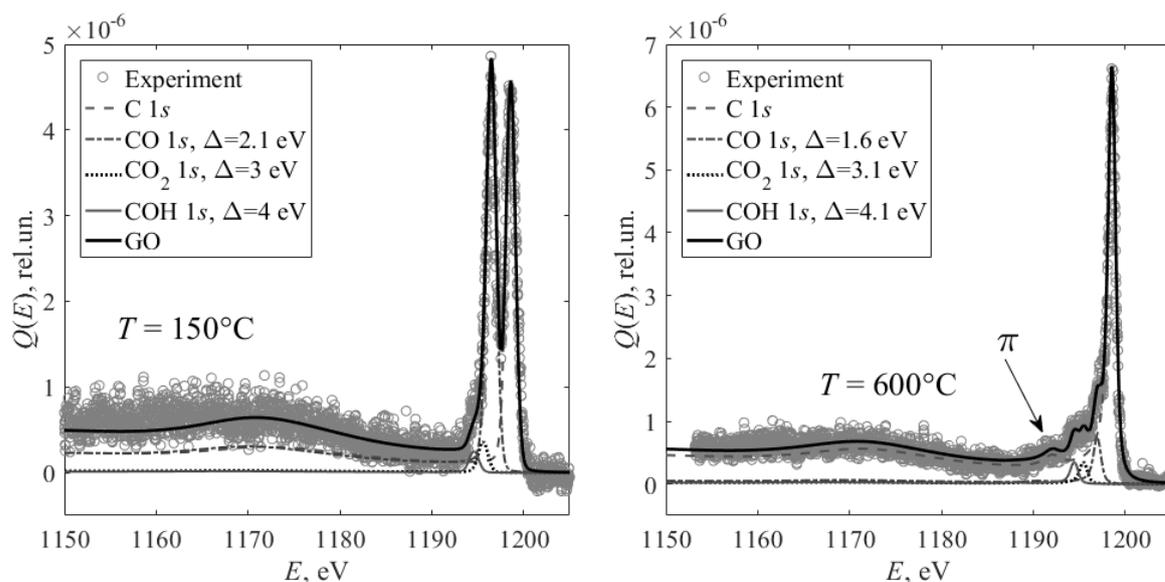


Fig. 1 XPS spectra for GO at the annealing temperatures:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 600^{\circ}\text{C}$ .

## Conclusions

The differential single scattering inelastic cross sections of all the graphene oxide (GO) samples were derived by using the fitting procedure. Using the obtained cross sections one can calculate multiple scattering signal which forms the background. Only the cross section allows us getting information about real mechanisms of energy loss in the sample. Thus, we are able to reproduce the XPS spectrum without the use of any background. We have presented that XPS analysis in a broad range of energy losses allows getting significantly more information about the sample than peak shape analysis. Following the obtained cross sections, while oxygen is presented in the sample  $\pi$ -plasmon won't be seen in energy loss spectrum. Thus, the differential inelastic cross section for fourth sample (the annealing temperature  $T=600^{\circ}\text{C}$ ) corresponds to multi-layered graphene.

## Acknowledgments

XPS spectra are recorded at Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung - Plasmaphysik, 52425 Jülich, Germany.

The work has been performed within the frame of the State Task № 3.1414.2017 (Russia).

1. S.H. Huh, Physics and Applications of Graphene – Experiments, 2011.
2. S. Hofmann, Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science, 2013.
3. S. Tougaard, J. Vac. Sci. Technol. A. 14 (1996) 1415.
4. V.P. Afanas'ev, O.Y. Golovina, A.S. Gryazev, D.S. Efremenko, P.S. Kaplya, J. Vac. Sci. Technol. B. 33 (2015) 03D101.
5. W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339.
6. V.P. Afanas'ev, A.S. Gryazev, D.S. Efremenko, P.S. Kaplya, Vacuum. 136 (2017) 146.

## ТРЕКИ И ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ TRACS AND TRACK MEMBRANES

А. И. Виленский  
A.I. Vilenskii

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук, 119333, Москва, Ленинский просп. 59. E-mail: [vilensk@mail.ru](mailto:vilensk@mail.ru)*

Латентные треки (ЛТ) и трековые мембраны как образования микро и нанометрового Представляют собой перспективные объекты для исследования. Особенность таких структур заключается в том, что они имеют дискретный характер. Следы треков высокоэнергетических ионов на поверхности облученных материалов имеют вид бугорков. Например, треки от иона  $\text{Vi}$  имеют вид бугорка диаметром 100 нм и высотой 10 нм.

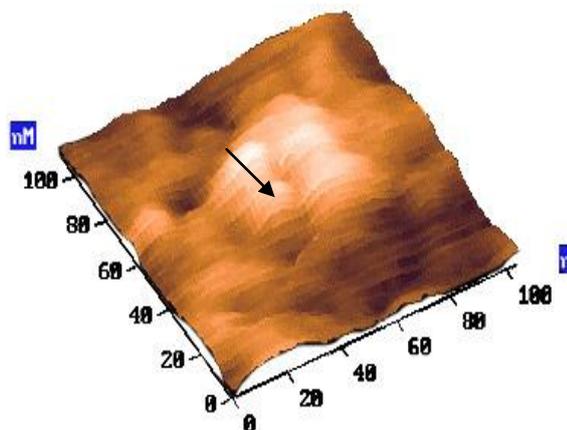


Рис.1а

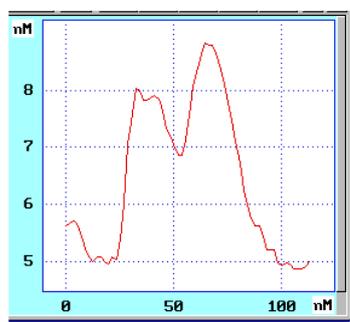


Рис.1б

Рис.1. а - АСМ-изображение трека ("бугорок" – его центр указан стрелкой) иона  $\text{Vi}$  в ПЭТФ ( энергия 3,5 МэВ/а.е.м., флюенс  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ; режим резонансный, область сканирования  $100 \times 100 \text{ нм}$  ); б -профиль изображения трека. Вход в сердцевину трека указан стрелкой.

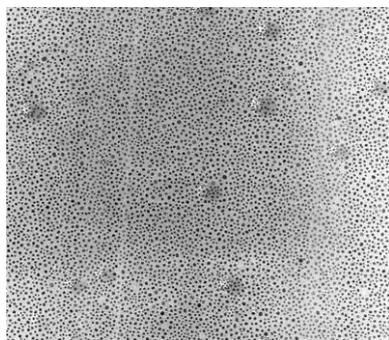


Рис. 2а

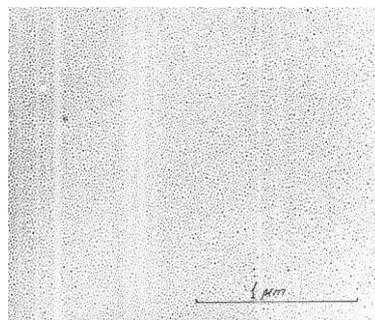


Рис.2б

Рис. 2а. Микрофотография поверхности слюды (мусковит ); декорирование золотом:  
Рис.2а - слюда облучена ионами Хе с энергией 2,6 МеВ/а.е.м. Рис.2б - слюда без облучения.

На рис.2а представлено изображение треков на поверхности слюды, облученной ионами Хе с энергией 2,6 МэВ/а.е.м., плотностью  $5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  и декорированной золотом в вакууме. Размер новообразований - 50 нм, их плотность соответствует плотности облучения. Наличие теней указывает на то, что новообразования и в случае слюды также имеют выпуклую форму. Их размер и форма сохраняются до толщины 15 мкм. На Рис. 2б – исходная поверхность слюды также декорирована золотом.

Образование треков, имеющих на поверхности облученного материала вид бугорков, связано с разрушением материала в области трека, образованием аморфной структуры и удалением низкомолекулярных веществ в виде газообразных продуктов [15

Выдержка, облученного тяжелыми ускоренными ионами ПЭТФ в воде (5-6 часов при 20 °С), существенно изменяет топографию поверхности (рис. 3).

На АСМ-изображении поверхности, при флюенсе ионов Кг  $1,7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$  должно быть 2-3 трека. В действительности изображений, похожих на треки, значительно больше. По-видимому, это связано с тем, что в водном растворе низкомолекулярные продукты удаляются не только из треков, но и из других структурных дефектов пленки никак не связанных с воздействием облучения.

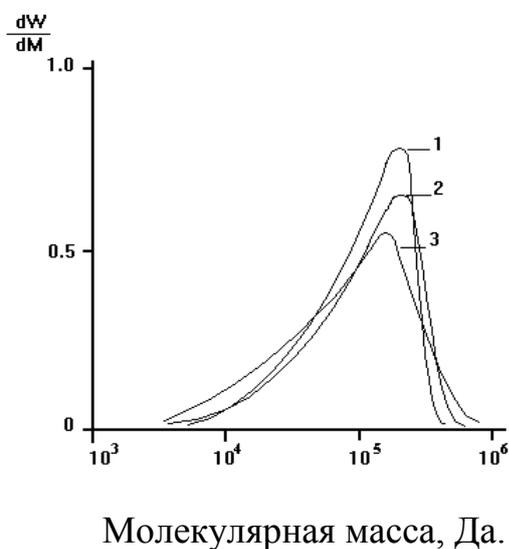


Рис. 3. Кривые ММР образцов ПК, рассчитанные по данным МУЛС: 1 - исходный образец, 2 - образец, облученный ионами Ag с флюенсом  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , 3 - образец, облученный ионами Ag с флюенсом  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . W- массовая доля.

Данные эксклюзионной хроматографии исходного и облученного ионами Кг представлены на рис.3. Уширение кривых свидетельствует о том что при облучении идет как деструкция так и сшивка полимера в области трека.

## PHOTOLUMINESCENCE AND CHEMICAL REACTIVITY OF AMORPHOUS SiO<sub>2</sub> IRRADIATED WITH HIGH FLUENCIES OF SWIFT HEAVY IONS

L. Vlasukova<sup>1</sup>, F. Komarov<sup>2</sup>, I. Parkhomenko<sup>1</sup>, V. Yuvchenko<sup>2</sup>, O. Milchanin<sup>2</sup>, A. Mudryi<sup>3</sup>,  
V. Zyvul'ko<sup>3</sup>, A. Dauletbekova<sup>4</sup>, A. Alzhanova<sup>4</sup>, A. Akilbekov<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Physical Electronics and Nanotechnology Department, Belarusian State University, 5, Kurchatova Str., 220045 Minsk, Republic of Belarus, e-mail: vlasukova@bsu.by*

<sup>2</sup> *A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, 7 Kurchatova Str., 220045 Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup> *Scientific and Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovki Str. 17, 220072, Minsk, Belarus*

<sup>4</sup> *Faculty of Physics and Technical Sciences, L. N. Gumilyov Eurasian National University, 5 Munaitpasov Str., 010008 Astana, Republic of Kazakhstan*

Изучена фотолуминесценция (ФЛ) и скорость травления в 4%-ном растворе фтористоводородной кислоты (HF) структур SiO<sub>2</sub>/Si, облученных ионами Xe<sup>+17</sup> (133 МэВ, 10<sup>10</sup> - 5×10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>). После облучения дозой 10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> и выше регистрировалась интенсивная люминесценция в видимой области и существенное возрастание скорости травления оксидных пленок в растворе HF. Отжиг приводил к гашению ФЛ и уменьшению скорости травления до значения, присущего исходному оксиду. Сделан вывод, что свечение SiO<sub>2</sub> обусловлено введенными при облучении центрами дефицита кислорода. Показано, что соотношение скоростей травления облученного и исходного SiO<sub>2</sub> в 4%-HF можно использовать для оценки уровня радиационных повреждений, введенных большими дозами быстрых ионов.

The aim of this paper is to investigate chemical reactivity and light-emitting properties of SiO<sub>2</sub> layers irradiated with high fluencies of swift heavy ions (SHIs). We have also tried to elucidate a correlation between SHI-induced photoluminescence (PL) and structural transformations of SiO<sub>2</sub> as well as to estimate the influence of high-temperature treatment on the etch velocity and the photoluminescence of irradiated SiO<sub>2</sub> layers.

The 1×1 cm<sup>2</sup> samples were cut from the thermally oxidized Si (100) wafer (the thickness of SiO<sub>2</sub> film ≈ 1 μm), and afterwards were irradiated with 133 MeV Xe<sup>17+</sup> ions to fluencies of (10<sup>10</sup> - 5×10<sup>14</sup>) cm<sup>-2</sup> at the DC-60 cyclotron (Astana, Kazakhstan). After irradiation, a part of the samples was annealed at 1100 °C for 2 hours in Ar atmosphere.

PL measurements were performed at room temperature using a He–Cd laser source at λ = 325 nm. The virgin and irradiated samples as well as the samples after annealing were treated in a 4% aqueous solution of hydrofluoric acid (HF) at room temperature for 6 minutes. A half of the surface of each sample was covered with wax prior etching. The thickness of SiO<sub>2</sub> layer for protected and unprotected regions of the etched samples was evaluated from laser ellipsometry (λ = 632.8 nm). Thus, we could estimate the thickness of SiO<sub>2</sub> layer

removed during the HF-solution treatment. The etch velocity could be determined as a ratio of the removed layer thickness to the etching time.

According to the SRIM'2013 code [1], the electronic energy loss in the SiO<sub>2</sub> layer is nearly constant and amounts to ~13.5 keV/nm. This value is about 2 orders of magnitude higher than the nuclear energy loss in SiO<sub>2</sub>. The calculated radius of molten region (future latent track) formed along the 133 MeV Xe ion trajectory in SiO<sub>2</sub> was 5.9 nm [2]. One can estimate the latent track overlapping using the equation  $K = \pi R_r^2 \Phi$ , where  $K$  denotes the extent of overlapping,  $R$  is the calculated radius of molten region and  $\Phi$  is the ion fluence. The calculated  $K$  values are summarized in Table. One can see that track overlapping is negligible at  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. The irradiated surface is completely covered with tracks at  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. The further fluence increase results in multiple overlapping.

Table - the extent of track overlapping ( $K$ ) for fluencies used in this experiment

Fluence, cm <sup>-2</sup>	$K$
$1 \times 10^{10}$	~ 0
$1 \times 10^{12}$	1
$1 \times 10^{14}$	109
$5 \times 10^{14}$	547

Figure 1 presents the etch velocity in 4% HF solution for irradiated and annealed SiO<sub>2</sub> films as a function of ion fluence. The etch velocity of virgin sample amounts to 17.0 nm/min.

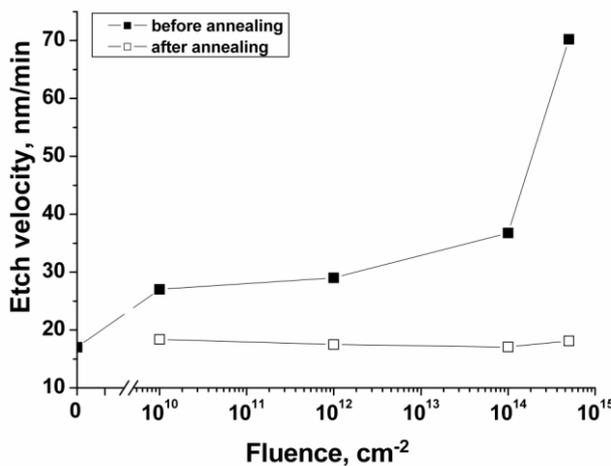


Figure 1 – The etch velocity of SiO<sub>2</sub> films irradiated at different fluencies: (■) as-irradiated samples, (□) irradiated samples after annealing at 1100 °C for 2 hours. The etch velocity of virgin sample ( $V_{virgin}$ ) is marked as a point at the vertical axis.

The etch velocity of irradiated samples ( $V_{irr}$ ) increases with the fluence and reaches the highest value (70.2 nm/min) at  $5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>. One can see that the heat treatment results in the etch velocity recovery practically to its virgin value, obviously, due to damage annealing in the irradiated a-SiO<sub>2</sub>. For explanation, at first, let us discuss a mechanism of latent track transformation into a pore during chemical etching. The presence of E' centers and oxygen

deficient centers with strained bonds around them explains the higher etch velocity along the SHI track [3]. The difference of etch velocities between track region and undamaged SiO<sub>2</sub> matrix results in the pore formation on the spot of latent track. Such scenario is realized for low SHI fluencies. At high fluencies individual track regions are merged, and the SHI-induced microscopic defects with stressed Si–O bonds around them are distributed all over the SiO<sub>2</sub> matrix. We can suggest an enhanced etching rate of such material in comparison with virgin one. In our experiment, track overlapping begins at 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> (Table). Though, there is no substantial difference of etch velocities of SiO<sub>2</sub> irradiated to 10<sup>10</sup> or 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>. At 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, multiple track overlapping takes place, and a quantity of microscopic defects increases substantially. A further accommodation of defects responsible for enhanced etching rate results in the etch velocity drastic increasing at 5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>. The  $V_{irr}/V_{virgin}$  ratio amounts to 2.2 and 4.1 for SiO<sub>2</sub> films irradiated with 1×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> and 5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>, respectively. Let us compare this ratio with the similar parameter  $V_T/V_B$  of the individual track etching process. In regarding to individual track etching,  $V_B$  is the etch velocity of the undamaged a-SiO<sub>2</sub>, whereas  $V_T$  is the etch velocity of damaged material along the ion track. The  $V_T/V_B$  ratio is usually in the range of  $2 < V_T/V_B < 4$  [4]. One can see that the  $V_{irr}/V_{virgin}$  ratio under multiple track overlapping conditions (obtained in our experiment) is in the same range. If the  $V_T/V_B$  ratio is a measure of track region damage at low SHI fluencies, then the  $V_{irr}/V_{virgin}$  ratio can be used to estimate the radiation damage in the SiO<sub>2</sub> matrix irradiated with high SHI fluencies.

Figure 2 shows the PL and reflectance spectra for the virgin and irradiated SiO<sub>2</sub>. Fluence increasing to 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> results in significant growth of PL intensity and in appearance of the band set (390, 450, 550 and 670 nm). The further fluence increase to 5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> leads to the intensity redistribution between blue-violet and red bands. The similar oscillation trend and maxima coincidence in PL and reflectance spectra confirm the light interference after multiply reflections within the film. Taking the interference effect into account, one can suppose that the true PL of the samples irradiated with high fluencies (10<sup>14</sup> and 5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>) could be depicted as one white broad band centered at 550 nm. Annealing does not result in a noticeable PL spectrum change of the virgin sample and of the sample irradiated at 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>. On the contrary, PL quenching after annealing has revealed for the samples irradiated to fluencies  $\geq 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Figure 3 depicts the PL peak intensity as a fluence function. One can see that in the range of low fluencies (10<sup>10</sup> - 10<sup>12</sup>) cm<sup>-2</sup> the PL signal intensity is weak and practically the same as one from the non-irradiated sample. The PL signal increases by 10 times with the fluence increase from 10<sup>12</sup> to 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> and saturates at 5×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>.

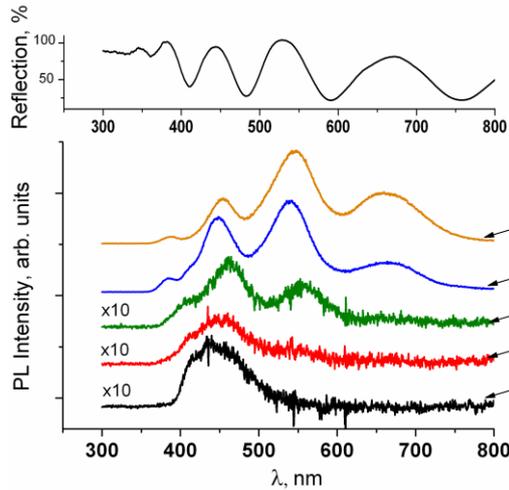


Figure 2 – PL spectra of SiO<sub>2</sub> films: virgin (1), after irradiation with 133 MeV Xe ions to the fluence of  $1 \times 10^{10}$  cm<sup>-2</sup> (2),  $1 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> (3),  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> (4) and  $5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> (5). The upper spectrum depicts the reflectance of the sample irradiated to the fluence of  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>.

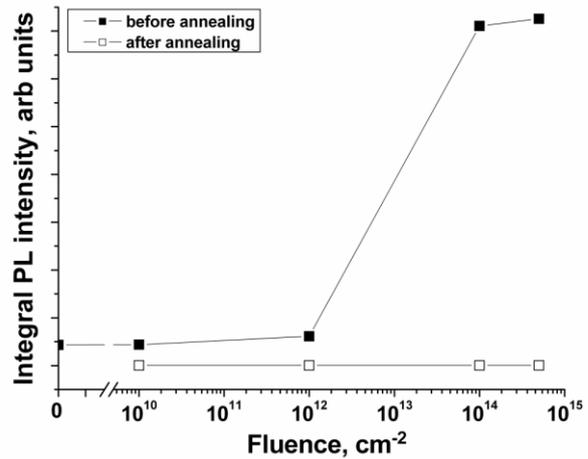


Figure 3 – The integral PL intensity of SiO<sub>2</sub> films irradiated at different fluencies: (—■—) as-irradiated samples, (—□—) irradiated samples after annealing at 1100 °C for 2 hours. The PL intensity of virgin sample is marked as a point at the vertical axis.

It is interesting to compare the fluence dependencies of PL intensity and etch velocity (Figs 2 and 3). Both PL intensity and etch velocity increases with ion fluence. However, unlike of the PL intensity, the etch velocity is continuously increases with fluence up to  $5 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, more slowly at low fluencies and more quickly in the fluence range of ( $10^{14}$  -  $5 \times 10^{14}$ ) cm<sup>-2</sup>. One would expect a saturation of the etching velocity at these high fluences because multiple overlapping of individual damaged zones. But, it is not happened. It is known that the differences in the etch velocity are induced by the deformation fields around damaged zones. Obviously, the process of mechanical stress accumulation lasts yet at the fluence  $> 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> resulting in the modified etching rate. It should be marked practically full recovery of both PL intensity and etch velocity to the initial values after high-temperature treatment. It is known that a heat treatment results in the decomposition of defect's complexes or their conversion to non-radiative recombination centers. Tyschenko [5] reported the similar results on the visible PL of a-SiO<sub>2</sub> films implanted with 200 and 100 keV-Si ions to fluencies of  $3 \times 10^{16}$  and  $1.8 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, respectively. SiO<sub>2</sub> films were annealed at (400 - 1000 °C) for 30 min after the irradiation. From an analysis of the PL dependence on annealing temperature, the author of Ref [5] concluded that the implantation-induced PL of SiO<sub>2</sub> was due to radiative oxygen deficient centers and noticed that the heat-treatment of implanted SiO<sub>2</sub> at 1000 °C resulted in visible PL quenching. These results are in a good agreement with our results.

[1] <http://www.srim.org>.

[2] L. Vlasukova, F. Komarov, V. Yuvchenko, L. Baran, O. Milchanin, A. Dauletbekova, A. Alzhanova, A. Akilbekov, Vacuum 129 (2016) 137.

[3] K. Awazu, H. Kawazoe, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6243.

[4] E. Yu. Kaniukov, J. Ustarroz, D. V. Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov, A. V. Petrov, Nanotechnology 27 (2016) 115305 (13pp).

[5] I. E. Tyschenko, Semiconductors, 49 (2015) 1176.

**ОБЪЕДИНЕНИЕ ГИПЕРДИНАМИКИ И ТЕМПЕРАТУРНО-УСКОРЕННОЙ  
ДИНАМИКИ В ЕДИНЫЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС**  
**THE UNIFICATION OF HYPERDYNAMICS AND TEMPERATURE-  
ACCELERATED DYNAMICS WITHIN COMBINED CALCULATING COMPLEX**

Е.В. Дуда, Г.В. Корнич

E.V. Duda, G.V. Kornich

Запорожский национальный технический университет, ул. Жуковского 64, 69063,  
Запорожье, Украина, e-mail: gkornich@zntu.edu.ua

A combined method which includes the technique of hyperdynamics and temperature-accelerated dynamics is presented in this paper. Two-dimensional atomic system with vacancy is simulated by the combined method. The results obtained by this method and by the molecular dynamics method are compared with each other. They demonstrate good mutual accordance but strong acceleration of model time in the case of the combined method.

Предложен способ объединения методов гипердинамики [1,2] и температурно-ускоренной динамики [3] в единый комбинированный вычислительный метод. Данный способ позволяет достигать вычислительного ускорения по модельному времени за счет уменьшения энергетических барьеров, разделяющих различные состояния атомной системы, и повышения температуры системы.

При переходе атомной системы между минимумами потенциальной энергии, один из атомов проходит через область, являющуюся окрестностью седловой точки. Константа скорости такого перехода, согласно гармоническому приближению теории переходного состояния [4], может быть определена из следующего выражения:

$$k = \frac{\prod_i^{3N} v_i}{\prod_i^{3N-1} v_i^s} \exp(-E_a/k_B T), \quad (1)$$

где  $T$  – температура системы;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $N$  – количество атомов в системе;  $v^s$  – частоты нормальных мод колебаний, соответствующие положению системы в переходном состоянии;  $v$  – частоты нормальных мод колебаний, соответствующие положению системы в начальном состоянии;  $E_a$  – энергия активации перехода.

Рассмотрим атом, находящийся в некоторой потенциальной яме  $U(\mathbf{r})$ , которая может быть аппроксимирована параблоидом вблизи своего минимума  $U_{\min}$ . Изменим энергетическую яму, в которой находится атом, следующим образом:

$$U^*(\mathbf{r}) = [U(\mathbf{r}) - U_{\min}] \cdot A(\rho) + U_{\min} + V(\rho), \quad (2)$$

где  $\rho$  – расстояние от атома до энергетического минимума. Функция  $A(\rho)$  имеет следующий вид:

$$A(\rho) = \begin{cases} \gamma^2, & \rho < R_1 \\ \psi(\rho), & R_1 \leq \rho < R_2 \\ 1, & \rho \geq R_2 \end{cases}, \quad (3)$$

где  $R_1, R_2, \gamma$  – заданные параметры;  $\psi(\rho)$  – некоторая функция, обеспечивающая непрерывность функции  $A(\rho)$  и некоторого наперед заданного числа ее производных. Функция  $V(\rho)$  имеет следующий вид:

$$V(\rho) = \begin{cases} V_0, & \rho < R_3 \\ \varphi(\rho), & R_3 \leq \rho < R_4 \\ 0, & \rho \geq R_4 \end{cases}, \quad (4)$$

где  $R_3, R_4, V_0$  – заданные параметры;  $\varphi(\rho)$  – некоторая функция, обеспечивающая непрерывность  $V(\rho)$  и некоторого наперед заданного числа ее производных.

В случае многоатомной системы изменение межатомного взаимодействия согласно выражению (2) необходимо сделать для каждой потенциальной ямы, в которой находится атом. В результате сила  $\mathbf{F}_i$ , которая действует на  $i$ -ый атом в системе с оригинальным потенциалом, и сила  $\mathbf{F}_i^*$ , которая действует на тот же атом в системе с измененным потенциалом, будут связаны следующим образом:

$$\mathbf{F}_i^* = \mathbf{F}_i A(\rho_i) - [U_i - U_{i,\min}] \cdot \nabla_i A(\rho_i) + \nabla_i V(\rho_i), \quad (5)$$

где  $\rho_i$  – расстояние от  $i$ -ого атома до ближайшего энергетического минимума; разность  $U_i - U_{i,\min}$  соответствует изменению энергии системы в случае перемещении  $i$ -ого атома

в ближайший энергетический минимум. При таком изменении сил, действующих на атомы, и увеличении температуры в  $\gamma^2$  раз, все энергетические барьеры будут снижены на величину  $V_0$ , а частоты нормальных мод  $\nu$  увеличены в  $\gamma$  раз. Такую систему необходимо моделировать согласно принципам метода температурно-ускоренной динамики [2], полагая  $T_{\text{high}} = \gamma^2 T_{\text{low}}$ . В результате, согласно (1), константы скорости  $k_i$  оригинальной системы и константы скорости  $k_i^*$  измененной системы будут связаны соотношением:

$$k_i^* = k_i \cdot \gamma^3 \cdot \exp(V_0 / k_B T). \quad (6)$$

Таким образом, время  $\tau$ , которое будет затрачено на переход оригинальной системой, определяется следующим образом:

$$\tau = t \cdot \gamma^3 \cdot \exp(V_0 / k_B T), \quad (7)$$

где  $t$  – время, затраченное на переход системой с измененным потенциалом, полученное согласно методу температурно-ускоренной динамики [2].

С целью тестирования комбинированный метод был применен к двумерной атомной системе. Полученные результаты сравнивались с результатами, полученными методом молекулярной динамики. Система представляла собой объем двумерного кристалла меди, содержащего вакансию. Кристалл имел гексагональную упаковку и составлял в длину и ширину 32 атомных слоя. В горизонтальном и вертикальном направлениях были установлены периодические граничные условия. Вдоль некоторого направления постоянная решетки кристалла была искусственно уменьшена на величину  $z$ , так что доступные в любой момент времени шесть переходов вакансии разделились на два типа: два перехода вдоль направления, в котором было произведено сжатие, и четыре - в других направлениях. Высоты энергетических барьеров определялись методом NEB [5]. В каждом эксперименте было получено 800 переходов. При пересчете времен согласно выражению (7) третьей степени  $\gamma$  были заменены вторыми вследствие адаптации указанных выражений к двумерному пространству. Результаты моделирования приведены в таблице 1. Случай  $V_0 = 0$ ,  $\gamma = 1$  соответствует моделированию методом классической молекулярной динамики. Во всех приведенных

случаях были использованы следующие значения модельных параметров:  $R_1 = R_3 = 0.3A$ ;  $R_2 = R_4 = 0.85 A$ .

T, K	z, %	$V_0$ , eV	$\gamma$	t, ps	n
500	0,25	0	1	175	0.374
		0.02	1.2	207	0.388
		0.02	1.3	204	0.392
		0.04	1.2	177	0.386

Таблица 1. Результаты моделирования диффузии вакансии в объеме деформированного двумерного кристалла меди. t – среднее время, проходящее между двумя последовательными переходами; n – доля переходов, совершенных в направлении сжатия кристалла.

Проверка соответствия результатов, полученных рассматриваемым методом и методом классической молекулярной динамики, выполнялась путем сравнения функций распределения времен, затраченных на переходы, полученных с помощью этих методов. Для проверки гипотезы о принадлежности функций распределения времен переходов одному закону распределения использовался критерий однородности Смирнова [6]. Для всех приведенных случаев нулевая гипотеза была принята на уровне значимости 0.1.

Сравнение полученных модельных данных показало, что рассматриваемый комбинированный метод совместного использования гипердинамики и температурно-ускоренной динамики позволяет получать результаты, сравнимые по точности с результатами, которые может дать классическая молекулярная динамика, однако комбинированный метод дает значительный выигрыш по моделируемому времени эволюции атомной системы.

- [1] A.F. Voter. Journal of Chemical Physics, 106.№11 (1997) 4665.
- [2] A.F. Voter. Physical Review Letters, 78. №20 (1997) 3908.
- [3] M.R. Sorensen, A.F. Voter, Journal of Chemical Physics, 112, №21 (2000) 9599.
- [4] G.H. Vineyard, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 3 (1957) 121.
- [5] G. Henkelman, H. Jonsson, Journal of Chemical Physics, 113, № 22 (2000) 9978.
- [6] Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: ВЦ АН СССР, 1968 (2-е изд.). С. 88.

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОПРОВОЛОКИ:  
МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МАТРИЦ И  
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ**

**TWO-COMPONENT METAL NANOWIRES: TRACK MATRIX BASED  
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES**

Д.Л. Загорский<sup>1</sup>, К.В. Фролов<sup>1</sup>, С.А. Бедин<sup>1,2</sup>, И.М.Долуденко<sup>1,3</sup>, В.В. Артемов<sup>1</sup>, М.А. Чуев<sup>4</sup>, А.А.Ломов<sup>4</sup>

D.L.Zagorskiy, K.V.Frolov, S.Bedin, I.Doludenko, V.V.Artemov, M.A.Chuev, A.A.Lomov

<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр-т, д.59., Москва, Россия;

<sup>2</sup>МПГУ, Москва, ул. М.Пироговская д.1 /1, Москва, Россия;

<sup>3</sup>МИЭМ Высшая Школа Экономики, Мясницкая,20, Москва, Россия;

<sup>4</sup>Физико-технологический институт РАН, Москва, Нахимовский просп.,36/1

Nanowires (NW) of iron group metals and their alloys (Fe-Ni, Fe-Co) were obtained. Electron microscopy, Mössbauer spectroscopy and magnetic hysteresis were applied to investigate the dependence of structure and magnetic properties of the NW on electrodeposition conditions. It was found that the phase composition of the obtained NW corresponds to pure alpha-iron metal. It is shown that the high-coercivity properties of iron-cobalt NW may be managed by changing the synthesis conditions.

В настоящее время получение и применение различных видов наноматериалов является одним из главных направлений в науке и технологии. Среди множества способов получения наноматериалов выделяется метод матричного синтеза [1]. Идея метода состоит в том, что в поры заранее приготовленной матрицы определённым образом «внедряется» требуемый материал. При этом получают слепки-реплики, более или менее точно воспроизводящие форму пор [2].

Отметим, что в большинстве работ по синтезу в качестве матрицы используются промышленные трековые мембраны (ТМ). В настоящей работе применялись специально приготовленные матрицы, а не фильтрационные ТМ: для задач матричного синтеза требуются параллельные поровые каналы со сравнительно большим расстоянием между ними. Указанные требования достигались изменением условий получения. ПЭТФ плёнки облучались тяжелыми ионами (энергия  $\approx 1$  МэВ/нуклон) на ускорителе У-400 (ОИЯИ, г.Дубна) в режиме перпендикулярного облучения, с небольшой дозой – для получения матриц с одинаково направленными порами с малой поверхностной плотностью. В наших матрицах поверхностная плотность составляла  $10^6$ - $10^8$ , а диаметр пор-от 50 нм-0,5 мкм. Заполнение пор металлом проводилось электрохимическим (гальваническим) методом из электролита - раствора соли

соответствующего металла (металлов). Таким способом могут быть получены несколько типов структур – однокомпонентные НП (из чистых металлов), многокомпонентные- «слоевые» и «сплавы» [3]. «Слоевые» структуры, обычно состоящие из чередующихся слоёв магнитного и немагнитного металла, позволяют получать сенсоры и элементы, обладающие эффектом гигантского магнетосопротивления. Использование «сплавов» также весьма перспективно – например, при этом появляется возможность варьировать магнитные характеристики, получая параметры, недостижимые в НП из чистых металлов- см. например, тройная диаграмма магнитных свойств сплавов CoNiFe [4].

Особенности гальванического осаждения сплавов металлов в узкие поры изучены недостаточно. (Отметим, что особенности гальванического осаждения чистых металлов-Fe,Ni и Co- исследовались в ряде работ- например, в наших работах [5,6]).

Для осаждения двухкомпонентных НП (сплавов) в настоящей работе использовались электролиты, включающие соли соответствующих металлов:

1) железо-никелевые НП:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 40 г/л,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - 16 г/л, Аскорбиновая кислота– 1-2 г/л, Лаурилсульфат натрия– 1 г/л.

2) железо-кобальтовые НП:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 150 г/л,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 42.7 г/л,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 40 г/л, Аскорбиновая кислота – 2 g/l, pH = 1.2.

Аскорбиновая кислота добавлялась для предотвращения окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , а ПАВ (лаурилсульфат)– для улучшения проникновения электролита в узкие поры.

В качестве источника тока при электроосаждении был использован потенциостат-гальваностат Элинс Р-30S. Процесс для железо-кобальтовых и железо-никелевых НП вели в потенциостатическом режиме, на Рис.1 показаны полученные (для Fe-Ni) хроноамперограммы-(зависимости тока от времени).

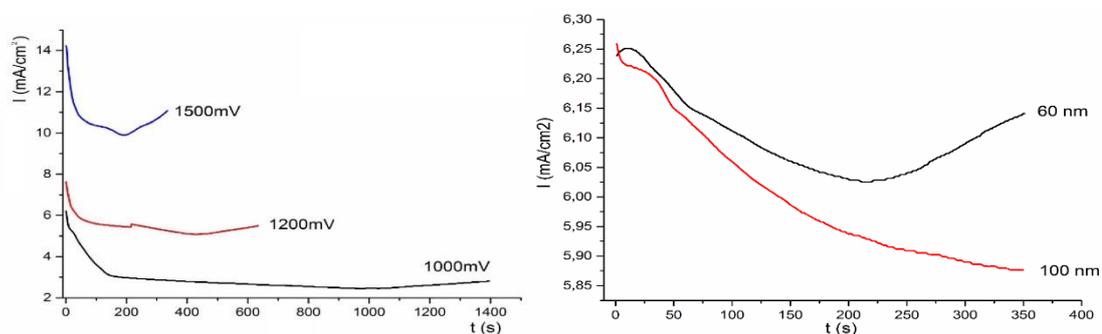


Рис. 1. Зависимость величины тока от времени для Fe-Ni сплава. Диаметр пор 100 нм, напряжение 1 В, 1,2В и 1,5В (слева); Диаметр пор 60 нм и 100 нм, напряжение 1,5 В (справа).

Легко видеть, что, как и при осаждении однокомпонентных составов процесс состоит из нескольких этапов- заполнение поры сплавом, выход растущего металла из

полимерной матрицы (образование т.н. «шапочек»), слияние «шапочек» и рост сплошной поверхности. Видно также, что поры малого диаметра заполняются быстрее, а увеличение ростового напряжения ускоряет все процессы. Можно также предположить, что при росте двухкомпонентных НП изменение условий роста в различных частях канала могут приводить к различным условиям электроосаждения. Следствием этого может явиться изменение соотношения двух металлов в НП.

Изучение полученных структур проводилось на СЭМ FEI QUANTA 200 (с анализатором EDAX), FEI Scios, и на ПЭМ FEI Osiris. Результаты приведены на Рис.2.

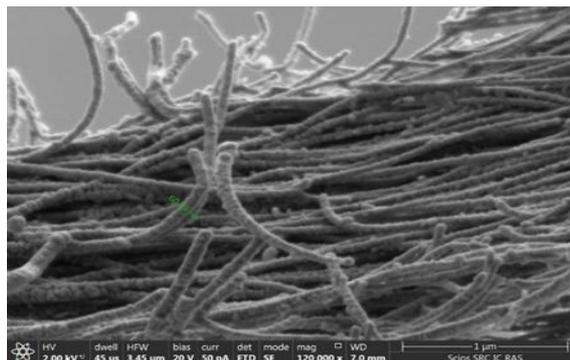


Рис. 2. Нанопроволоки Fe-Ni диаметром 60 нм.

По результатам просвечивающей микроскопии было установлено, что полученные НП имеют мелкозернистую кристаллическую структуру. Показано, что элементы (Fe, Ni) распределены по всему объёму НП (в среднем железа - 56% и никеля - 44%). Также на поверхности проволок присутствует кислород. Количественный анализ распределения элементов показал, что они распределены неравномерно по длине - так, при росте Fe-Ni нанопроволок их «нижние» слои обогащены железом, а «верхние» - никелем. Показано, также, что часто имеет место т.н. «аномальное» осаждение: менее «благородный» элемент (Fe) осаждается быстрее, чем более «благородный» Ni- и, соответственно, концентрация железа в НП выше, чем в электролите. При повышении ростового напряжения величина вышеназванных отклонений увеличивается; эффект этот наиболее выражен для НП малых диаметров. Это связано с диффузионными ограничениями, более выраженными в узких порах.

Мёссбауэровская спектроскопия проводилась на спектрометре MS-1104Em (источник  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ ), при комнатной температуре. Так, для группы образцов массивов НП Fe-Co была изучена зависимость спектральных параметров от диаметра пор матрицы- 30, 50, 100 и 200 нм. «Классическое» соотношение интенсивностей линий 3:2:1:1:2:3 наблюдается только для НП с максимальным диаметром 200 нм, что

свидетельствует о том, что их структура близка к структуре альфа-железа и только в этих НП отсутствует выбранная ориентация.

Результаты магнитных измерений (вибрационный магнетометр LakeShore) для Fe-Ni и Fe-Co НП (полученных при различных напряжениях) представлены на Рис. 3.

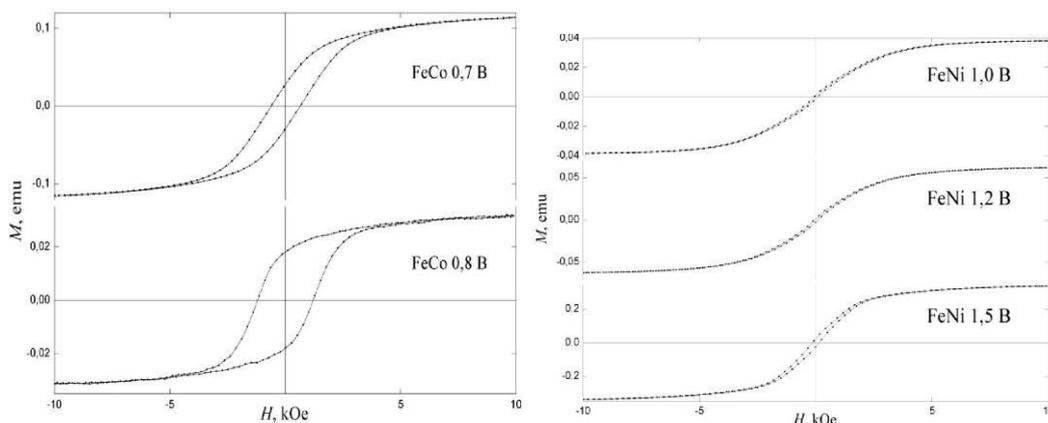


Рис. 3. Петли гистерезиса для двух типов сплава: слева-железо-кобальтовый сплав (ростовые напряжения 0,7 В и 0,8 В), справа- железо-никелевый сплав.

Анализ данных говорит о том, что все образцы являются ферромагнитными. Для Fe-Co сплавов широкая петля гистерезиса свидетельствует о том, что образец – магнитожёсткий. Для образцов, выращенных при -700 мВ и -800 мВ коэрцитивная сила составляет 630 Э и 1100 Э, а остаточная намагниченность 27 и 18 мему.-т.е. образцы являются магнитожёсткими. Для Fe-Ni сплава коэрцитивная сила составляет соответственно 75 Э , 80 Э и 140 Э, а остаточная намагниченность 1 мему, 1,3 мему и 2,2 мему. -эти образцы, в отличие от железо-кобальтовых, являются магнитомягкими. Повышение ростового напряжения «расширяет» петлю гистерезиса- за счёт получения более мелкозернистой структуры.

**БЛАГОДАРНОСТИ.** Работа проводилась при поддержке Гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарны Д.Н.Хмеленину (ИК РАН), (исследования на ПЭМ), проф. П.Ю.Апелю (ОИЯИ, г.Дубна) за предоставление образцов ТМ, и В.В.Короткову за синтез Fe-Co образцов. В исследованиях использовались приборы ЦКП ИК РАН.

1. С.R. Martin // Science, 1994, v. 266, p. 1961.
2. N. Lupu // Electrodeposited Nanowires and Their Applications, InTech, (2010).
3. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (Обзор). Электрохимия, 2016, Т.52, №9, с. 905-933.
4. A.Sugiyama, M.Yoshino, T.Hachisu, T.Osaka. Electrochemical Synthesis of metal alloys”. - in “Modern Electroplating” ed by M.Schlesinger and M.Paunovic.
5. Korotkov V. //Electroplating and Surface treatment., 2011, v.XIX, N 4,p.23-28.
6. Коротков В.В. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2015, т. XXIII, №1, с.24-33.

# ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

## STUDY OF MOLECULAR STRUCTURES OF CARBON FILMS CONDENSED ON METAL SUBSTRATES BY PULSE-PLASMA METHOD

И.П. Иваненко<sup>1</sup>, С.В. Краснощеков<sup>2</sup>, А.В. Павликов<sup>1</sup>

I.P. Ivanenko<sup>1</sup>, S.V. Krasnoshchekov<sup>2</sup>, A.V. Pavlikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы д.1., стр.2,  
г.Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы д.1., стр.3,  
г.Москва, Россия

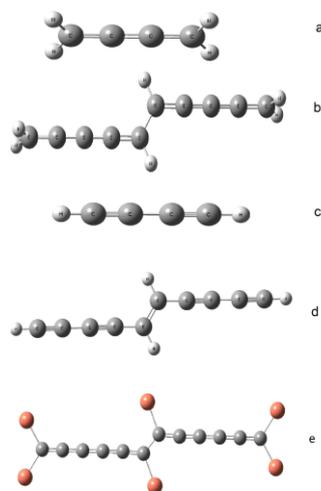
Raman spectra of the films studied in ion-assisted deposition in an atmosphere of an argon gas were obtained. Theoretical modeling of spectra of harmonic vibrations of  $(-C\equiv C-)_n$  polyynes and  $(=C=)_n$  cumulene types of carbon films was carried out. The conclusion on attribution of films to certain structures is drawn based on a comparison with experimental spectral data. In the model, hydrogen atoms were replaced by copper atoms and the difference in the calculated spectra is shown, depending on the arrangement of the metal in the chain.

Одной из наиболее перспективных форм углеродных материалов является углеродная пленка (УП) [1]. В данной работе изучались углеродные пленки, полученные с использованием низкотемпературной импульсной ионно-стимулированной плазменной технологии [2]. УП состоят из цепочек атомов углерода, ориентированных перпендикулярно поверхности металлической подложки. Структура и электрические свойства этих пленок ранее изучались в работе [3].

Целью данной работы было изучение молекулярной структуры синтезированных пленок путем сравнения экспериментальных и расчетных спектров комбинационного рассеяния (КР) и изучения корреляции между свойствами материала подложки и осажденной структурой. В качестве материала подложки были выбраны следующие металлы: Cu, Mo, W и Al. Средняя толщина конденсированных пленок на подложку составила около 100 нм.

Для идентификации типов углеродных связей в синтезированных пленках использовалась спектроскопия КР и моделирование возможных структур, которые представлены на рисунке 1. Как показано ниже, молекулярная модель без структурного изгиба не согласуется с полученными спектрами КР. Расчет гармонических колебаний молекул, состоящих из углеродных цепочек кумуленового  $(=C=C=)_n$  и полиинового  $(-C\equiv C-)_n$

типа, проводился как с использованием структуры без учёта изгиба между линейными фрагментами, так и с одиночным изгибом между линейными фрагментами. Терминальные группы моделировались атомами водорода [4]. Для изучения влияния допирующего элемента на положение пиков КР спектра вместо атомов водорода так же были использованы атомы Си.



*Рисунок 1. Рассчитанные модели, где, в качестве примера, a - одиночный кумулен, состоящий из четырех атомов углерода, b - двойной кумулен, состоящий из десяти атомов углерода, c - одинарный полиин, состоящий из четырех атомов углерода и d - двойного полиина с десятью атомами углерода, e – углеродная цепочка с атомами меди.*

Оптимизация геометрических структур, расчет матрицы вторых производных электронной энергии и производных компонент электрооптических свойств проводились с использованием программного пакета Gaussian '09 [5]. Дальнейший расчет нормальных колебаний и моделирование спектров комбинационного рассеяния проводились с использованием программы ANCO [6].

Расчет оптимизированной геометрической структуры и гармонических полей выполнялся с использованием квантовомеханического метода Мёллера-Плессета (MP2) с базисным набором aug-cc-pVTZ. Эффективность использованного метода с заданными базисными функциями была ранее продемонстрирована в [7].

Для изучения влияния числа атомов углерода на предсказанные колебательные моды был выбран следующий набор молекул: (ps) тип простых полиинов (4, 6 и 8 атомов углерода), (pd) тип двойного полина (3 и 5 Атомы в группе), (cs) одинарный кумулен (3, 5 и 6 атомов углерода) и (cd) кумулен двойной тип (4 и 5 атомов в группе). Были рассчитаны спектры для всех указанных типов молекул.

Мы использовали КРС спектрометр Horiba Jobin Yvon HR800 с длиной волны возбуждения 633 нм. Наилучшее согласие между теорией и экспериментом наблюдается для цепочек с наличием изгиба, т.е. моделей (pd) и (cd).

Размер и сложность исследуемых молекул, разнообразие их структур, наличие карбидного соединения с подложкой (Cu, Mo, W и Al) обуславливают проявление сложных спектральных эффектов. Расчеты показали, что пики в области 1000-1700  $\text{см}^{-1}$  указывают на присутствие молекул, принадлежащих к структурам с наличием изгиба (cd8, cd10, pd6 и pd10), что не наблюдается в моделях без изгиба или в моделях, исследованных в работе [8]. Расчет продемонстрировал следующее отнесение частот колебаний, связанных с изгибом цепочки. Для структуры pd10 были получены частоты 1304 и 1229  $\text{см}^{-1}$ , ответственные за деформационные колебания  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  и 1609  $\text{см}^{-1}$  за валентное колебание  $\nu(\text{C}=\text{C})$  на изгибе; для pd6: 1313 и 1282  $\text{см}^{-1}$ , ответственные за колебания  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  и 1634  $\text{см}^{-1}$  для  $\nu(\text{C}=\text{C})$  на изгибе; для dc 8: 1158  $\text{см}^{-1}$  – колебания  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  и  $\nu(\text{C}-\text{C})$  на изгибе, 1332  $\text{см}^{-1}$  – колебания  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  вблизи изгиба цепочки, 1639  $\text{см}^{-1}$  –  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , колебания  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  на конце цепочки; dc 10: 1128, 1241 и 1509  $\text{см}^{-1}$  – колебания  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  вблизи изгиба, частота 1425  $\text{см}^{-1}$   $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  – колебание  $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  на конце цепочки.

Одинарная связь C–C характеризуется полосой 1188  $\text{см}^{-1}$  для модели pd10 и 1319  $\text{см}^{-1}$  для модели ps8, часто называемый D-пиком. Этот пик близок к 1330  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует «нормальному» алмазу со значительно большими размерами кристаллитов [9].  $\text{C}=\text{C}$  характеризуется частотами 2132  $\text{см}^{-1}$  и 1879  $\text{см}^{-1}$  для модели cd10. Для модели cd8 эти частоты смещаются в 2095  $\text{см}^{-1}$  и 1639  $\text{см}^{-1}$ . В случае линейной молекулы эта связь имеет меньшую интенсивность и положения пиков, соответствующие частотам 2145  $\text{см}^{-1}$  и 1670  $\text{см}^{-1}$  для модели cs6, тогда как модель cs5 имеет частоты 2187  $\text{см}^{-1}$  и 1916  $\text{см}^{-1}$  и в модели pd10 имеют расчетную частоту 1609  $\text{см}^{-1}$ . Связь  $\text{C}\equiv\text{C}$  имеет частоты 2182  $\text{см}^{-1}$  и 2047  $\text{см}^{-1}$  для модели pd10, а уменьшение размера молекулы до pd6 дает изменение частоты в 2100  $\text{см}^{-1}$  и 1634  $\text{см}^{-1}$  соответственно. В случае линейной молекулы, соответствующая мода имеет частоту 2186  $\text{см}^{-1}$  с малой интенсивностью. C-полоса состоит из основного пика на частоте около 2100  $\text{см}^{-1}$  и плеча с более низкой частотой C1 пика 1980  $\text{см}^{-1}$  [10].

Экспериментальные спектральные кривые были разложены по составляющим гауссового типа, что использовалось в работах [11]. Сравнивая модельные спектры с наблюдаемыми для пленок на различных материалах подложки, можно сделать вывод, что пленка на Cu, по-видимому, соответствует модели pd10, что согласуется с исследованиям в работе [12] с включениями моделей cs3 и pd6, что пленка на Mo принадлежит к cd8 с небольшими долями pd10 и cd10, что пленка на W принадлежит к cd10 с включением cd8 и,

что пленка на Al соответствует структуре cd10 с включениями pd6, cs6 и cd8. Это может быть связано с примесями в металле.

На медной подложке мы наблюдали пик в области  $1470\text{ см}^{-1}$ . Согласно литературным данным, это характерно только для пленок, состоящих из углеродных шариков [13] или пику  $1458\text{ см}^{-1}$  трансполимера при растягивающих режимах [14].

В работе также проведен анализ по влиянию примеси меди, который показал изменение, как положения, так и интенсивности указанных выше пиков, в зависимости от расположения допирующего атома в углеродной цепочке с изгибом.

## Литература

1. V. G. Babaev, M. B. Guseva, N. D. Novikov, V. V. Khvostov and P. Flood, Carbon Material with a Highly Ordered Linear-Chain Structure. In: Polyynes Synthesis, Properties and Application, Ed. by F. Cataldo, CRC Press, Boca Raton, 2006, pp. 219-252. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420027587.ch11>
2. Patent US6.355.350.B1, Tetracarbon 2002.
3. V. G. Babaev, M. B. Guseva, N. F. Savchenko, N. D. Novikov, V. V. Khvostov, P. Flad, High oriented of  $sp^1$ -carbon films. Journal of surface investigation, X-ray, synchrotron and neutron techniques, 3 (2004), p.16. (In Russian).
4. Milani A., Tommasini M., Russo V., Bassi A.L., Lucotti A., Cataldo F. and Casari C. S., Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires, Beilstein J. Nanotechnol., 6 (2015), p.480. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.6.49>
5. M. J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian'03, Revision B.03. Pittsburgh, 2003.
6. S. V. Krasnoshchekov, N. F. Stepanov, Anharmonic force fields and perturbation theory in the interpretation of vibrational spectra of polyatomic molecules, Russ. J. Phys. Chem., 82 (2008), p.690.
7. A. Daniel Boese, W. Klopper, J. M. L. Martin, Assessment of Various Density Functionals and Basis Sets for the Calculation of Molecular Anharmonic Force Fields, Int. J. of Quant. Chem., 104 (2005), p.830. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.20644>
8. A. C. Ferrari and J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, Phys. Rev. B, 2001, V. 64, pp. 075414, <http://doi:10.1103/PhysRevB.64.075414>
9. A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A. Li Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo and Carlo S. Casari, Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires, Beilstein J. Nanotechnol. 2015, pp. 6, 480–491, <http://doi:10.3762/bjnano.6.49>
10. A.N. Obraszov, A.P. Volkov I.Yu. Pavlovsky, Mechanism of field emission from carbon materials// JETP Letters 68, 56 (1998), p.59-63. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/1.567821>
11. C. S. Casari, A. Li Bassi, A. Baserga, L. Ravagnan, P. Piseri, C. Lenardi, M. Tommasini, A. Milani, D. Fazzi, C. E. Bottani and P. Milani, Low-frequency modes in the Raman spectrum of  $sp$ - $sp^2$  nanostructured carbon, Phys. Rev. B 77, 2008, pp.195444. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195444>
12. M. Rybachuka, J.M. Bellb, Electronic states of trans-polyacetylene, poly(p-phenylene vinylene) and  $sp$ -hybridised carbon species in amorphous hydrogenated carbon probed by resonant Raman scattering, Carbon, 2009, V.47,10, pp. 2481–2490, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.049>
13. J.A. Lenz, C.A. Perottoni, N.M. Balzaretto, and J.A. H. da Jornada, Processing of amorphous carbon films by ultrafast temperature treatment in a confined geometry // J. Appl. Phys. 89, 8284 (2001), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1374457>
14. Shandong Li, Guangbin Ji, Zhigao Huang, Fengming Zhang, Youwei Du, Synthesis of chaoite-like macrotubes at low temperature and ambient pressure// Carbon 45 (2007), p. 2946–2950. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.09.048>
15. H. Kuzmany, P. Knoll, Electronic Properties of Polymers and Related Compounds, Volume 63 of the series Springer Series in Solid-State Sciences, p. 114-121.

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ИОНАМИ НА СВОЙСТВА  
ПЛЁНКИ Au И МОРФОЛОГИЮ КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУР  
EFFECT OF MOLECULAR ION IRRADIATION ON MORPHOLOGY OF Au THIN  
FILM AND SILICON NANOSTRUCTURE MORPHOLOGY**

А.С.Кондратьева, П.Г.Беспалова, М.В. Мишин, А.Л. Шахмин, И.К.Боричева,  
М.С.Тужилкин, К.В.Карабешкин, А.И. Титов, П.А. Карасев  
A.S.Kondrateva, P.G.Bespalova, M.V.Mishin, A.L.Shakhmin, I.K.Boricheva,  
M.S.Tuzhilkin, K.V.Karabeshkin, A.I. Titov, P.A. Karasev

*С.-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия.  
Peter the Great Polytechnic University, St.Petersburg, Russia,*

First part of this work describes Au thin film modification by monatomic Ta and molecular BF<sub>2</sub> and PF<sub>4</sub> ions. Ion-irradiation-induced change in morphology of thin Au film on Si substrate will be discussed and formation of various nanostructures will be presented. In the second part we describe results of chemical etching of Si covered by various Au nanostructures by metal assisted chemical process and discuss the effect of ion irradiation on morphology and photoluminescent properties of the obtained structures.

Нано- и микроструктурированный кремний, в частности, кремниевые нанопроволоки (Si NW) привлекают внимание благодаря своим особым свойствам, которые обусловлены, в частности, высоким аспектным соотношением. В зависимости от морфологии Si NW рассматриваются как перспективные материалы для оптоэлектроники, фотоники, фотовольтаики, аккумуляирования энергии и биозащиты [1-3]. Среди всего разнообразия методов изготовления Si NW наибольший интерес вызывает каталитическое химическое травление кремния (КХТК). Это простой и недорогой способ изготовления различных наноструктур, позволяющий в широких пределах управлять архитектурой поверхности. В этом процессе кристаллическую подложку Si частично покрывают благородным металлом, а затем погружают в раствор, содержащий плавиковую кислоту и окислитель. Поскольку металл действует как катализатор химических реакций, покрытые металлом области подложки вытравливаются, оставляя нетронутыми не покрытые части кремния. При таком подходе травление является анизотропным, и могут образовываться глубокие прямые поры [4]. Кроме того, морфология получаемых Si NW зависит от исходного распределения металла-катализатора, которое, в свою очередь, может задаваться толщиной исходного покрытия катализатора [5], режимами его термического отжига [6], или применением масок [7]. Кроме того, было предложено использовать ионное облучение, как эффективный метод модификации каталитической поверхности [8]. Результаты этой работы свидетельствуют о перспективности предложенного подхода.

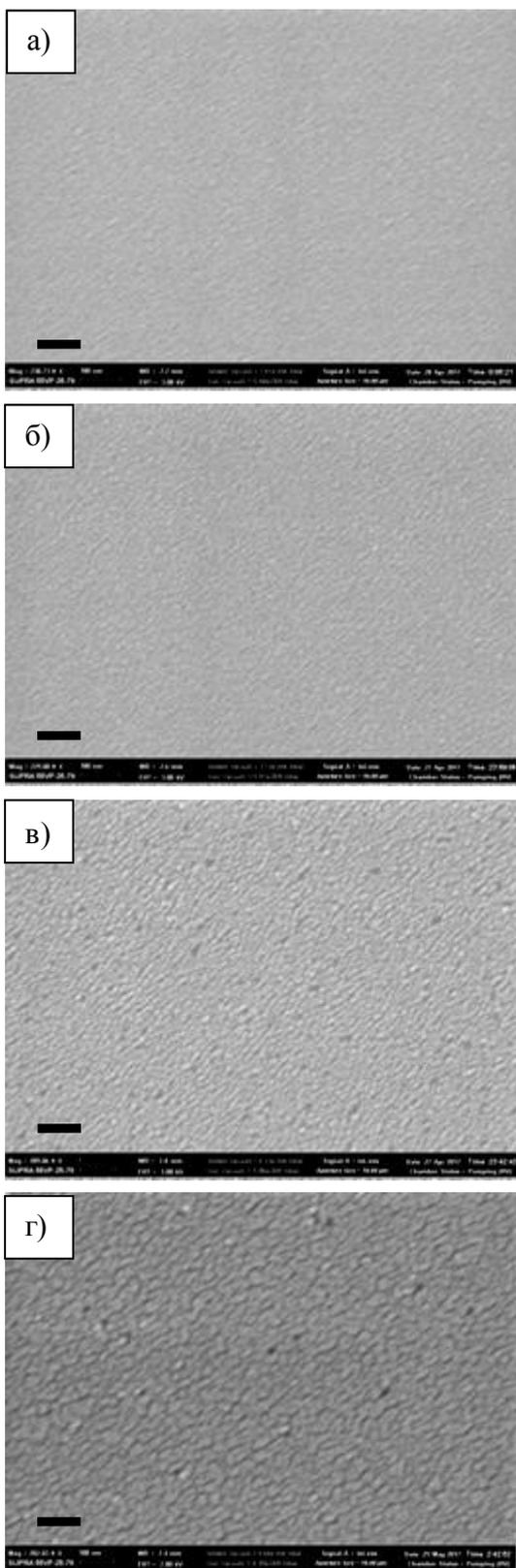


Рис. 1 СЭМ изображения поверхностей исходной плёнки Au (а) и плёнок, облученных ионами  $\text{BF}_2$   $1.5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (б),  $\text{PF}_4$   $8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (в) и Ta  $1.9 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (г). Длина масштабного отрезка 100 нм.

В то же время очевидно, что радиационное воздействие на кремниевую подложку может оказать негативное влияние на свойства получаемых Si NW. Для снижения этого влияния мы предлагаем использовать облучение молекулярными ионами вместо атомарных. Локальное повышение плотности каскадов смещений у поверхности мишени, имеющее место при такой бомбардировке, может позволить существенно снизить дозы, требуемые для задания морфологии плёнки и распределения наночастиц золота (Au NP) на подложках Si.

На монокристаллический кремний марки КЭФ-4.5 ориентации (100) методом термического испарения наносились плёнка золота толщиной 1.5 - 3 нм. Эквивалентная толщина плёнки контролировалась методом RBS. Полученные покрытия облучались ионами Ta,  $\text{BF}_2$  и  $\text{PF}_4$  с энергией 0.6 кэВ/а.е.м. в диапазоне эквивалентных доз  $0.54 \times 10^{-4} \dots 2.7 \times 10^{-3}$  СНА при помощи 500 кэВ имплантера HVEE. Величины СНА рассчитывались для золотой плёнки в приближении парных столкновений при помощи кода TRIM. Затем методом КХТК изготавливались Si NW. В качестве травителя применялся водный раствор, содержащий HF и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в двух пропорциях, 50:50 и 10:90. Образцы погружались в травитель при комнатной температуре на 60 минут, промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе. Морфология исходного и облученных покрытий и

полученных Si NW изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Спектры фотолюминесценции измерялись установкой Флюоролог-02 при накачке на длине волны 530 нм.

На рис. 1 приведены изображения исходной и облученной поверхности Au плёнки. Видно, что изначально покрытие является квазинепрерывным, характерный размер неоднородности составляет ~10 нм (рис. 1 а). Облучение ионами  $\text{BF}_2$  слабо влияет на общую морфологию плёнки (рис. 1 б). Наблюдается некоторое усиление контраста, связанное с расползанием материала по границам зёрен. Бомбардировка ионами  $\text{PF}_4$  вызывает увеличение среднего размера неоднородности до ~30 нм (рис. 1 в). Тяжелые атомарные ионы Ta создают неоднородности еще более крупного размера. Такое превращение вызвано частичной перекристаллизацией и ионно-стимулированным вязким течением золота на слабо смачиваемой поверхности [8, 9]. В то же время, во всех случаях флюенс ионов соответствует одинаковой энергии, выделенной в упругих столкновениях в плёнке золота. Это означает, что наблюдаемые различия в морфологии связаны с различием в плотности каскадов смещений, формируемых при торможении разных ионов.

Изображения структур, полученных после травления образцов, облучённых разными дозами ионов  $\text{PF}_4$ , приведены на рис. 2. Видно, что с ростом дозы облучения характерные размеры пор и толщина кремниевых стенок становятся меньше. Изменение морфологии каталитической плёнки перед процессом травления и

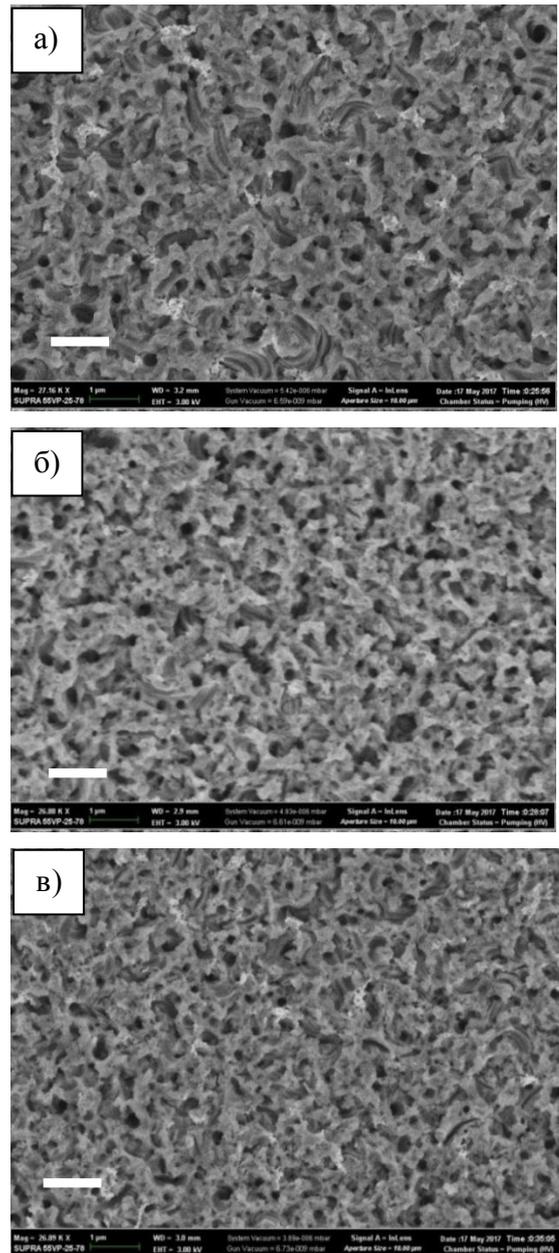


Рис. 2 СЭМ изображения поверхностей после травления необлучённой (а) и облученной ионами  $\text{PF}_4$  до дозы  $8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (б) и  $8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (в). Длина масштабного отрезка 1 мкм.

характерных размеров SiNW, демонстрируют одинаковый ход от дозы облучения, но эффективность изменения тем выше, чем больше масса иона и, следовательно, плотность выделения энергии в упругих столкновениях. Таким образом, ионное облучение в рассматриваемом случае является эффективным инструментом управления размерными свойствами наноструктур.

Пример спектра фотолюминесценции полученных структур приведён на рис. 3. На нем наблюдается широкий пик от 550 до 800 нм с максимумом в области 600 - 650. Интенсивность свечения образцов, протравленных после облучения ионами выше, чем необлучённых. Вероятно, это связано с разницей в геометрических параметрах формируемых кремниевых нанопроволок. В частности, может увеличиваться скорость травления, что приводит к уменьшению толщины стенок. Степень ионного повреждения решётки кремния также оказывает влияние на процесс.

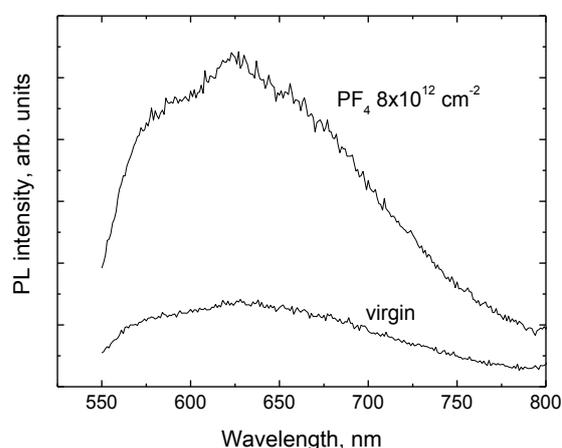


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции сформированных структур.

В работе продемонстрировано влияние облучения атомарными Ta и молекулярными BF<sub>2</sub> и PF<sub>4</sub> ионами на структуру тонкой плёнки золота на поверхности кремния. Локальное повышение плотности каскадов смещений играет важную роль в модификации каталитической плёнки. Использование модифицированного слоя в качестве катализатора для формирования нанопроволок при химическом травлении

кремниевой подложки позволяет эффективно влиять на геометрические параметры и управлять люминесцентными свойствами формируемых наноструктур.

1. H. Han, Z. Huang, W. Lee, *Nano Today* **9** (2014) 271,
2. Kui-Qing Peng, Xin Wang, Li Li, Ya Hu, Shuit-Tong Lee, *Nano Today* **8** (2013) 75,
3. F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, T.F. Krauss, *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 19,
4. Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, U. Gösele, *Adv. Mater.* **23** (2011) 285,
5. M. Schwartzkopf, A. Buffet, V. Körstgens, et.al., *Nanoscale* **5** (2013) 5053,
6. M. Bechelany, X. Maeder, J. Riesterer, J. Hankache, D. Lerose, S. Christiansen, J. Michler, L. Philippe, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 587,
7. F. Ruffino, M.G. Grimaldi, *J. Mater. Sci.* **49** (2014) 5714,
8. R. LoSavio, L.Repetto, P.Guida, E.Angeli, G.Firpo, A.Volpe, V.Ierardi, U.Valbusa *Solid State Communications* **240** (2016) 41
9. T. Diaz de la Rubia, R. Averback, R. Benedek, W. King, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1930

**МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИСЛОКАЦИОННУЮ  
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ**  
**MECHANISM OF TEMPERATURE EFFECT ON DISLOCATION-RELATED  
PHOTOLUMINESCENCE OF ION-IMPLANTED SILICON**

Д.С. Королев<sup>1</sup>, А.Н. Михайлов<sup>1</sup>, А.И. Белов<sup>1</sup>, А.А. Никольская<sup>1</sup>, В.И. Павленков<sup>1</sup>,  
С.Н. Нагорных<sup>2</sup>, А.Н. Терещенко<sup>1,3</sup>, Э.А. Штейнман<sup>3</sup>, Д.И. Тетельбаум<sup>1</sup>

D.S. Korolev<sup>1</sup>, A.N. Mikhaylov<sup>1</sup>, A.I. Belov<sup>1</sup>, A.A. Nikolskaya<sup>1</sup>, V.I. Pavlenkov<sup>1</sup>,  
S.N. Nagornykh<sup>2</sup>, A.N. Tereschenko<sup>1,3</sup>, E.A. Steinman<sup>3</sup>, D.I. Tetelbaum<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Университет Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, Россия,  
dmkorolev@phys.unn.ru;*

<sup>2</sup> *Нижегородский государственный университет им. П.Е. Алексеева, ул. Минина, 24,  
Нижний Новгород, Россия;*

<sup>3</sup> *Институт физики твердого тела РАН, ул. Ак. Осипьяна, 2, Черноголовка, Россия*

Effect of measurement temperature in the range of 6-200 K on the dislocation-related photoluminescence (D1 band) of self-ion-implanted silicon after B<sup>+</sup> implantation has been investigated. The effect of increase in luminescence intensity with temperature is observed in boron-doped samples. A model of radiative and non-radiative transitions is developed to describe the observed anomalous temperature dependence.

Создание светоизлучающих устройств на основе кремния уже долгое время привлекает внимание исследователей. В силу непрямозонности своей энергетической структуры, массивный кремний не обладает эффективными излучательными свойствами. Существует несколько методов, позволяющих преодолеть этот фундаментальный недостаток. Среди наиболее изученных можно отметить такие методы, как наноструктурирование (создание нанокристаллов кремния и других полупроводников, в том числе прямозонных, в кремний-совместимых матрицах), формирование включений твердого раствора Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>, синтез кремниевых структур, легированных Er<sup>3+</sup>. Перспективным подходом для придания кремнию светоизлучающих свойств является использование инженерии дефектов, в частности исследование дислокационной люминесценции (ДЛ), одна из полос которой (D1) находится при ~ 1,5 мкм и соответствует окну прозрачности кварцевых световодов. Наряду с широко распространенным методом пластической деформации, эффективным способом формирования образцов с центрами ДЛ является имплантация ионов кремния в кремний с последующим отжигом [1]. Такой подход вполне совместим с традиционной технологией микроэлектроники и позволяет, кроме непосредственно формирования центров ДЛ, проводить контролируемое легирование образцов с целью изменения их структурных и люминесцентных свойств. Ранее нами было показано [2],

что дополнительная имплантация бора с последующим отжигом при 800 °С приводит к усилению интенсивности полосы D1 ДЛ, причем зависимость от дозы бора носит немонотонный характер. В настоящей работе исследована температурная зависимость дислокационной фотолуминесценции для образцов кремния с введенными имплантацией Si<sup>+</sup> центрами ДЛ с различными дозами внедренных ионов бора, а также предложена модель излучательных и безизлучательных переходов, объясняющая наблюдаемую температурную зависимость.

Формирование центров ДЛ производилось путем облучения образцов кремния (100) *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см ионами Si<sup>+</sup> с энергией 100 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> с последующим отжигом в окислительной атмосфере при температуре 1100 °С в течение 1 ч. Часть образцов была дополнительно облучена ионами В<sup>+</sup> с энергией 50 кэВ, дозами  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> -  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> и отожжена в атмосфере азота при температуре 800 °С (30 мин). Измерения ДЛ проводились в интервале температур 6-200 К с возбуждением лазером на длинах волн 532, 650, 920 и 980 нм.

Исследование образцов кремния после облучения ионами кремния и последующего отжига в окислительной атмосфере выявило наличие линии D1 в спектрах ДЛ. Отметим, что на спектрах ДЛ не наблюдаются линии D2-D4, связанные с введением дислокаций, в отличие от таковых для пластически деформированных образцов [3]. Структурные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали [2], что после имплантации формируется слой с большой плотностью дислокаций ( $\sim 10^8$  см<sup>-2</sup>), сосредоточенных преимущественно в слое, содержащем имплантированный кремний. Ионное легирование бором приводит к существенному изменению структуры и увеличению плотности дислокаций на порядок величины. При этом, при дозах бора  $\sim 10^{16}$  см<sup>-2</sup> происходит увеличение интенсивности ДЛ после отжига при 800 °С. Имплантация бора в контрольный образец, не подвергавшийся облучению Si<sup>+</sup>, не привела к появлению линии D1. Из этих данных можно сделать предварительный вывод, что усиление ДЛ скорее всего связано не с появлением новых дислокаций, а с введением атомов бора в дефектно-примесные атмосферы дислокаций, сформированных имплантацией Si<sup>+</sup>.

Изучение ДЛ в широком температурном диапазоне (6-200 К) показало аномальный характер температурной зависимости интенсивности полосы D1, а именно – ее рост с увеличением температуры от 6 К вплоть до 60 К, в отличие от образцов без

дополнительной имплантации бора, в которых наблюдается гашение полосы D1 при температуре выше 20 К (рисунок 1).

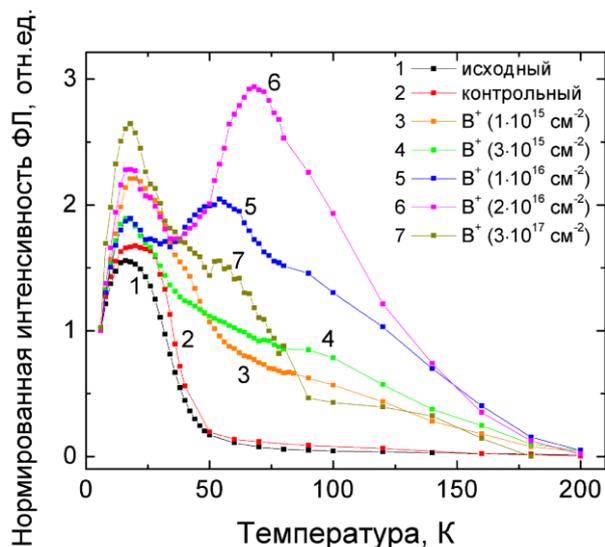


Рисунок 1. Зависимость максимальной интенсивности полосы D1 ДЛ от температуры (нормирована на интенсивность при 6 К) для образцов кремния со сформированными центрами ДЛ, облученных ионами бора с различными дозами и отожженных при 800 °С.

Изменение интенсивности «высокотемпературной» ДЛ (полосы D1) качественно можно объяснить следующим. Если в качестве центров, ответственных за полосу D1 ДЛ, рассмотреть точечные дефекты, которые находятся в атмосферах дислокаций, то дополнительное легирование бором может приводить к изменению дефектно-примесных атмосфер дислокаций. Это может изменять местоположение указанных центров по отношению к ядру дислокаций, а также изменять механические напряжения в области дислокации. Детальный механизм усиления ДЛ еще предстоит выяснить. Когда доза бора превышает оптимальную, пересыщение атмосфер бором приводит к его преципитации, при которой возникают центры безызлучательной рекомбинации. Это и приводит к гашению полосы D1 ДЛ.

В спектрах ДЛ наблюдаются следующие особенности температурного поведения линии D1 ДЛ: на температурных кривых четко наблюдаются два пика, один из которых (низкотемпературный – с максимумом около 20 К) наблюдается вне зависимости от наличия легирования бором. Данный температурный пик наблюдался в [4] в дислокационных структурах, полученных на границе сращивания разориентированных кремниевых пластин. В этом случае дислокационные структуры также представляют собой тонкий слой с высокой плотностью дислокаций (сравнимой с плотностью дислокаций в исследуемых в настоящей работе образцах). Наличие второго пика

(высокотемпературного), а также положение его максимума, зависит от концентрации имплантированного бора. Интенсивность данного пика достигает максимума при имплантации  $B^+$  с дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Для теоретического описания аномальной температурной зависимости ДЛ в легированных бором образцах, предложена четырехуровневая модель излучательных и безызлучательных переходов. В этой модели предполагается, что в образцах, сильно легированных бором, наряду с центрами, ответственными за полосу D1, существуют центры безызлучательной рекомбинации, заполнение которых электронами при возбуждении ДЛ конкурирует с заполнением центров, ответственных за полосу D1. Расчеты кинетики излучательных и безызлучательных переходов с использованием предложенной модели показывают удовлетворительное совпадение с экспериментальной температурной зависимостью интенсивности ДЛ.

Одним из способов улучшения интенсивности ДЛ является внешнее геттерирование образцов. В настоящей работе использовалось алюминиевое геттерирование при температуре  $830 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Интенсивность люминесценции контрольного образца, отожженного в таких условиях, но без нанесения алюминия, сильно падает, что может быть связано с проникновением неконтролируемых примесей в область, содержащую центры ДЛ, и, соответственно, повышением концентрации центров безызлучательной рекомбинации. В случае же применения геттерирования интенсивность линии D1 значительно возросла, при этом температурный ход интенсивности демонстрирует более крутой рост с повышением температуры, так что интенсивность линии D1 ДЛ при 80 К стала выше интенсивности при 6 К в 4 раза. Полученный результат позволяет надеяться на создание эффективных светодиодов, способных работать при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (№ 16.2737.2017/ПЧ), а также частично в рамках РФФИ (17-02-01070).

1. Н.А. Соболев, Инженерия дефектов в технологии полупроводников, М: LAP, 2011.
2. D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.N. Shushunov, A.I. Bobrov, D.A. Pavlov, E.I. Shek, N.A. Sobolev, Phys. Stat. Sol. C. 12 (2015) 84.
3. N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.D. Tkachev, JETP Lett. 23 (1976) 597.
4. E.A. Steinman, O.Kononchuk, A.N.Tereshchenko, A.A.Mazilkin, Solid State Phenomena. 156-158 (2010) 555.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОСАЖДАЕМЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ОДНОВРЕМЕННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

### STRUCTURE MODIFICATION OF DEPOSITED CARBON FILMS BY SIMULTANEOUS ELECTRON IRRADIATION

Ю.В. Мартыненко, С.Н. Коршунов, А.М. Лебедев, Н.Ю. Свечников,  
И.Д. Скорлупкин

Yu.V. Martynenko, S.N. Korshunov, A.M. Lebedev, N.Yu. Svechnikov,  
I.D. Skorlupkin

*НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова 1*

Carbon films with thickness 50÷150 nm on Ni substrate were fabricated by graphite ion sputtering with simultaneous electron irradiation. Simultaneous electron irradiation result in formation in the films carbon bonds with  $sp$  and  $sp^3$  hybridizations. Electron irradiation increase microhardness of the films, which reaches the value 12 GPa. Theoretical model based on concurrence of formation and breaking of the bonds with different hybridization type in deposited carbon film was proposed. The model explains qualitative the observed contents ratios of carbon phases in deposited films.

Осаждение пленок ионным распылением графитовой мишени, электронное облучение и прямая ионная имплантация подложек размером  $(15 \times 15 \times 0,5) \cdot 10^{-3}$  м из Ni марки НП-1 проводились на ионном ускорителе ИЛУ с сепарацией ионов по массам [1], в приемной камере которого под углом  $30^\circ$  к оси ионного пучка была размещена электронная пушка. В экспериментах использована следующая последовательность ионно-электронной обработки: предварительная имплантация в подложку ионов  $C^+$  ( $E = 40$  кэВ,  $f = 2 \cdot 10^{21}$  м<sup>-2</sup>,  $j = 0,5$  А/м<sup>2</sup>), затем распыление графита ионами  $C^+$  ( $E = 40$  кэВ,  $f = (4-8) \cdot 10^{22}$  м<sup>-2</sup>,  $j = 2$  А/м<sup>2</sup>) с одновременным облучением электронами ( $E = (1-5)$  кэВ,  $f = (1-6) \cdot 10^{23}$  м<sup>-2</sup>,  $j = (5-30)$  А/м<sup>2</sup>). Температура варьировалась в интервале 470 – 1270 К. Углеродные пленки, полученные осаждением атомов углерода при ионном распылении графита с электронным ассистированием, имели толщины от 50 нм до 150 нм.

Как показали предыдущие исследования [2], сопутствующее электронное облучение приводит к образованию в пленках связей с  $sp$  и  $sp^3$ -гибридизацией в различной пропорции, причем в большей степени стимулирует образование  $sp^3$ -связей.

Полученные в настоящей работе рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) [3] подтверждают наличие  $sp^3$ -связей в пленках, осаждаемых ионным распылением графита при электронном ассистировании, и показывают, что в зависимости от условий электронного облучения (температуры, плотности электронного тока) изменяется доля  $sp^1$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей (рис. 1 и 2). Углеродные  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связи характеризуются энергиями 283,5; 284,4 и 285,2 эВ, соответственно [4]. Кроме  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей на спектрах видны протяженные «хвосты» C-O, C=O и C-

ОН связей. Следует отметить, что углеродная пленка, осажденная без электронного облучения, характеризуется исключительно  $sp^2$ -связями и некоторой долей С-О связей.

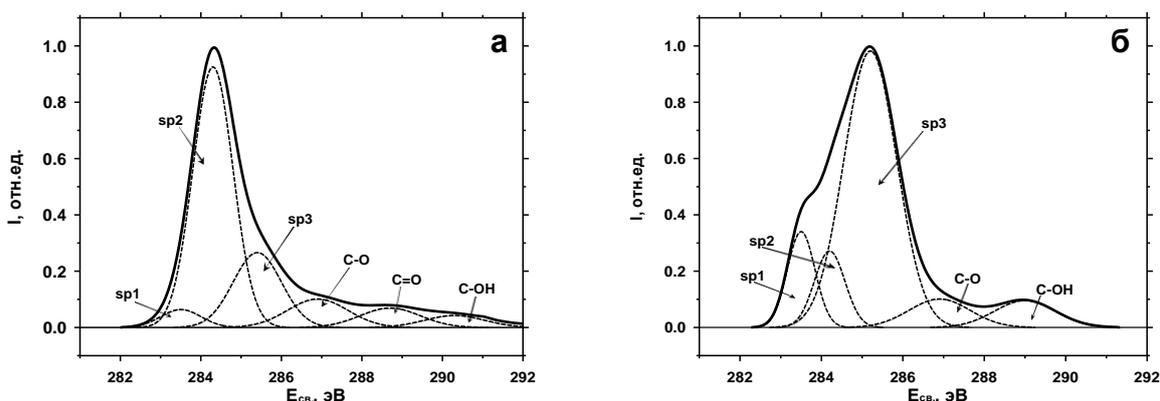


Рис. 1. Разложение пика С 1s на  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , С-О, С=О и С-ОН для никелевой подложки с углеродной пленкой, осажденной в результате распыления графита ионами  $C^+$  энергией 40 кэВ при одновременном облучении электронами (4 кэВ,  $10 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ) при 870 К (а) и 670 К (б).

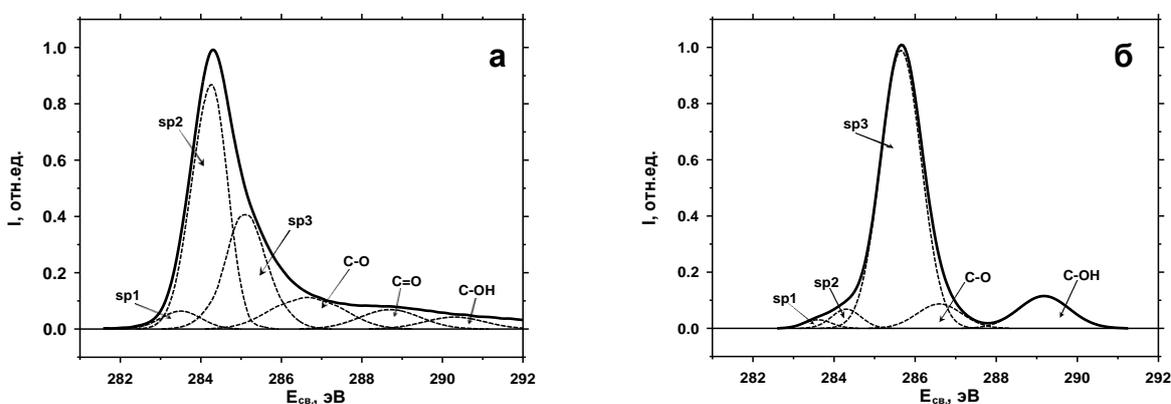


Рис. 2. Разложение пика С 1s на  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , С-О, С=О и С-ОН для С-пленки на Ni, осажденной в результате распыления графита ионами  $C^+$  энергией 40 кэВ при одновременном облучении электронами (3 кэВ, 670 К), для плотностей электронного тока: (а) -  $10 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  и (б) -  $30 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ .

Особенности структурной модификации углеродных пленок, осаждаемых с сопутствующим электронным облучением, в зависимости от температуры подложки показаны на рис. 3а. Уменьшение температуры подложки с 1270 К до 470 К приводит к увеличению доли  $sp^3$ -связей ( $P_{sp^3} = N_{sp^3}/(N_{sp^3}+N_{sp^2}+N_{sp})$ ). При высоких температурах (1070 -1270) К углеродная пленка не образуется. На РФЭС спектрах для пика С 1s хорошо проявляются карбидные ( $Ni_nC$ ) и С-О, С=О – связи. При  $T < 870 \text{ К}$  на спектрах хорошо видны пики, отвечающие  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ - связям (рис. 1). Доля  $sp^3$ -связей возрастает с 24% до 75% при понижении температуры с 870 К до 470 К, соответственно.

При изменении плотности потока сопутствующих 3 кэВ-ных электронов от  $5 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  до  $30 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  при 670 К доля  $sp^3$  – связей возрастает почти в 3 раза (с 35% до 94%)

(рис. 3б). Только в интервале низких плотностей электронного тока (с 5 до 10)  $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$  значение  $P_{\text{sp}^3}$  остается неизменным в пределах погрешности измерения.

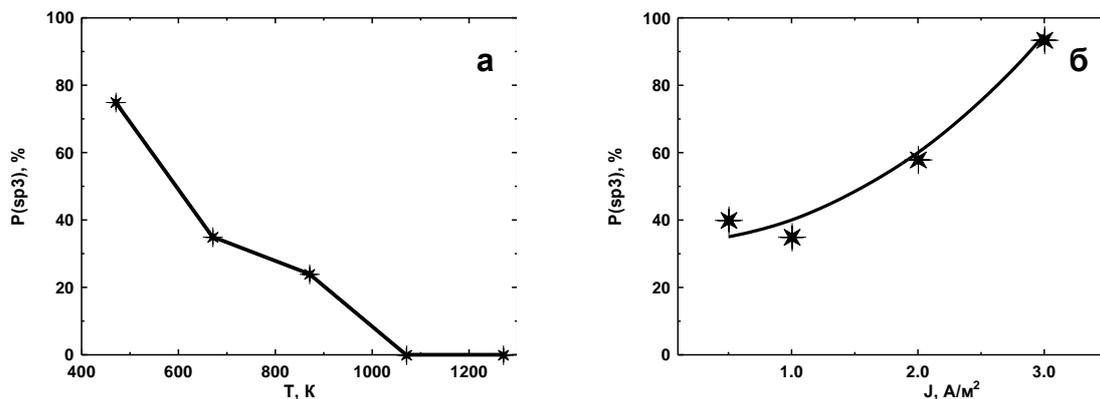


Рис. 3. Зависимости доли  $\text{sp}^3$ -связей в С-пленке, осажденной в результате распыления графита ионами  $\text{C}^+$  энергией 40 кэВ при одновременном электронном облучении, от температуры (а) при  $E_e = 4$  кэВ,  $j_e = 10 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$  и от плотности электронного тока (б) при  $E_e = 3$  кэВ,  $T = 670$  К.

Заметной структурной модификации углеродных пленок, осаждаемых ионным распылением графитовой мишени с одновременным электронным облучением, при изменении энергии электронов практически не обнаружено. Средняя величина доли  $\text{sp}^3$ -связей составляет 70%, разброс значений не превышает 13% в диапазоне энергий электронов (1 – 4) кэВ при плотности электронного тока  $10 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$  и температуре 470 К.

Эффект структурной модификации, обусловленный ростом доли  $\text{sp}^3$ -связей ( $P_{\text{sp}^3}$ ) в осаждаемых совместно с электронным облучением С-пленках при уменьшении температуры и увеличении плотности электронного тока, косвенно подтверждается результатами исследования микротвердости системы тонкая пленка-подложка (рис. 4).

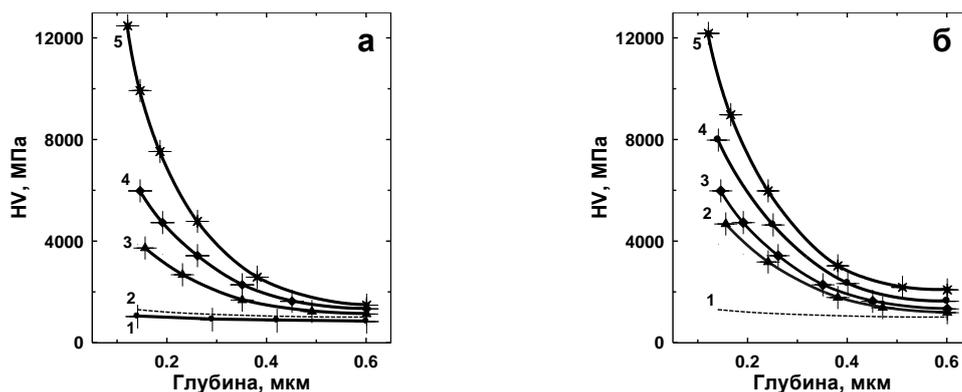


Рис. 4. Изменение микротвердости по глубине Ni подложки с С-пленкой, осажденной в результате распыления графита 40 кэВ-ными ионами  $\text{C}^+$  с одновременным электронным облучением при различных температурах (а): 1 – 1270 К, 2 – 670 К (подложка), 3 – 870 К, 4 – 670 К, 5 – 470 К для  $E_e = 4$  кэВ,  $j_e = 10 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$  и при различных плотностях электронного тока (б): 1 – подложка, 2 –  $5 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ , 3 –  $10 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ , 4 –  $20 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ , 5 –  $30 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$  для  $E_e = 3$  кэВ,  $T = 670$  К.

Максимальные значения микротвердости С-пленок, осажденных совместно с электронным облучением при температурах (870, 670 и 470) К, достигают величин (4, 6

и 12) ГПа, соответственно (рис. 4а). Эти значения хорошо коррелируют с величинами доли  $sp^3$ -связей (24, 35 и 75)%, значительно превышая микротвердость материала подложки. С ростом плотности электронного тока от  $5 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  до  $30 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  максимальные значения микротвердости увеличиваются от 4,7 ГПа до 12,3 ГПа (рис. 4б), что также соответствует росту почти в 3 раза доли  $sp^3$ -связей.

Предложенная модель кинетики образования аллотропных форм углерода в осаждаемой пленке рассматривает образование и разрыв связей с данной гибридизацией. Из системы уравнений для равновесной концентрации связей с  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  – гибридизациями следуют отношения долей  $sp^i$ -связей:

$$n_1:n_2:n_3 = k_1\tau_1:k_2\tau_2:k_3\tau_3,$$

где  $n_i$  – концентрация  $sp^i$ -связей,  $k_i$  – вероятность образования  $i$  связей,  $\tau_i$  – время, за которое они разрываются.

Образование той или иной гибридизации индуцируется соседними атомами, при этом  $k_i$  зависит от плотности углеродного материала, и является чётной функцией  $f(v - v_i)$ , где  $v_i = M/\rho_i$ ,  $v_i = M/\rho_i$  – удельный объём атома в пленке и в  $i$ -ой модификации,  $M$  – масса атома углерода. Таким образом, увеличение плотности пленки, в частности при ионном облучении, способствует образованию фракции с  $sp^1$  гибридизацией с наиболее короткими связями. Сопутствующее электронное облучение разрывает в первую очередь связи с малой энергией связи, и приводит к увеличению концентрации алмазной фазы и уменьшению фазы графита. Уменьшение температуры осаждения пленки приводит к изменению удельного объёма атома в плёнке, а в условиях одновременного облучения электронами дает заметное увеличение фазы с  $sp^3$  гибридизацией. Слабые возбуждения электронов углеродных атомов могут приводить к изменению гибридизации, изменяя вероятности  $k_i$  образования связей с  $sp^3$ -гибридизацией, и увеличивать относительную концентрацию  $sp^3$ -связей с ростом плотности электронного тока.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-08-01144а. Ю. В. Мартыненко поддержан Программой Повышения Конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

[1] В.М. Гусев, Н.П. Бушаров, С.М. Нафтулин, ПТЭ, 4 (1969) 19.

[2] Ю.В. Мартыненко, С.Н. Коршунов, Н.Е. Белова, И.Д. Скорлупкин, Письма в ЖЭТФ, 97(10) (2013) 675.

[3] Н.Ю. Свечников, В.Г. Станкевич, И.И. Архипов, С.А. Грашин, К.И. Маслаков, А.М. Лебедев, Л.П. Суханов, К.А. Меньшиков, ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 3 (2012) 3.

[4] Hu A., Rybachuk M., Lu Q.-B., Duley W.W., Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 131.

# ГИДРИРОВАНИЕ ГРАФЕНА ПУЧКОМ ИОНОВ $H_2^+$

## кэВ-ДИАПАЗОНА

### FEW-LAYER GRAPHENE HYDROGENATION BY AN $H_2^+$ ION BEAM OF THE keV- ENERGY RANGE

В.М. Микушкин<sup>1)</sup>, А.С. Крюков<sup>1)</sup>, С.Ю. Никонов<sup>1)</sup>, А.П. Солоницына<sup>1)</sup>, А.Т. Дидейкин<sup>1)</sup>,  
О.Ю. Вилков<sup>2)</sup>  
V.M. Mikoushkin<sup>1)</sup>, A.S. Kriukov<sup>1)</sup>, S.Yu. Nikonov<sup>1)</sup>, A.P. Solonitsyna<sup>1)</sup>, A.T. Dideykin<sup>1)</sup>,  
O.Yu. Vilkov<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,  
*Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru*

<sup>2)</sup> Helmholtz-Zentrum BESSY II, German-Russian Laboratory, D-12489 Berlin, Germany

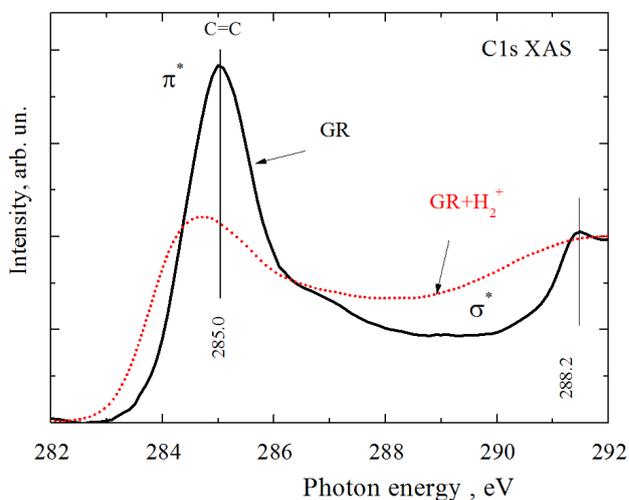
**Abstract.** Graphene hydrogenation is considered to be a key process in the problem of hydrogen storage in graphene. This process has been studied *in situ* by synchrotron-based photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy when a few-layer graphene film was irradiated in high vacuum by an  $H_2^+$  ion beam with energy  $E_i = 2500$  eV. Hydrogenation with the 50% extent accompanied by the bandgap opening was observed. The mechanism of the efficient hydrogenation was assumed to be related to the reverse flux of the recoiled and thermalized hydrogen atoms.

С начала изучения уникальных свойств графена [1] большие усилия направлялись на поиск путей его функционализации для практического использования [2]. Гидрирование оказалось одним из наиболее перспективных технологических направлений функционализации графена [2,3]. Наиболее активно исследовалось гидрирование графена водородной плазмой [3-5], низкоэнергетическими пучками атомарного водорода [6-10], отжигом в атмосфере водорода [11], а также химическое гидрирование [12]. В ряде работ степень гидрирования достигала 25 ат.% [8,11,12]. Все указанные способы обеспечивают частичное покрытие лишь одной стороны графенового листа. Однако для одного из возможных применений графена в качестве аккумулятора водорода необходимо гораздо более полное двустороннее гидрирование. Указанными способами весьма затруднительно обеспечить гидрирование межслоевого пространства многослойного графена. Но именно этот материал представляется более перспективным для накопления водорода, чем монослойный графен. В данной работе показано, что с помощью пучка ионов водорода кэВ-диапазона можно получить высокую степень гидрирования многослойного графена, достигающую 50 ат.%.

Эксперимент проводился в сверхвысоком вакууме на Российско-Германском канале накопительного кольца BESSY-II (Берлин) методом фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с помощью фотоэлектронного спектрометра, снабжённого полусферическим энергоанализатором VG SPEC [13], а также методом поглощения рентгеновского излучения вблизи края поглощения (XAS). Полное энергетическое разрешение спектрометра составляло  $\Delta E_e \sim 150$  мэВ. Энергетическая шкала фотоэлектронного спектра периодически калибровалась по линии золота  $Au4f_{7/2}$ . Погрешность определения энергий связи электронов внутренних уровней не превышала величины  $\delta E_B = 0.05$  эВ. Регистрировались фотоэлектроны, испускаемые под нормальным углом. Спектры приведены в шкале энергии связи электронов ( $E_B$ ), отсчитываемой от уровня Ферми.

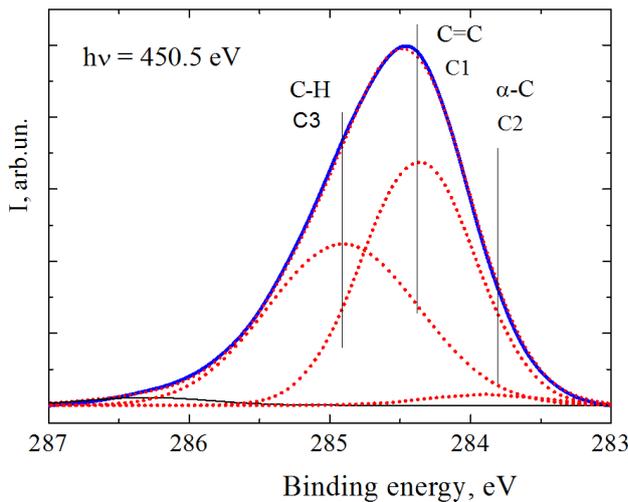
Исследовалась плёнка графена, состоящая из термически восстановленных двух-трёхслойных чешуек оксида графена (“few-layer graphene”) [14]. Латеральные размеры чешуек достигали 30-50 мкм. Исходный оксид графена синтезировался окислением природного кристаллического графита перманганатом калия в среде серной кислоты в присутствии нитрата натрия по методу, аналогичному использованному в работе [15]. Плёнки оксида графена создавались на поверхности кремниевых подложек выпариванием капли коллоидного раствора, концентрация которого обеспечивала получение одного слоя чешуек. Отжиг плёнок осуществлялся в кварцевом реакторе при температуре 750°C. Плёнки облучались пучком ионов  $H_2^+$  с энергией  $E_i = 2500$  эВ в вакуумной системе электронного спектрометра.

На Рис. 1 приведён спектр рентгеновского поглощения (XAS) вблизи края поглощения углерода C1s плёнки графена, облучённой ионами водорода  $H_2^+$  (пунктирная линия, GR) в сравнении со спектром исходной плёнки (сплошная линия, GR+  $H_2^+$ ). Спектр характеризует плотность незанятых состояний вблизи атома углерода.



**Рис. 1.** Спектры поглощения (XAS) до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) облучения ионами  $H_2^+$  с энергией  $E_i = 2500$  эВ.

Основной пик при энергии фотонов  $h\nu = 285.0$  эВ соответствует  $\pi^*$  состояниям  $sp^2$  гибридованных электронов графенового листа. Видно, что в результате ионного облучения плотность этих электронных состояний падает



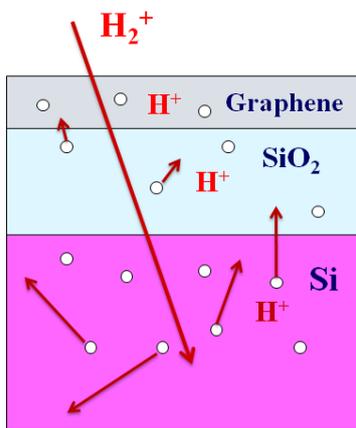
**Рис. 2.** C1s фотоэлектронный спектр графена после облучения ионами  $H_2^+$  с энергией  $E_i = 2500$  eV. Спектр разложен на составляющие, соответствующие C-H и C=C химическим связям, а также “оборванным” связям аморфизированного углерода  $\alpha$ -C. (пунктирная линия). Энергия фотонов  $h\nu = 150$  эВ.

примерно в два раза, а плотность  $\sigma^*$  состояний  $sp^3$  гибридованных электронов, увеличивается.  $\sigma^*$  состояния относятся к углероду, химически связанному с водородом (C-H). Таким образом, из

спектров поглощения следует, что примерно половина атомов углерода образовала химическую связь с атомами водорода.

Этот вывод подтверждается данными фотоэлектронной спектроскопии. На Рис. 2 представлен C1s фотоэлектронный спектр графена после облучения ионами  $H_2^+$ . Спектр разложен на составляющие, соответствующие различным химическим состояниям. В спектре видна линия C=C исходного графена ( $E_B = 284.35$  эВ), но примерно половину площади пика составляет вклад линии ( $E_B = 284.9$  эВ), обусловленной C-H химической связью [11]. Идентификация линии C-H связи осложнена близостью линии  $E_B = 285.3$  эВ [16] также  $sp^3$  гибридованного состояния атома углерода алмазной решётки, которое может образовываться в результате ионно-индуцированной аморфизации многослойного графена или графита. Однако незначительный вклад состояний оборванных связей (“vacancy defects”,  $E_B = 283.9$  эВ [16]), также образующихся при аморфизации графена-графита, свидетельствует о высокой эффективности гидрирования ускоренными ионами  $H_2^+$  при слабом дефектообразовании. Результатом эффективного ионно-индуцированного гидрирования является образование запрещённой зоны в графеновой плёнке. Сравнение положения краёв спектра валентной зоны, измеренных до и после ионного облучения, обнаруживает сдвиг относительно уровня Ферми в сторону больших энергий связи электрона на величину  $\Delta E_B = 0.25$  мэВ. Этот факт свидетельствует об образовании у гидрированного графена запрещённой зоны шириной более 0.25 эВ.

Очевидно, что энергия бомбардирующих ионов слишком велика для непосредственного образования химической C-H связи. Однако в результате многократного рассеяния и замедления часть атомов водорода в составе обратного потока образует связи



**Рис. 3.** Схема процесса гидрирования графена на поверхности кремния пучком ионов  $H_2^+$ .

с атомами углерода графеновой плёнки, как это показано на Рис. 3. Высокая эффективность гидрирования обусловлена полной диссоциацией молекул водорода, низкой плотностью атомов водорода, приводящей к малой скорости молекулярной рекомбинации, и высокой химической активностью атомарного водорода. При этом высокая доля атомов водорода с кинетической энергией, достаточной для прохождения через плёнку многослойного графена, обеспечивает равномерное межслоевое гидрирование.

Таким образом, пучки ионов водорода позволяют обеспечивать гидрирование графена с высокой степенью, достигающей 50 ат.%, и малым дефектообразованием. Процесс осуществляется обратным потоком термализованных атомов водорода, обеспечивающих равномерное гидрирование по всей толщине плёнки многослойного графена. Наблюдавшееся гидрирование приводит к образованию запрещённой зоны.

Авторы благодарят Гельмгольц-центр-Берлин (HZB) и Российско-Германскую лабораторию на синхротроне BESSY II за предоставленную возможность выполнить эксперименты с использованием синхротронного излучения.

- [1] A. Geim, K. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Mater.* **6**, (2007) 183.
- [2] Y. H. Wu, T. Yu, Z. X. Shen. *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 071301.
- [3] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **323** (2009) 610.
- [4] Zh. Luo, J. Shang, S. Lim, D. Li, Q. Xiong, Z. Shen, J. Lin, T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 233111.
- [5] Zh. Luo, T. Yu, K. Kim, Zh. Ni, Y. You, S. Lim, Z. Shen, Sh. Wang, J. Lin, *ACS Nano* **3** (2009) 1781.
- [6] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Slijivancanin, F. Besenbacher et al., *Nature Mater. Lett.* **9** (2010) 315.
- [7] M.L. Ng, R. Balog, L. Hornekær, A.B. Preobrajenski, N.A. Vinogradov, N. Mårtensson, K. Schulte, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 18559.
- [8] D. Haberer, D.V. Vyalikh, S. Taioli, B. Dora, M. Farjam, J. Fink, D. Marchenko, T. Pichler, O.K. Ziegler, S. Simonucci, M. S. Dresselhaus, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis, *Nano Lett.* **10** (2010) 3360.
- [9] D. Haberer, L. Petaccia, M. Farjam, S. Taioli, S. A. Jafari, A. Nefedov, W. Zhang, L. Calliari, G. Scarducci, B. Dora, D.V. Vyalikh, T. Pichler et al., *Phys. Rev. B* **83** (2011) 165433.
- [10] D. Haberer, L. Petaccia, Y. Wang, H. Quian, M. Farjam, S.A. Jafari, H. Sachdev, A.V. Federov, D. Usachov, D.V. Vyalikh, X. Liu, O. Vilkov, V.K. Adamchuk et al., *Phys. Status Solidi B* **248** (2011) 2639.
- [11] V.M. Mikoushkin, S.Yu. Nikonov, A.T. Dideykin, A.Ya. Vul', D.A. Sakseev, M.V. Baidakova, O.Yu. Vilkov, A.V. Nelyubov, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 071910.
- [12] K. S. Subrahmanyam, P. Kumar, U. Maitra, A. Govindaraj, K. P. S. S. Hembram, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **108** (2011) 2674.
- [13] S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh et al., *Nucl. Instr. Meth. A* **505**, 718 (2003).
- [14] V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov, S.Yu. Nikonov, A.T. Dideykin, S.P. Vul', A.Ya. Vul', D.A. Sakseev, D.V. Vyalikh, O.Yu. Vilkov, *Technical Phys. Lett.* **37** (2011) 942.
- [15] A.E. Aleksenskii, P.N. Brunkov, A.T. Dideikin, D.A. Kirilenko, Y.V. Kudashova, D.A. Sakseev, V.A. Sevryuk, M.S. Shestakov, *Tech. Phys.* **58** (2013) 1614.
- [16] G. Speranza, L. Minati, M. Anderle, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 043504.

**РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МДП И  
БИПОЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА КРЕМНИИ**

**RADIATION RESISTANCE OF INTEGRAL MIS AND BIPOLAR SILICON  
STRUCTURES**

С.А. Мискевич<sup>1</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, А.Ф. Комаров<sup>1</sup>, В.Н. Ювченко<sup>1</sup>, Г.М. Заяц<sup>2</sup>, В.А.  
Божаткин<sup>3</sup>

S.A. Miskiewicz<sup>1</sup>, F.F. Komarov<sup>1</sup>, A.F. Komarov<sup>1</sup>, V.N. Yuvchenko<sup>1</sup>, G.M. Zayats<sup>2</sup>,  
V.A. Bozhatkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова 7, Минск, Беларусь.*

<sup>2</sup>*Институт математики НАН Беларуси, ул. Сурганова 11, Минск, Беларусь.*

<sup>3</sup>*НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, Минск, Беларусь.*

The physical and mathematical models of radiation-induced changes in the integral silicon structures have been developed. The software based on these models allows to calculate the changes of threshold voltage of the MIS-structures, the input, output characteristics and current gain of bipolar transistors.

Полупроводниковые интегральные структуры в настоящее время широко применяются во многих сферах микро- и нанoeлектроники. Их использование в приборах военного и двойного назначения, а также на космических объектах и в атомной энергетике подразумевает высокую стойкость к радиационному воздействию.

Для расчёта радиационных изменений характеристик полупроводниковых кремниевых структур мы рассматривали МДП и биполярные транзисторы, топология которых была предоставлена нам НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл».

Для МДП-структур механизм радиационной деградации следующий: генерация пар носителей заряда, разделение их внешним электрическим полем, уход электронов из слоя SiO<sub>2</sub> в электроды и захват дырок на ловушки в диэлектрике. Захват дырок продолжается до компенсации напряженности внешнего электрического поля полем накапливаемого объемного заряда и прекращения разделения электронно-дырочных пар. Модель пространственно-временной эволюции заряда в МДП-структуре в процессе облучения основана на решении следующей системы уравнений [1, 2]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu_n \frac{\partial(n \cdot E)}{\partial x} - R_{n1}(n, E, P_{t1}) - R_{n2}(n, E, P_{t2}) + G(E), \quad (1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \mu_p \frac{\partial(p \cdot E)}{\partial x} - R_{p1}(p, E, P_{t1}) - R_{p2}(p, E, P_{t2}) + G(E), \quad (2)$$

$$\frac{\partial P_{t1}}{\partial t} = R_{p1}(p, E, P_{t1}) - R_{n1}(n, E, P_{t1}), \quad \frac{\partial P_{t2}}{\partial t} = R_{p2}(p, E, P_{t2}) - R_{n2}(n, E, P_{t2}), \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon_{ox} \varepsilon_0} (P_{t1} + P_{t2} + p - n). \quad (4)$$

$$\frac{\partial P_t}{\partial t} = -\alpha_1 \exp(-\alpha_2 x) P_t. \quad (5)$$

$$V_G = \phi_{ms} + \psi_s - \left( \frac{Q_{ot}}{C_{ox}} + \frac{Q_{sc}(\psi_s)}{C_{ox}} + \frac{Q_{ss}(\psi_s)}{C_{ox}} \right). \quad (6)$$

здесь  $d$  – толщина диэлектрика,  $E$  – напряжённость электрического поля,  $t_f$  – время моделирования,  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – подвижность носителей в диэлектрике,  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$  – сечения захвата носителей на ловушках,  $D_n$  и  $D_p$  – коэффициенты диффузии,  $G$  – скорость генерации пар носителей в диэлектрике при облучении,  $n$  и  $p$  – концентрации носителей в диэлектрике,  $N_{t1,2}$  и  $P_{t1,2}$  – концентрации мелких и глубоких ловушек и захваченного заряда,  $R_{n1,2}$ ,  $R_{p1,2}$  – скорости захвата носителей на ловушках,  $v_{th}$  – тепловая скорость носителей,  $q$  – заряд электрона,  $\varepsilon_{ox}$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $V_G$  – напряжение на затворе,  $\phi_{ms}$  – разность работ выхода материала затвора и полупроводника;  $\psi_s$  – поверхностный потенциал полупроводника;  $Q_{ot}$  – эффективный заряд в диэлектрике;  $Q_{sc}$  – заряд области пространственного заряда;  $Q_{ss}$  – заряд на поверхностных состояниях;  $C_{ox}$  – емкость слоя диэлектрика,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – частотный и барьерный факторы.

Численное решение системы (1 – 6) нами реализовано в работе [3], где мы сначала находим распределение зарядов по рабочей области, величины зарядов в окисле  $Q_{ot}$ , в области пространственного заряда полупроводника  $Q_{sc}$  и на поверхностных состояниях  $Q_{ss}$ , а затем вычисляем пороговое напряжение по (6) при условии, что  $\psi_s = 2\phi_0$ .

Результаты моделирования радиационных изменений порогового напряжения МДП-структуры приведены на рисунке 1. Облучение производилось рентгеновскими квантами с энергией 20 кэВ, напряжение на затворе поддерживалось на уровне -1В.

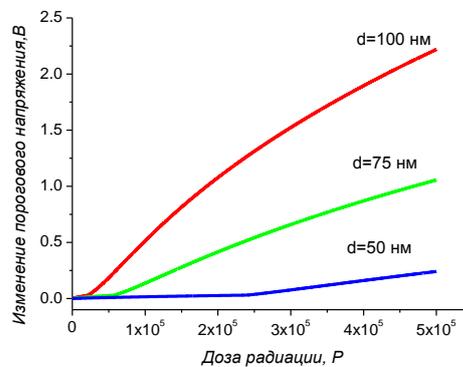


Рисунок 1 – Зависимость изменения порогового напряжения от дозы облучения

Как видно из рисунка, в рассматриваемом диапазоне доз облучения изменение порогового напряжения достигает 2 и более вольт, что в несколько раз превышает такое до облучения. Это может привести к выходу за пределы норм ГУ.

Механизм воздействия ионизирующего излучения на биполярные транзисторы состоит в создании центров рекомбинации носителей заряда и, как следствие, сокращении времени жизни неосновных носителей заряда в рабочих областях [4].

Модель пространственно-временной эволюции дырок в рабочих областях биполярного  $p-n-p$  транзистора включает уравнение непрерывности

$$\frac{\partial p(x)}{\partial t} = -\frac{p(x)-p_n(x)}{\tau_p(x)} + D_p \frac{\partial^2 p(x)}{\partial x^2} - \mu_p E(x) \frac{\partial p(x)}{\partial x} - p(x) \mu_p \frac{\partial E(x)}{\partial x} \quad (7)$$

с граничными условиями

$$p(0) = \frac{n_i^2}{N(0)} \cdot e^{\frac{qU_B}{kT}}, p(W_A)=0, \quad (8)$$

выражение для напряжённости встроенного электрического поля

$$E(x) = -\frac{kT}{q} \frac{1}{N(x)} \frac{dN(x)}{dx}, \quad (9)$$

выражение для модуляции ширины коллекторного перехода

$$W_C = W_{C0} \sqrt{1 - \frac{U_C}{U_{dc}}}, \quad (10)$$

зависимость времени жизни неравновесных носителей от дозы облучения

$$\frac{1}{\tau_\Phi} = \frac{1}{\tau_0} + k_\tau \Phi, \quad (11)$$

выражения для определения плотности токов через переходы [5]

$$j_{pe} = \frac{dp(0)}{dx} qD_p, \quad j_{pk} = \frac{dp(W_A)}{dx} qD_p, \quad (12)$$

где  $\tau_p(x)$  – время жизни,  $\mu_p$  – подвижность,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $U_B$  – напряжение на переходе эмиттер-база,  $n_i$  – собственная концентрация носителей заряда в кремнии,  $W_A$  – толщина активной базы,  $W_{C0}$  – ширина коллекторного перехода без напряжения,  $U_{dc}$  – потенциальный барьер между базой и коллектором,  $U_C$  – напряжение на коллекторе,  $N$  – концентрация доноров,  $\tau_0$  – время жизни до облучения,  $\tau_\Phi$  – время жизни при облучении,  $\Phi$  – доза облучения и  $k_\tau$  – коэффициент радиационного изменения времени жизни дырок в базе транзистора.

Решая (7 – 11), находим распределение неосновных неравновесных носителей по базе транзистора, а по (12) – токи через переходы в условиях облучения.

Экспериментальные и расчётные данные радиационных изменений выходных характеристик  $p-n-p$  биполярного транзистора представлены на рисунке 2. Облучение

производилось гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  с энергией 1,2 МэВ и дозами  $\Phi = 5 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$  и  $10^5 \text{ см}^{-2}$ . Ток базы поддерживался постоянным и равным 10 мкА, температура 300К.

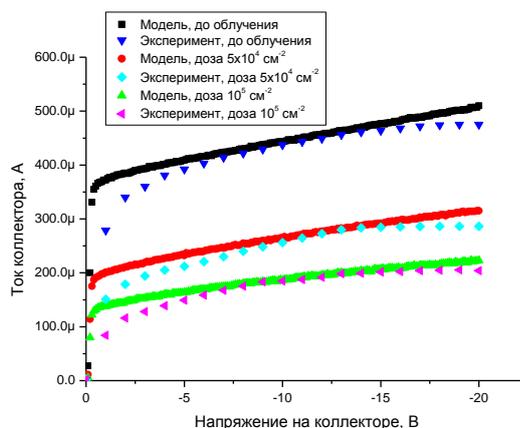


Рисунок 2 – Выходные характеристики транзистора до и после облучения

Видим, что даже при дозе  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  значение выходного тока 300 мкА достигается при подаче на коллектор напряжения, более чем в 5 раз превышающее такое до облучения. В связи с этим снижается эффективность прибора как усилителя.

Таким образом, при работе полупроводниковых структур в условиях радиационного облучения, в том числе и в космической среде, их важнейшие характеристики могут изменяться в несколько раз по сравнению с проектными. Разработанные нами модели позволят прогнозировать подобные изменения и вносить необходимые поправки на этапе проектирования радиационно-стойких полупроводниковых приборов.

[1] Левин, М.Н. [и др.] Моделирование процессов рентгеновской корректировки пороговых напряжений МДП-интегральных схем // Микроэлектроника. 2006. Т. 35, № 5. С. 382 – 391.

[2] Согоян А.В. [и др.] Поверхностные радиационные эффекты в интегральных схемах. Модель космоса: в 2 т. // МГУ им. М. В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д. В. Скобельцына. – 8-е изд. – М.: КДУ, 2007. – Т. 2. – С. 466–493.

[3] Заяц Г.М., Комаров А.Ф., Комаров Ф.Ф., Мискевич С.А. Моделирование воздействия низкоинтенсивного ионизирующего излучения космического пространства на зарядовое состояние МДП-приборов // Доклады НАН РБ. 2013. Т.57, №.3. – С.53–57.

[4] Вологдин Э.Н., Лысенко А.П. Радиационная стойкость биполярных транзисторов // М. 2000. 101 р.

[5] Степаненко И. Основы транзисторов и транзисторных схем. М. 1977. 672 р.

# ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА И НАФИОНА В ПОЛЕВОМ ТРАНЗИСТОРЕ

## PROTON CONDUCTION OF GRAFENE OXIDE AND NAFION FILMS IN FIELD-EFFECT TRANSISTOR

А.Д. Мокрушин<sup>1</sup>, Е.В. Егоров<sup>1</sup>, В.А. Смирнов<sup>2</sup>  
A.D. Mokrushin<sup>1</sup>, E.V. Egorov<sup>1</sup>, V.A. Smirnov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Моск. обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6; E-mail: mad@iptm.ru

<sup>2</sup>Иститут проблем химической физики РАН, 142432 Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1.

The O/C atomic ratios in films of graphene oxide (GO) are determined via the Rutherford backscattering of H<sup>+</sup> ions. Field effect is studied in the transistor on the basis of the GO and nafion in proton types of conduction.

Оксид графена (ОГ) является основным исходным материалом для получения графеноподобных материалов со свойствами графена. Однако и сам ОГ обладает свойствами, которые делают возможным его практическое использование. В сухой атмосфере пленки ОГ являются изолятором, но при восстановлении (химически, термически, фото) пленки ОГ приобретают электронную проводимость [1]. Во влажной атмосфере не восстановленные пленки ОГ обладают протонной проводимостью, типичной для полимерных протонных проводников [2]. В работе [3] был изучен эффект поперечного электрического поля на протонную и электронную проводимости пленок ОГ в различных исходных состояниях. Ранее влияние поперечного электрического поля на протонную проводимость исследовалось для некоторых протонных проводников, например, для полисахаридов [4] и нафиона [5]. Мембраны нафиона используются в топливных элементах благодаря их высокой протонной проводимости и возможности регулируемого набухания в воде [6].

В данной работе поставлена задача детально исследовать эффект поперечного электрического поля на протонный ток в пленках ОГ и сравнить его с аналогичным эффектом в пленках нафиона – типичного представителя полимерных протонных проводников.

**Материалы.** Получение оксида графена и экспериментальные приемы приведены в [1-3]. Исходный нафион был в виде коммерческой водной суспензии: D1021 Nafion Dispersion - Water based 1100 EW at 10 wt%. Пленки приготавливались

нанесением раствора на межэлектродный зазор и высушиванием его при комнатной температуре. Толщина исследованных пленок составляла величину 0.5-1.0 мкм. Токвые характеристики исследовались на потенциостате Р-20Х. Эксперименты с РОР описаны в работе [7].

**Экспериментальные данные.** Для характеристики синтезированного ОГ был использован метод РОР [7], результаты измерения приведены на рис 1. Оцененная толщина пленки составляет 0.95 мкм, атомное отношение О/С 0.77 согласуется с величинами, которые используются в различных работах.

Схема полевого транзистора представлена на рис. 2. Толщина слоя SiO<sub>2</sub> 100 нм.

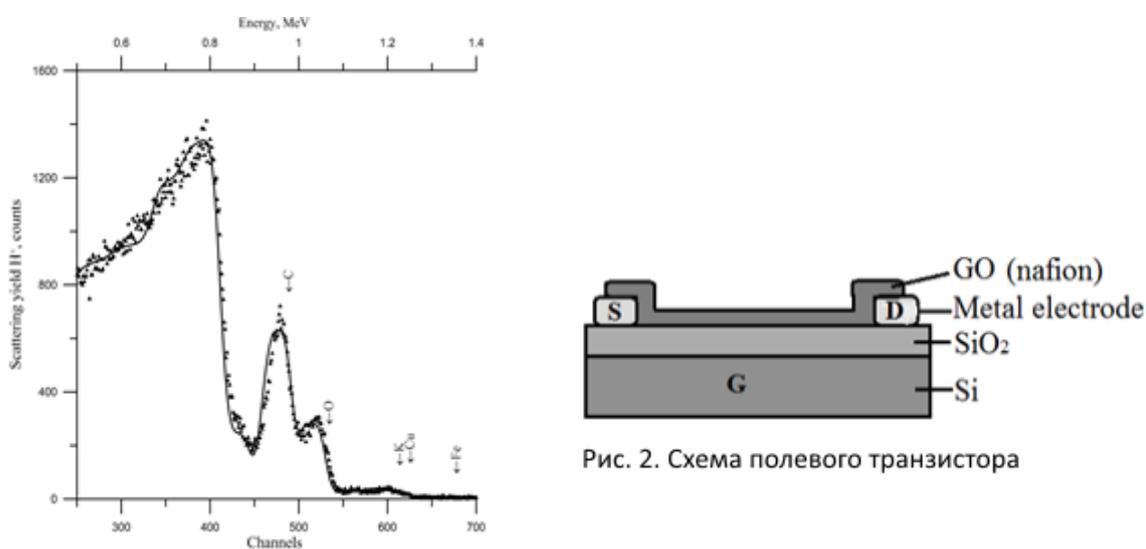


Рис. 1. Спектры резерфордского обратного рассеяния ионов H<sup>+</sup> на пленке исходного оксида графена (бериллиевая подложка): экспериментальный – треугольники, расчетный – кривая.

**Пленки ОГ** в сухой атмосфере (RH < 7%) являются изоляторами, а при помещении транзистора во влажную атмосферу в образце появляется ток, обусловленный протонной проводимостью [1-3].

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики транзистора на основе ГО при различных напряжениях смещения ( $U_G$ ) и влажности (RH).

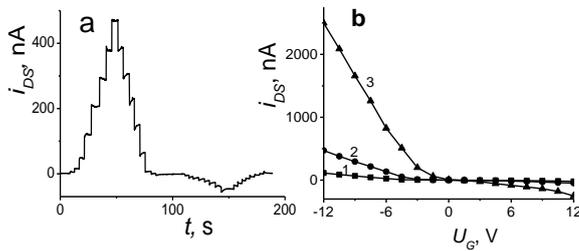


Рис. 3. а – Зависимость тока исток-сток ( $i_{SD}$ ) в пленке ГО от изменения напряжения на затворе  $U_G$  (шаг 1.5 V): 0 – (-12 V) – 0 – (+12 V) – 0, (RH 53%,  $U_{DS} = 0.5$  V). б – Токвые характеристики в зависимости от напряжения смещения при различных влажностях RH: 1- 35%, 2 – 53%, 3 – 75%.  $U_{DS} = 0.5$  V.

На рис. 3а представлен фрагмент измеряемой характеристики: изменение тока исток-исток ( $i_{DS}$ ) при подаче на затвор вначале отрицательного, а затем положительного напряжения смещения. При отрицательном напряжении смещения ток существенно увеличивается, что подтверждает его протонный характер, а последующая подача на затвор ( $t > 100$  s) положительного напряжения также возникает ток, который можно отнести к отрицательно-ионному току, обусловленному движением отрицательных ионов, например, ионов кислорода. Процесс миграции ионов кислорода общепринят для ионных проводников и оксидов металлов [8]. Протонный ток на порядок больше, чем отрицательно-ионный (рис. 3б) и этот эффект можно объяснить различной подвижностью носителей заряда – в первом случае это легкие протоны, а во втором случае это отрицательно заряженные атомы (или молекулы) кислорода.

Для пленок нафтона результаты измерений представлены на рис. 4.

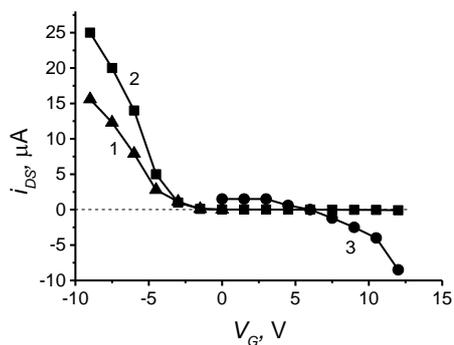


Рис. 4. Полевая зависимость тока  $i_{DS}$  в пленке нафтона при влажности: 1 – RH 35 %; 2 – RH 53 %; 3 –  $i(3) = 100 \times i(2)$ .  $U_{DS} = 0.5$  V.

Сравнивая эти результаты (рис.4) с результатами для ОГ (рис. 3) можно видеть, что при одинаковых напряжениях смещения усиление протонного тока в случае нафтона на порядок больше, чем для ОГ. Отрицательно-ионный ток в нафтоновом варианте на два

порядка меньше протонного тока. Можно предположить, что в этом случае энергия образования отрицательного иона ( $O^-$ ) значительно больше, чем в пленке ГО. Следует заметить, что при больших отрицательных напряжениях смещения ( $U_G < -10$  В) и при большой влажности ( $RH > 75\%$ ) наблюдаются нелинейные эффекты – не контролируемое увеличение тока.

Мы оценили дрейфовую подвижность протонов в пленках ОГ и нафиона, исходя из общего соотношения  $\sigma = ne\mu$  и данных по температурной зависимости удельной электропроводности [3]. При  $20^\circ\text{C}$  для ОГ  $\sigma_1 = 10^{-5}$  См/см, для нафиона  $\sigma_2 = 5 \cdot 10^{-4}$  См/см. Концентрацию протонов при наличии затворного смещения  $U_G$  оценивали в соответствии с работой [9], и с учетом толщины пленок  $d_1 = 1$  мкм и  $d_2 = 2$  мкм получили  $n_1 = 2.6 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  и  $n_2 = 8 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  при затворных смещениях  $U_{G1} = -12$  В и  $U_{G2} = -7.5$  В. Для пленки ГО  $\mu_1 = 2.4 \cdot 10^{-3}$  см $^2$ /В\*с, а для пленки нафиона  $\mu_2 = 0.4$  см $^2$ /В\*с. Значение  $\mu_1$  находится в качественном согласии с результатами работы [10], где измерена подвижность протонов во льду. Полученное нами значение  $\mu_2$  для пленок нафиона более чем на 2 порядка величины превосходит подвижность протонов в пленках оксида графена.

- [1] V.A. Smirnov, N.N. Denisov, A.E. Ukshe, Yu.M. Shulga, Chem. Phys. Letters. 583 (2013) 155.
- [2] V.A. Smirnov, N.N. Denisov, N.N. Dremova, Y.M. Vol'fkovich, A.Y. Rychagov, V.E. Sosenkin, K.G. Belay, G.L. Gutsev, N.Yu. Shulga, Y.M. Shulga, Appl. Phys. A 117 (2014) 1859.
- [3] V.A. Smirnov, A.D. Mokrushin, V.P. Vasil'ev, N.N. Denisov, K.N. Denisova, Appl. Phys. A 122 (2016) 513(8).
- [4] C. Zhong, Y. Deng, A.F. Roudsari, A. Kapetanovic, M.P. Anantram, M. Rolandi, Nature communications, 2 (2011) 476,
- [5] K.L. Risky, Fabrication and characterization of a solid-state ambipolar ionic field-effect transistor. A thesis for the degree of Master of Science, 2013.  
[http://dspace.library.colostate.edu/webclient/deliverymanager/digitool\\_items/csm01\\_storage/2013/06/15/file\\_1/207313](http://dspace.library.colostate.edu/webclient/deliverymanager/digitool_items/csm01_storage/2013/06/15/file_1/207313)
- [6] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Chem. Rev. 104 (2004) 4587.
- [7] А.Д. Мокрушин, Е.В. Егоров, В.А. Смирнов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 6 (2016) 69. (Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques, 10 (2016) 637).
- [8] K.D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33:333–59.
- [9] K. S. Novoselov, I. A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science 306 (2004) 666.
- [10] M. Kunst, J.M. Warman, Nature 288 (1980) 465.

**ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ  
ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И ГАДОЛИНИЯ  
НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ**

**FORMATION OF ACTIVE LAYERS OF ELECTROCATALYSTS  
BY ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM AND GADOLINIUM  
ON CARBON FIBER PAPER CATALYST CARRIERS**

В.В. Поплавский, О.Г. Бобрович, А.В. Дорожко  
V.V. Poplavsky, O.G. Bobrovich, A.V. Dorozhko

*Белорусский государственный технологический университет,  
220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь, e-mail: [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)*

Active surface layers of electrocatalysts was formed with use of the ion beam assisted deposition (IBAD) of the active metal (Pt) and activating rare earth metal (Gd) on carbon catalyst carriers AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 and Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T from a neutral vapor fraction and plasma of a vacuum arc discharge of the pulsed ion source. Formation of layers was carried out in IBAD mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitated layer with the substrate by accelerated ( $U = 5$  kV) ions of the same metal.

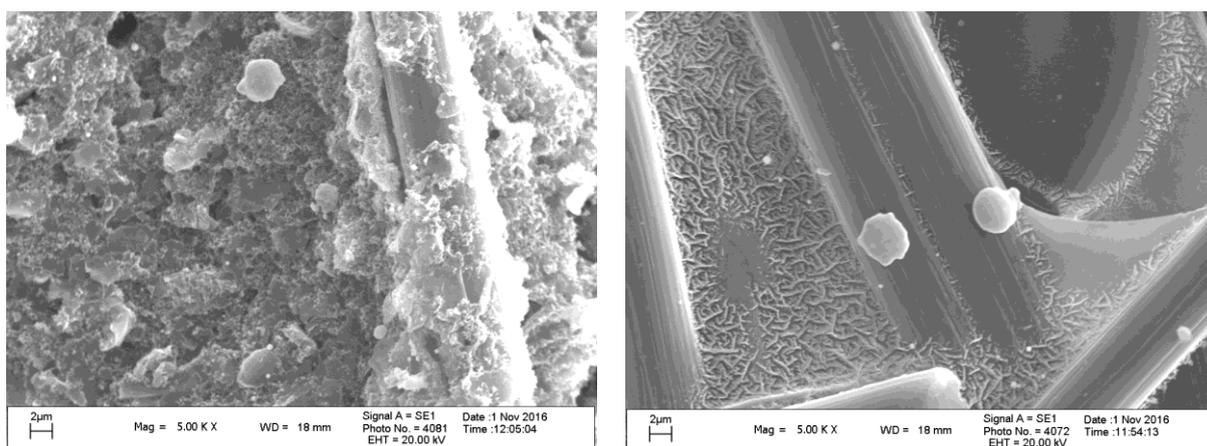
Применение ускоренных ионов металлов для легирования поверхности материалов обеспечивает возможность введения в тонкий приповерхностный слой контролируемых количеств примеси на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях ионной бомбардировки. При этом наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся гетерогенные катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств.

Активные слои электрокатализаторов сформированы поочередным ионно-ассистируемым осаждением основного каталитического металла (платины) и редкоземельного металла (гадолия) в качестве активирующей добавки на специальные углеродные носители AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 (AVCarbCFP) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (TorayCFP), используемые в качестве материала диффузионных слоев топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Ионно-ассистируемое осаждение (IBAD) металлов проведено в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки ускоренными ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Ускорение

ассистирующих ионов осуществлялось напряжением 5 кВ; давление в рабочей камере составляло  $\sim 10^{-2}$  Па.

Исследование микроструктуры и состава получаемых каталитических слоев проведено с применением сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа с дисперсией характеристического рентгеновского излучения по энергиям квантов (SEM, EDX EPMA; микроскоп LEO 1455 VP и спектрометр Aztec Energy Advanced X-Max80, Oxford Instruments), рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией по длинам волн (WD XRF; спектрометр PANalytical Axios) и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (RBS;  $^4\text{He}$ ,  $\theta = 170^\circ$ ,  $E_0 = 1,5$  МэВ; ускорительный комплекс AN-2500, High Voltage Engineering Europe).

Структура носителей AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T различна (рис. 1). Морфология поверхности носителей в процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов не изменяется. На поверхности имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрон, наличие которых обусловлено осаждением капель металла из электродугового ионного источника (рис. 1, 2).



*a*

*б*

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением гадолиния и платины на AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 (*a*) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (*б*)

Результаты исследований элементного состава модифицированной поверхности методами EDX EPMA, WD XRF и RBS представлены на рис. 2–5. В состав анализируемых слоев входят атомы осаждаемых металлов (Gd, Pt), материала подложки (углерода, и для гидрофобизированного политетрафторэтиленом носителя Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T – фтора), а также примеси кислорода, наличие которого обусловлено осаждением из остаточной атмосферы рабочей вакуумной камеры и адсорбционными процессами. В силу неоднородности структуры самих углеродных подложек атомы элементов в составе слоев распределены по поверхности неравномерно (рис. 2).

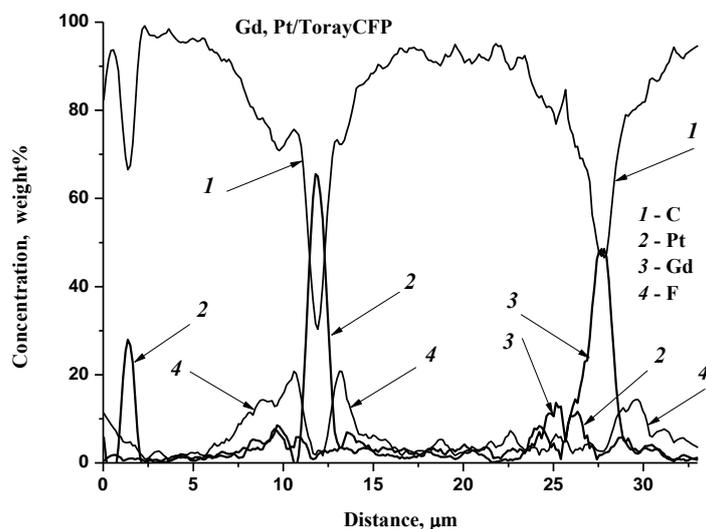
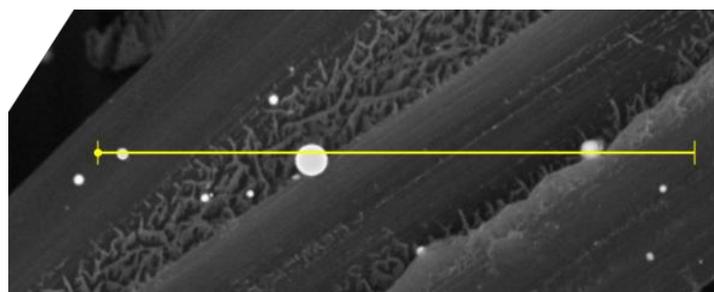


Рис. 2. Распределение атомов элементов вдоль линии сканирования по поверхности слоя, сформированного осаждением гадолиния и платины на Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T

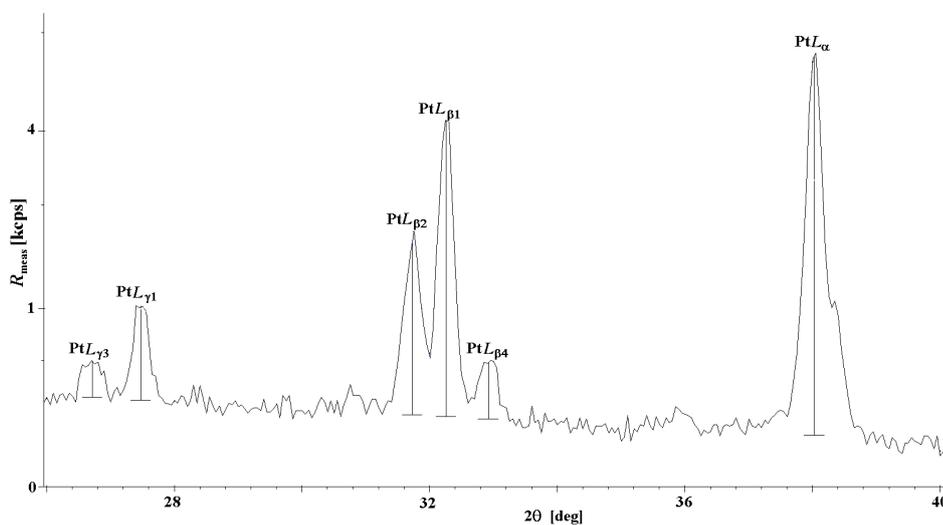


Рис. 3. Участок спектра рентгеновской флуоресценции атомов платины, входящих в состав слоя, полученного осаждением гадолиния и платины на AVCarb® Carbon Fiber Paper P50

В спектрах EDX и WD XRF всех исследуемых образцов обнаруживаются спектральные линии  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -серий характеристического рентгеновского излучения атомов всех элементов, входящих в состав модифицированной поверхности. Данные RBS (рис. 5) подтверждают сведения об элементном составе формируемых слоев.

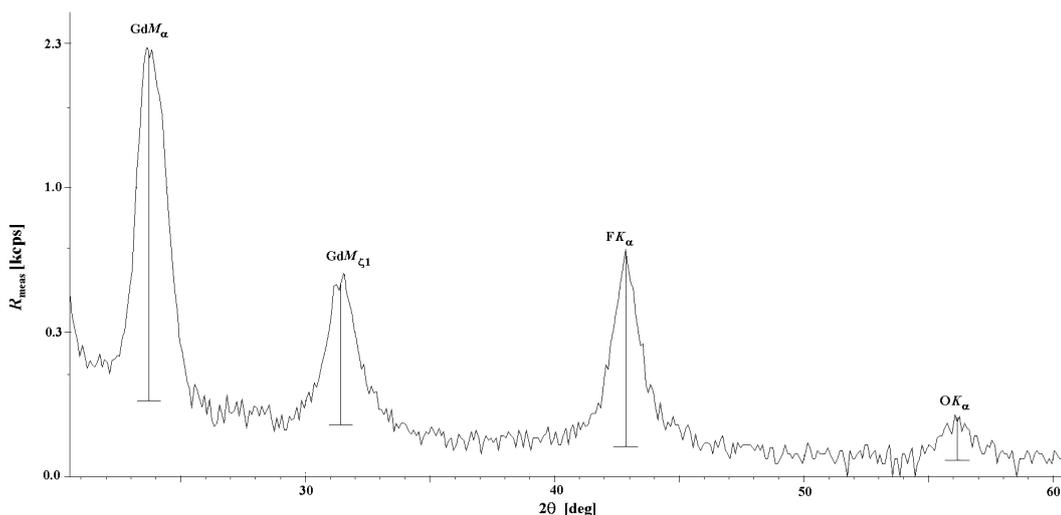


Рис. 4. Участок спектра рентгеновской флуоресценции атомов гадолиния, фтора и кислорода, входящих в состав слоя, полученного осаждением гадолиния и платины на носитель Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T

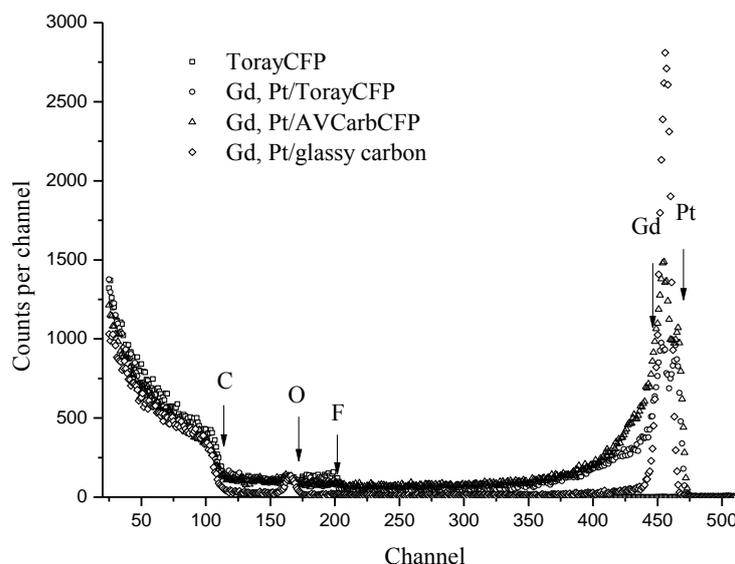


Рис. 5. Спектры RBS ионов  $^4\text{He}$  от поверхности электрокатализаторов со слоями, сформированными осаждением гадолиния и платины на углеродные подложки

Имеются особенности в распределении атомов осажденных металлов в слоях, получаемых на различных подложках (рис. 5). По данным RBS содержание атомов металлов в слоях  $\sim(2-5) \cdot 10^{16}$  ат./см<sup>2</sup>.

Формирование активной поверхности ионно-ассистированным осаждением двух металлов осуществляется в вакуумных условиях при минимальных затратах платины в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ,  
ФОРМИРУЕМЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ  
ПЛАТИНЫ И ГАДОЛИНИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ**  
**PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ELECTROCATALYSTS  
PREPARED BY ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF PLATINUM  
AND GADOLINIUM ON CARBON FIBER PAPER CATALYST CARRIERS**

В.В. Поплавский, В.Г. Матыс  
V.V. Poplavsky, V.G. Matys

*Белорусский государственный технологический университет,  
220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь, e-mail: [vasily.poplav@tut.by](mailto:vasily.poplav@tut.by)*

Active surface layers of electrocatalysts was formed with use of the ion beam assisted deposition (IBAD) of the active metal (Pt) and activating rare earth metal (Gd) on carbon catalyst carriers AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 and Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T from a neutral vapor fraction and plasma of a vacuum arc discharge of the pulsed ion source. According to cyclic voltammograms investigations the prepared electrocatalysts show activity in the processes of electrochemical oxidation of methanol and ethanol.

Легирование поверхности материалов ускоренными ионами металлов обеспечивает возможность введения атомов примеси в приповерхностный слой без изменения состава и свойств объема самого материала. При этом наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в основном составом поверхности. К числу таких материалов относятся гетерогенные катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств. Электрокатализаторы являются обязательным компонентом топливных элементов – перспективных химических источников тока, в основе принципа действия которых непосредственное преобразование химической энергии окисления топлива (водорода, метанола, этанола) в электрическую энергию.

Целью работы явилось исследование свойств электрокатализаторов, формируемых с применением легирования ускоренными ионами металлов, в частности их активности в процессах окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов.

Активные слои электрокатализаторов сформированы поочередным ионно-ассистируемым осаждением гадолиния и платины на специальные углеродные носители AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 (AVCarbCFP) и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (TorayCFP), используемые в качестве материала диффузионных слоев топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Платина используется в качестве основного каталитического металла электрокатализаторов. Введение в состав формируемых

каталитических слоев в качестве активационной добавки к осаждаемой платине редкоземельного металла – гадолиния, обусловлено его ролью в многостадийном процессе электрохимического окисления молекул спирта как промотора активации адсорбированных молекул воды. Ионно-ассистируемое осаждение (IBAD) металлов проведено в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ускоренные ( $U = 5$  кВ) ионы осаждаемого металла.

Исследования проведены методом циклической вольтамперометрии с применением стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки и потенциостата IPC-Pro M. В качестве рабочего электрода использовался исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод, электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный полуэлемент (Ag/AgCl). Значения потенциала  $U$  рабочего электрода отсчитаны от потенциала электрода сравнения. Измерения проводились при 20°C в растворах метанола и этанола в серной кислоте (1 М CH<sub>3</sub>OH + 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 М C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Растворы готовились на основе дистиллированной воды из серной кислоты марки «чда», метанола Merck ВЖХ и этанола-ректификата. Скорость изменения потенциала исследуемых электродов при измерениях в потенциодинамическом режиме составляла 50 или 100 мВ/с.

Результаты исследования активности электрокатализаторов представлены в виде циклических вольтамперограмм на рис. 1. Электрохимическое окисление каждого из спиртов в сернокислом растворе на циклических вольтамперограммах проявляется в виде специфических пиков тока при изменении потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях. На анодной части вольтамперограммы имеется пик тока вблизи значений потенциала  $U = 700$  мВ, обусловленный многостадийным процессом окисления метанола или этанола, включающем электрохимическую адсорбцию, разложение молекул спирта и образование адсорбированных молекул оксида углерода CO<sub>ads</sub> и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами OH<sub>ads</sub> с образованием ионов водорода и CO<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к уменьшению силы тока вследствие блокирования поверхности продуктами электрохимической адсорбции воды. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме появляется пик тока, который обусловлен возобновлением процесса окисления метанола или этанола на восстановленной поверхности катализатора. Интенсивность пиков тока на вольтамперограммах возрастает по мере циклирования потенциала электрода, что свидетельствует об электрохимической активации поверхности.

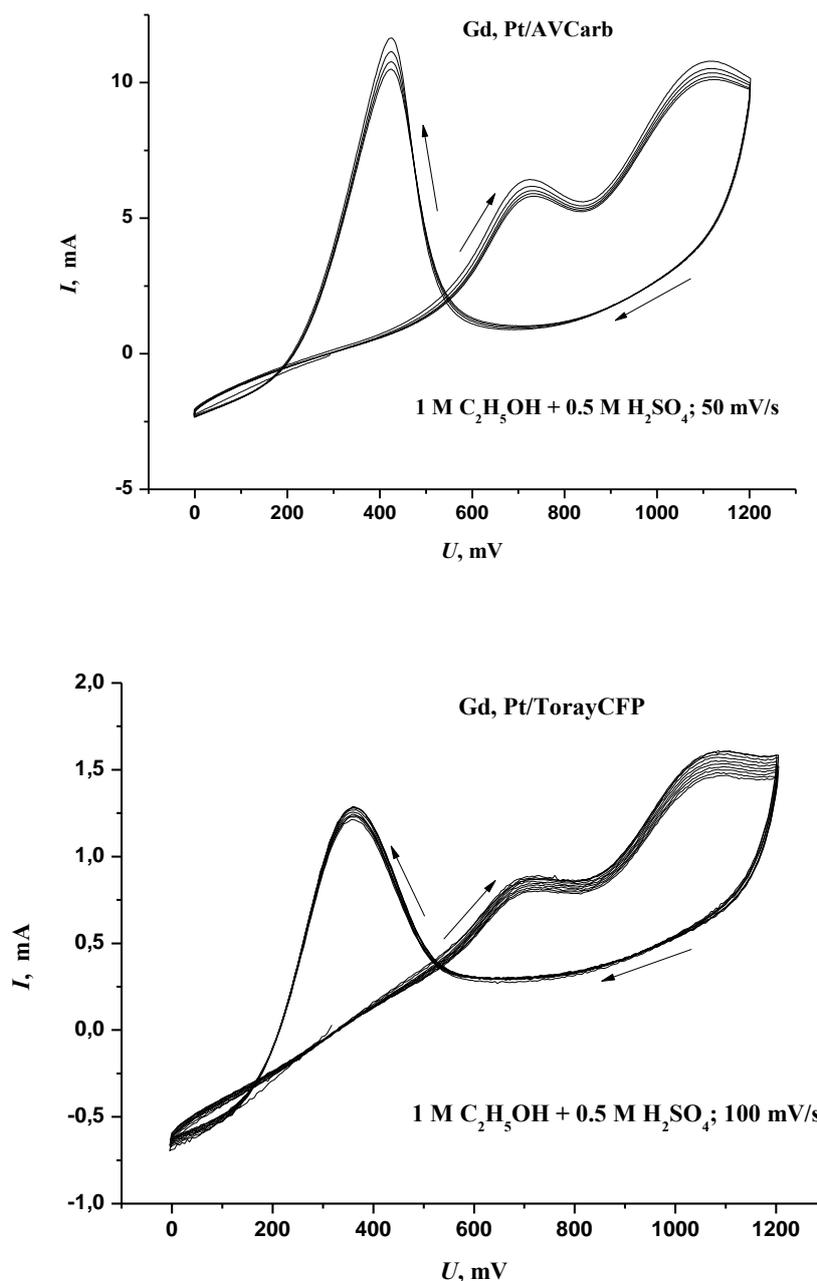


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, сформированных ионно-ассистированным осаждением гадолиния и платины на углеродные носители AVCarb<sup>®</sup> Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, полученные в растворе 1 M  $C_2H_5OH$  + 0,5 M  $H_2SO_4$

Формируемые в предложенном режиме ИВАД электрокатализаторы, отличающиеся очень низким (менее  $0,05 \text{ мг/см}^2$ ) содержанием платины, проявляют активность в важном в практическом отношении процессе окисления органических топлив. Отличительной особенностью исследуемых электрокатализаторов является то, что их активность в процессе окисления более сложных молекул этанола, требующем разрыва углеродной связи С–С, выше по сравнению с активностью окисления метанола.

**РАЗВИТИЕ НЕПРЕРЫВНО-АТОМИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ  
МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ С  
МЕТАЛЛАМИ**

**THE EVOLUTION OF CONTINUUM-ATOMISTIC METHOD TO MODELING  
INTERACTION PROCESSES OF HEAVY IONS WITH METALS**

И.В. Пузынин<sup>1</sup>, Т.П. Пузынина<sup>1</sup>, И.Г. Христов<sup>1,2</sup>, Р.Д. Христова<sup>1,2</sup>, З.К. Тухлиев<sup>1</sup>,  
З.А. Шарипов<sup>1</sup>  
I.V. Puzynin<sup>1</sup>, T.P. Puzynina<sup>1</sup>, I.G. Hristov<sup>1,2</sup>, R.D. Hristova<sup>1,2</sup>, Z.K. Tukhliev<sup>1</sup>,  
Z.A. Sharipov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия, zafar@jinr.ru*

<sup>2</sup>*Софийский университет “Св. Климент Охридски”, София, Болгария*

The work propose the evolution of using a continuous-atomistic approach to modeling the interaction processes of high energy heavy ions with condensed environments. The continuous-atomic model (CAM) represents two different classes of problems, namely a continuous conduction equation with a source of thermal spike model and equations of motion irradiated by a beam of material points, the method of molecular dynamics.

В работе предлагается развитие непрерывно-атомистического метода (НАМ) для моделирования процессов облучения конденсированных сред тяжелыми ионами высоких энергий. Непрерывно-атомистическая модель описывается двумя разными классами уравнений, а именно, уравнениями теплопроводности с источником модели термического пика (ТП) и уравнениями метода молекулярной динамики (МД) движения материальных точек, облучаемых ионами. Численное решение уравнений НАМ требует разработки согласованных вычислительных схем для этих классов задач, учитывающих свойства уравнений модели. Для непрерывно-атомистической модели разработан программный комплекс с возможностью его использования на многопроцессорных системах. Выполнено моделирование процессов облучения мишени из никеля ионами урана с энергией 700 МэВ.

### **Введение**

Исследования процессов в области облучения материалов тяжелыми ионами высоких энергий (ТИВЭ) проводятся на протяжении нескольких десятилетий. Проведение экспериментальных исследований в этой области трудоемко и дорого, поэтому актуальным становится математическое моделирование, которое требует развития существующих и разработки новых моделей на основе имеющихся

экспериментальных данных. В настоящее время применяются две модели для изучения указанных процессов. Модель ТП описывается системой уравнений теплопроводности для электронного газа и кристаллической решетки [1]. Другая модель для описания взаимодействий ТИВЭ (с энергией до нескольких кэВ) с конденсированными средами основана на методе МД [2]. Метод МД позволяет получить значительно больше информации об исследуемой системе (температура, давление, изменение структуры) по сравнению с моделью ТП. Объединение этих двух моделей (непрерывно-атомистическая модель (НАМ)) даст возможность более подробно исследовать процессы облучения материалов ТИВЭ. Целью работы является создание программного комплекса для решения уравнений НАМ и его тестирование на высокопроизводительных системах с общей памятью, а также исследование процессов облучения никелевой мишени ионами урана с энергией 700 МэВ.

### Постановка задачи

За основу выбрана НАМ [3], описывающая процессы в металлической пленке при облучении ее высокочастотным лазером. Предлагаемая нами модель представлена непрерывным уравнением теплопроводности электронной подсистемы модели ТП и уравнениями движения атомов в рамках метода МД:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \text{div}(\lambda_e \text{grad}(T_e)) - G(T_e)(T_e - T_{i*}) + A(r, t), \quad (1)$$

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \xi m_i \mathbf{v}_i^T, \quad (2)$$

$$\text{где } \xi = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n G V_n (T_e^k - T_i) \left/ \sum_i m_i (\mathbf{v}_i^T)^2 \right., \quad i=1, \dots, n.$$

В системе (1)-(2) в отличие от [3], специальным образом построена функция источника  $A(r, t)$  для ТИВЭ. Описание физических параметров уравнений (1)-(2) приведено в работе [4].

Численные методы решения уравнений (1)-(2) требуют значительных вычислительных ресурсов, поэтому при использовании высокопроизводительных

систем для непрерывно-атомистического моделирования необходима разработка новых вычислительных схем с применением параллельных алгоритмов.

Для численного решения уравнений (1) и (2) в отдельности существуют известные методы: конечно-разностный метод [5] для уравнения (1) и метод Верле [6] для системы (2). Для составления вычислительных схем решения системы уравнений (1)-(2) вводится равномерная сетка в расчетной области для уравнения (1). Для решения системы (2) используется метод ближайших клеток (*Linked-List Cell MD Algorithm*) [7, 8]. При вычислении температуры в уравнении (2) расчетная область разбивается на наложенные друг на друга ячейки (так, чтобы в каждой ячейке количество частиц было 100-1000) [3].

В вычислительных схемах для уравнений (1)-(2) важным является согласованность шагов по времени и температурная связь в узловых точках конечно-разностного метода и в ячейках расчетной области метода молекулярной динамики.

На рис1. в качестве примера приведена температурная зависимость (в разрезе по центру облучения) в разные моменты времени на поверхности никелевой мишени при облучении ионами урана с энергией 700 МэВ для непрерывно-атомистической модели (а) и для модели термического пика (б). Из рисунков видно, что полученные результаты непрерывно-атомистической модели и модели термического пика качественно совпадают по величине температуры, но различаются по профилю. Следует отметить, что из-за флуктуаций температур в ячейках в методе молекулярной динамики профиль температуры имеет волнистый вид.

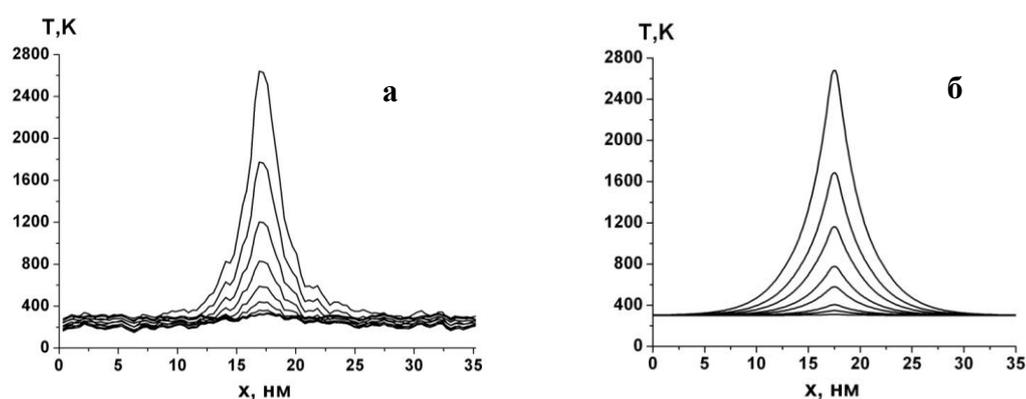


Рис1. Зависимость температуры в разные моменты времени на поверхности никелевой мишени при облучении ионами урана с энергией 700 МэВ для НАМ (а) и в рамках модели ТП (б).

## Заключение

Разработан программный комплекс для решения уравнений НАМ и проведено тестирование программного комплекса на гетерогенном кластере NubriLIT. Получены результаты моделирования процессов взаимодействия ионов урана с энергией 700 Мэв с никелевой мишенью. Реализованная НАМ позволяет исследовать более детальную картину процесса взаимодействия ТИВЭ с металлическими мишенями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Полномочного представителя Республики Болгария в ОИЯИ.

[1] *М.И. Каганов, И.М. Лифшиц, Л.В. Танатаров.* Релаксация между электронами и решеткой//ЖЭТФ. 1956. 31, 2(8), С. 232-237.

[2] *Х.Т. Холмуродов, М.В. Алтайский, И.В. Пузынин, Т.Дардин, Ф.П.Филатов.* Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов//ЭЧАЯ. 2003. Т.34. Вып. 2. С. 472-515.

[3] *D. Ivanov and L. Zhigilei.* Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films//Phys. Rev. B68. 064114 (2003).

[4] *И.В. Амирханов, А.Ю. Дидык, А. Хофман, И.В. Пузынин, В.К. Семина, З.А. Шарипов, Ю.Н. Чеблуков.* Распыление твердых тел под действием тяжелых ионов и температурные эффекты в электронной и решеточной подсистемах// ЭЧАЯ. 2006. Т.37. Вып.6. С. 1592-1644.

[5] *А.А. Самарский, А.В. Гулин.* Численные методы. М.: Наука, 1989, 432с.

[6] *Verlet L.* Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules//Phys. Rev.-1967.- v.159 N.1- P. 98-103.

[7] *Rapaport, Dennis C.* The art of molecular dynamics simulation. Cambridge University Press. 2004. 564 p.

[8] Lecture of Aiichiro Nakano from University of Southern California on "Linked-list cell MD algorithm" <http://cacs.usc.edu/education/cs596/01-1/LinkedListCell.pdf>

**РАСПЫЛЕНИЕ ПОДЛОЖКИ И ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНОЙ ПЛЁНКИ  
ПУЧКОМ ИОНОВ C<sub>60</sub> кЭВНЫХ ЭНЕРГИЙ**

**TARGET SPUTTERING AND CARBON FILM DEPOSITION  
BY C<sub>60</sub> ION BEAM OF keV ENERGY**

В.Е. Пуха<sup>1</sup>, Н.Н. Дремова<sup>1</sup>, М.В. Малеев<sup>2</sup>, М.В. Мишин<sup>3</sup>, А.Л. Шахмин<sup>3</sup>, А.В. Архипов<sup>3</sup>,  
К.В. Крайнов<sup>3</sup>, А. И. Стручков<sup>3</sup>, А.И. Титов<sup>3</sup>, П.А. Карасев<sup>3</sup>  
V.E. Pukha<sup>1</sup>, N.N.Dremova<sup>1</sup>, M.V.Maleyev<sup>2</sup>, M.V.Mishin<sup>3</sup>, A.L.Shakhmin<sup>3</sup>, A.V.Arkhypov<sup>3</sup>,  
K.V.Krainov<sup>3</sup>, A.I.Struchkov<sup>3</sup>, A.I.Titov<sup>3</sup>, P.A.Karasev<sup>3</sup>

*1) Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.*

*2) Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина.*

*3) С.-Петербургский политехнический университет Петра Великого, С.-Петербург, Россия.*

*1) Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Russia,*

*2) National Technical University 'KhPI', Kharkov, Ukraine*

*3) Peter the Great Polytechnic University, St.Petersburg, Russia*

In this work, filtered C<sub>60</sub> beam was used to irradiate either (100) n-Si or mechanically polished Ti target. Ion energy was kept at 5 and 8 keV, substrate temperature was varied in the range 373 – 673 K. After irradiation samples were studied by RBS, XPS, AFM, SEM, TEM, Raman scattering and FTIR spectroscopy. Irradiation with 5 keV beam results in growth of carbon films at all temperatures used. Films have an amorphous structure with high amount of sp<sup>3</sup>-bonded carbon on both substrates. Graphite nanocrystals of ~1.5 nm in size were found in the films grown at 673 K. 8 keV beam tends to sputter both targets at 373 and 473 K, accompanied by the formation of titanium/silicon carbides on the surface. Bombardment at higher temperatures (573 and 673 K) results in growth of carbon film. Formation of nano-crystals is much less pronounced at this energy.

Традиционно для технологических процессов (сухое травление и полировка поверхности, нанесение пленок, имплантация и т. д.) используются пучки атомарных ионов, которые имеют относительно небольшую молекулярную массу. Однако, в течение последних двух десятилетий для этих целей стали интенсивно развиваться методики, использующие многоатомные кластеры, либо молекулы с большой массой. Кластерные ионно-лучевые технологии дают возможности, реализация которых сложна или практически недостижима с атомарными пучками. Основные особенности взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью твердого тела заключаются в существенно меньшем количестве энергии, приходящейся на один атом в ионе, по сравнению с общей энергией, приносимой на поверхность, а также в определяющем вкладе коллективных взаимодействий атомов кластера и мишени в момент удара. В зависимости от энергии и состава падающего кластера в процессе его взаимодействия с подложкой могут реализовываться несколько различных сценариев. При малых

энергиях кластер может остановиться практически без изменения своей формы, и повреждения поверхности (soft landing); с ростом энергии он начинает разрушаться и становится возможным формирование тонких пленок из атомов, составляющих кластер; при еще больших энергиях существенную роль начинает играть распыление, а также проявляется имплантация атомов кластера в мишень [1]. Столкновение многих атомов на относительно малой площади поверхности характеризуется высокой плотностью выделения энергии, что является причиной возникновения ряда нелинейных процессов. При энергиях иона, составляющих сотни эВ на атом, вблизи поверхности в течение нескольких пикосекунд возникает сильно разогретая область (тепловой пик), Как следствие этого возможно формирование ударной волны и/или сильное разрушение структуры мишени в тонком слое, окружающем место удара. В результате этих явлений угловое и энергетическое распределение распыленных частиц существенно отличается от распределений, характерных для случая бинарных столкновений, а коэффициент распыления может на порядки превышать величины, наблюдаемые для атомарных ионов. Кроме того, в области теплового пика возникают условия (давление сотни ГПа, температуры порядка  $10^4$  К), при которых возможно формирование новых фаз, в том числе метастабильных, что также может влиять на коэффициент распыления мишени.

Одним из возможных видов ускоряемых молекул являются фуллерены. Они легко переводятся в газообразную фазу, состоят только из атомов углерода и могут быть ионизированы относительно простыми методами. Облучая фуллереновыми пучками можно как получать углеродные пленки, так и выполнять распыление мишени [2, 3]. Сами по себе углеродные пленки привлекли большое внимание, так как они обладают многими полезными свойствами [4]. Макроскопические свойства углеродной пленки сильно зависят от относительного содержания  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованных углеродных связей, которым можно управлять, меняя параметры осаждения.

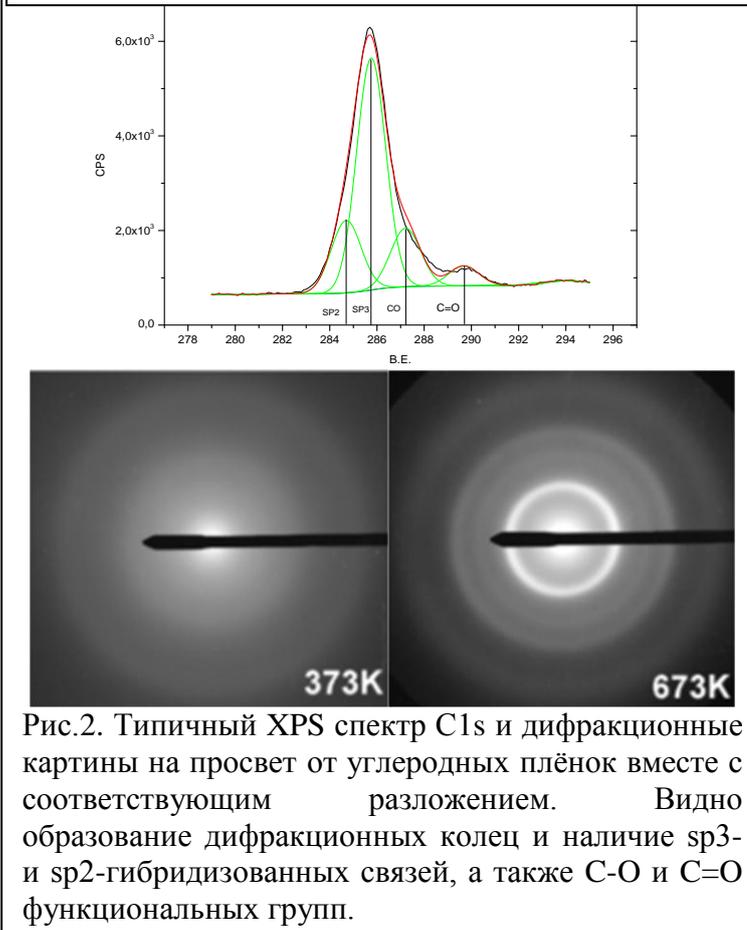
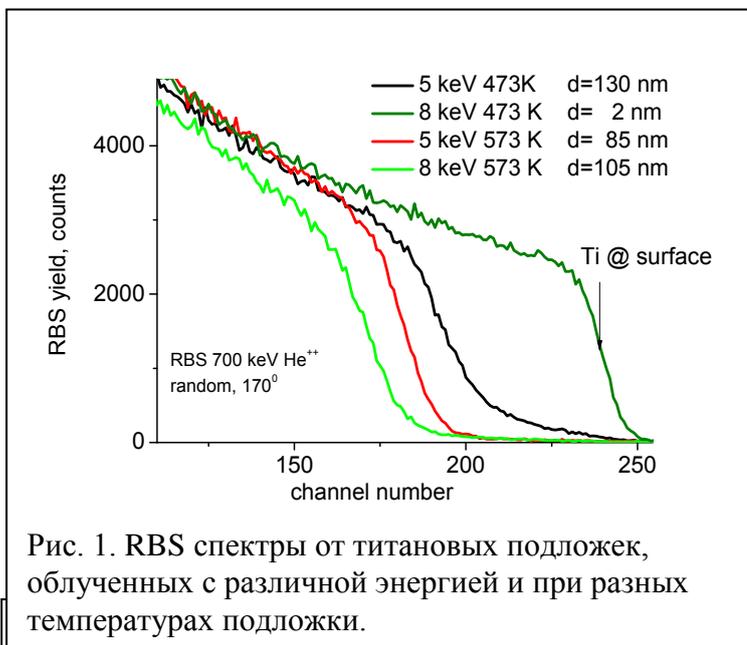
В данной работе мишени из (100) Si и полированного Ti облучались фильтрованным пучком  $C_{60}$ . Энергия ионов была равна 5 и 8 кэВ, температура подложки - 373, 474, 573, или 673 К. Флюенс ионов составлял  $3.8 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> во всех случаях. После облучения образцы исследовались методами RBS, XPS, AFM, SEM, ТЕМ, комбинационным рассеянием и ИК-Фурье спектроскопией.

В результате обнаружено, что при облучении ионами с энергией около единиц кэВ на обоих типах подложек, вне зависимости от их температуры, растет углеродная пленка. На изначально гладкой поверхности кремния пленка имеет поверхностный

рельеф с характерным размером элементов  $\sim 5$  нм. Этот рельеф может быть связан с кратерами, формирующимися в момент удара ускоренной молекулы  $C_{60}$  [3]. Пленка на поверхности гораздо более существенно шероховатого титана в значительной мере наследует изначальный рельеф, незначительно сглаживая его. Измерения толщины и плотности полученных пленок

позволяют оценить коэффициент использования упавшего углерода на уровне 0.7. На RBS спектрах, полученных от образцов, на которых растет углеродная пленка (см. рис. 1), виден сильно растянутый край рассеяния от атомов титана. Это, по-видимому, вызвано наличием слоя нестехиометрического карбида титана на границе между подложкой и углеродной пленкой. Такой слой вполне может формироваться вследствие ионного перемешивания.

Просвечивающая электронная микроскопия и XPS показывают, что покрытия, нанесенные при 373 К, имеют аморфную структуру с большим количеством  $sp^3$ -связанного углерода на обоих типах подложек (см. Рис. 2). С ростом температуры



понижается относительная концентрация  $sp^3$ - и повышается концентрация  $sp^2$ -связанного углерода, что означает формирование графитовых нанокластеров.

При повышении энергии ионов до 8 keV при температуре подложки 373 и 473°K происходит травление подложки, сопровождающиеся образованием карбидов кремния / титана на поверхности. Бомбардировка при более высоких температурах (573 и 673 K) приводит к росту углеродной плёнки. Полученные при этой энергии покрытия имеют меньшую концентрацию алмазных связей, но и образование графитовых нанокристаллов идет значительно слабее, чем при 5 кэВ.

Таким образом, исследовано влияние температуры подложки на процесс взаимодействия ускоренных молекул  $C_{60}$  с Ti и Si. Обнаружено формирование плёнок тетраэдрического аморфного углерода и продемонстрирован новый эффект, резкое изменение коэффициента напыления с увеличением температуры подложки в диапазоне 473-573 K при энергии ионов 8 кэВ.

1. V.N.Popok, I. Barke, E.E.B. Campbell, K.H. Meiwes-Broer Surf., Sci. Rep. **66** (2011) 347
2. W.G.Cui, Q.B.Lai, L.Zhang, F.M.Wang, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 1995
3. V.E.Pukha, V.L.Karbovskii, A.N.Drozdov, A.T.Pugachov, J.Phys.D **46** (2013) 4-85305
4. A.C. Ferrari, J.Robertson Phys. Rev. B 63 (2001), R121405.

## СОСТАВ И СТРУКТУРА ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

### COMPOSITION AND STRUCTURE PVD COATINGS BASED OF TITANIUM CARBIDE

Р.Х. Сайдахмедов<sup>1</sup>, К.К. Кадырбекова<sup>1</sup>, Г.Р. Саидахмедова<sup>2</sup>

R. Kh. Saydakhmedov<sup>1</sup>, K. K. Kadirbekova<sup>1</sup>, G. R. Saidakhmedova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» ТашГТУ, ул. Мирза

Галиб 7а, г. Ташкент, Узбекистан, [ravshansaid@mail.ru](mailto:ravshansaid@mail.ru)

<sup>2</sup>Туринский политехнический университет в г. Ташкенте, ул. Малая Кольцевая 17,

Ташкент, Узбекистан

In the article CAD coatings on high-speed steel based on titanium carbides were investigated. The reactive gas ( $C_2H_2$ ) partial pressure and the substrate temperature varied in a wide range. The chemical composition, atomic and electronic structure of the coatings was investigated by means of AES, XPS, HREELS methods. With support of thermodynamic criterion were given assessment on adhesive interaction coating with material.

Задавая свойства покрытия, путем варьирования его химического состава и структуры, можно изменять основные параметры совместимости покрытия и подложки, а также характеристики процесса эксплуатации и управлять важнейшими параметрами процесса формирования покрытий.

Карбиды переходных металлов имеют высокие температуры плавления, модуль упругости, твердость и др. Эти свойства играют решающую роль в применении данных композиций, как износостойких покрытий на инструментальных сталях. Так, весьма важным является сочетание оптимальных значений ряда свойств: твердости, коэффициента термического расширения, модуля упругости, теплопроводности и др. Диапазон свойств покрытий на основе карбидов переходных металлов может быть значительно расширен, благодаря их гомогенности за счет дефекта в углеродной подрешетке. Так карбид титана нестехиометрического состава ( $TiC_{0,60}$ ) имеет высокий коэффициент теплового расширения, близкий к быстрорежущей стали, а стехиометрический карбид -  $TiC_{1,0}$  имеет высокий модуль упругости, твердость и теплопроводность [1, 2]. Исследование и определение фазового и химического состава, а также электронной и атомной структуры карбидных покрытий и обеспечения требуемого адгезионного взаимодействия между покрытием и обрабатываемым материалом в зависимости от технологических параметров ионно - плазменного процесса является весьма актуальным.

Для расчета был использован термодинамический метод фазовых равновесий, который основан на использовании принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы [3]. В качестве входных параметров были использованы два термодинамических параметра: давление реакционного газа (ацетилен)  $P$  и температура подложки  $T$ , а также содержание химических элементов в покрытии ( $Ti$ ). Содержание химических элементов (массовые потоки металла и газа) определяются в зависимости от технологических параметров ионно - плазменной установки - давления реакционного газа и скорости осаждения. Массовый поток ацетилена -  $C_2H_2$  определялся по формуле:  $q_{C_2H_2} = 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot P$ ,  $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$  [4-6]. Массовый поток металла равен:  $q_{Me} = K \cdot v \cdot \gamma_{Me_xC_y}$ ,  $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ , где  $v$  - скорость осаждения покрытия, м/с (мкм/мин);  $\gamma_{Me_xC}$  - плотность карбида;  $K$  - коэффициент, зависящий от молекулярной массы металлов [6, 7]. Для титана -  $K_{Ti} = 0,8$ . Термодинамические свойства  $TiC_x$  в широком диапазоне температур были использованы для определения фазового состава [8]. Для экспериментального определения фазового и химического составов покрытий использовали методы рентгеноструктурного анализа и Оже - спектроскопии. Исследование химического состава покрытий проводили методом спектроскопии Оже - электронов. Количественный анализ химического состава проводили по стандартной методике [9,10].

При исследовании химического состава поверхности гомогенных образцов методом Оже-спектроскопии чувствительность достигает 0,001 монослоя при их исследовании в точке [11]. Точность анализа в данном исследовании составляла порядка 0,05 отн. ат.% или 5% от измеряемой концентрации.

Для оценки адгезионного взаимодействия покрытия с обрабатываемым материалом использовался термодинамический критерий, заключающийся в определении свободной энергии образования. Затем были выбраны их составы в зависимости от порядка увеличения адгезионной активности.

Расчетным и экспериментальным путем определены фазовые составы покрытий на основе карбидов титана. На основе расчета уточнены  $P$ - $T$ - $X$  диаграммы. Расчетный и экспериментальный фазовый составы покрытий при ионно-плазменном напылении карбидов титана показывают, что давление ацетилена, температура и скорость осаждения существенно влияют на химический и фазовый состав  $Ti$ - $C$  покрытий. Покрытия  $TiC$  содержат нестехиометрический карбид и включения свободного углерода. Рассчитанные фазовые и химические составы покрытий были проверены экспериментально. Покрытие на основе  $TiC_x$ , нанесенное на подложку из стали

Р6М5К5 при давлении ацетилена 1,1Па, содержит 33%TiC и 67% свободного углерода, С (ат.%), что соответствует их содержанию в масс. %, 70% TiC и 30% С. Эти данные получены из предположения о формировании карбида типа TiC и по данным анализа Оже-спектров. При анализе Оже- спектров отношение атомных концентраций углерода к титану составляет  $\frac{C}{Ti} = 3,05$  или  $\frac{C}{TiC} = \frac{2}{1}$

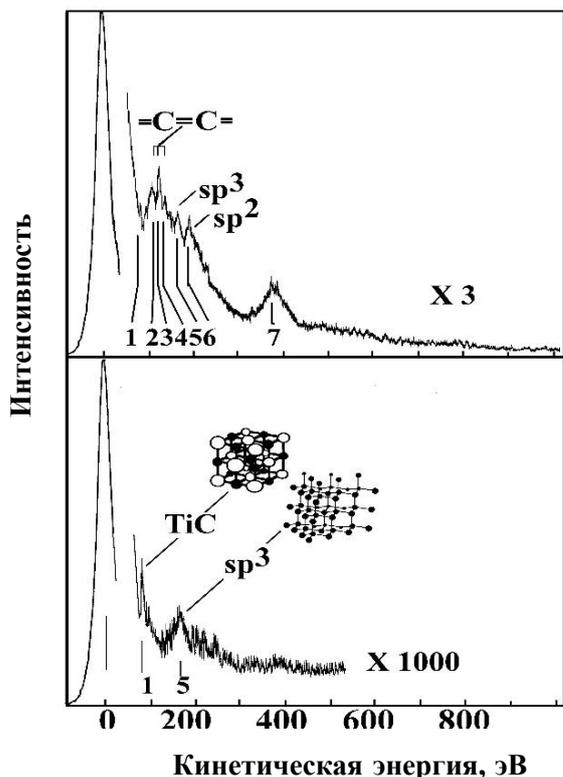


Рис.1. Спектры TiC ионно-плазменных покрытий, сформированные при давлении реактивного газа 1,06Па перед (1) и после для 900сек травления  $Ag^+$  (2).

позволяет нам изучить отличительные особенности спектров в покрытиях различной глубины. Высший слой включает большое число вершин, связанных с С внешних карбидов. Вершины 2-4 при 107, 127, 130В соответствуют растянутым формам колебания для =C=C- связей. Вершина при 164,0мВ – это аморфный углерод. Аргонное травление позволяет достигнуть глубоких слоёв покрытия. Вершины 1 и 5 при 78 и 165 мВ (связанные с TiC и алмазоподобным углеродом  $sp^3$  - характером гибридизации) разложены четко.

Очевидно, эти свойства связаны с разложением и понижением углеродных частиц  $sp^2$ , и следовательно, повышением в 4-х составных скоординированных атомах

Покрытие на основе  $TiC_x$ , нанесенное на подложку из стали Р6М5К5 при давлении ацетилена 0,004 Па, содержит 50%TiC и 50% свободного углерода С (ат.%), что соответствует их содержанию в % масс.: 83% TiC и 17% С. При анализе Оже - спектров отношение атомных концентраций углерода к титану составляет  $\frac{C}{Ti} = 2,1$

или  $\frac{C}{TiC} = \frac{1}{1}$ . Покрытия, содержащие углерод, бывают двух видов: алмазоподобные и углеродные. Рис.1. (верх и низ) изображает спектр ионно-плазменных TiC – покрытий с 30% алмаза и аморфного углерода перед ионным травлением и после 900с травления в  $Ag^+$ . Ионное травление

углерода и ( $sp^3$ -концентрации покрытия TiC). Эти данные хорошо сходятся с исследованиями других ионно-плазменных наноконпозитов TiC- $\alpha$ -CN- покрытий.

В работе изучалась связь химического состава карбидных покрытий на основе Ti, Zr и Hf на адгезионное взаимодействие с обрабатываемым материалом.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Покрытия, на основе TiC включают стехиометрические и нестехиометрические фазы и алмазоподобный углерод. Образование углерода зависит от условий осаждения.
2. Основываясь на P-T-X-диаграммах, можно определить оптимальные параметры осаждения: давление газа P и температуру подложки T. Такое описание параметров процесса может быть применено к широкому классу ионно-плазменных установок.
3. Вычисленные и экспериментально определенные составы покрытий при ионно-плазменном осаждении достаточно близки. Так P-T-X-диаграммы могут быть использованы при получении покрытий с определенными составами и свойствами.
4. Определено, что в качестве покрытия для обработки вязко-пластичных материалов, исходя из термодинамического критерия, целесообразно применять карбиды с возможно меньшим содержанием углеродной фазы. На основе термодинамического критерия выбран ряд составов износостойких покрытий.

- [1] Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976, с 560.
- [2] Холек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. М.: Металлургия, 1988, 319 с.
- [3] Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
- [4] Розанов Л. Н. Вакуумная техника. М.: Высш. шк., 1990, 320 с.
- [5] Сайдахмедов Р.Х. Ионно-плазменные покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов с регулируемой стехиометрией. Ташкент: Фан, 2005, 226 с.
- [6] Фетисов Г.П., Карпман М.Г., Сайдахмедов Р.Х. Ионно-плазменные нестехиометрические покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов. – М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2011. –220 с.
- [7] Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме М-Л.: Госэнергоиздат, 1963, 608 с.
- [8] Турчанин А.Г., Турчанин М.А. Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов. М.: Металлургия, 1991, 362 с.
- [9] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. М.: Мир, 1987, 598 с.
- [10] Ковалев А. И., Щербединский Г. В. Современные методы анализа поверхности металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1989, 161 с.
- [11] Surface Analysis/ The principal Techniques. Ed. John C. Vickerman. John Wiley & Sons. 1997, 497 с.

**К ВОПРОСУ О ФРАКТАЛЬНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ ИЗ ПЛАЗМЕННОГО  
ПОТОКА ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА**  
**ON THE QUESTION OF FRACTIONALITY OF MICROPARTICLES FROM A  
PLASMA FLOW OF A VACUUM ARC-DISCHARGE**

Н.А. Смоланов

N.A. Smolanov

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

The structures were formed on the walls of a vacuum chamber of a low-temperature plasma arc discharge. A possible mechanism for the formation of fractal particles is considered.

**Введение.** В металлической плазме дугового разряда присутствуют электроны, ионы и частицы, в том числе и жидкие, в виде капель из катодного пятна. По этим признакам ее можно отнести к пылевой плазме. Структура и свойства осажденных из плазменного потока частиц остаются до конца неисследованными.

Фрактальность частиц и осаждаемых пленок является причиной накопления трития в термоядерном реакторе, что влияет на безопасность эксплуатации. Похожие структуры образуются на стенках вакуумной камеры и вблизи распыляемого катода из плазмы дугового разряда. Для аппаратов плазменного травления и распыления так же важна технологическая чистота. Учитывая, что основой плазмы дугового разряда являются катодные пятна [1,2], которые также возникают в пристеночной плазме токамака, нами была сделана попытка сравнения фрактальных структур из высоко- и низкотемпературной плазмы [3]. Особо следует отметить, что внимание к процессам в дуговом разряде резко возросло после открытия новых углеродных структур [4].

В ряде работ показано, что фрактальный рост пленок в ТУ обусловлен сильной турбулентностью пристеночной плазмы. Она возбуждает тепловые флуктуации в осаждаемом потоке, а неоднородность потока осаждаемых частиц приводит к взаимодействиям, ведущим к фрактальности [5-10].

**Цель работы** - исследование структуры и свойств материалов, осажденных из плазменного потока дугового разряда на стенках вакуумной камеры. В докладе будет представлены результаты работы, являющейся продолжением [11-19].

**Методы получения и исследования.** Исследовались порошки в виде сажевых структур, которые 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, описанный в [19].

**Результаты.** В работе [19] нами установлено, что частицы имеют сложную структуру и в действительности являются результатом объединения большого числа малых частиц нанометрового размера. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) выявлена фрактальная структура частиц из плазмы дугового разряда. Для исследования наноразмерных неоднородностей пленок, их фрактальных характеристик использовали метод рентгеновского малоуглового рассеяния (МУРР) [16,18]. Этот метод позволяет регистрировать структурные неоднородности – поры, поверхности раздела частиц, кластеры – масштаба 1 – 100 нм. По характеру изменения интенсивности рассеяния с увеличением модуля вектора рассеяния можно судить о фрактальной размерности неоднородностей структуры. Если зависимость  $I(s)$  имеет степенной вид  $I(s) \sim s^{-\alpha}$ , то появляется уникальная возможность объективного определения фрактальной размерности тех или иных объектов.

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость интенсивности рассеяния  $I(s)$  в полулогарифмических координатах. Использовалось  $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Масштабы регистрируемых неоднородностей  $\sim 2 - 90$  нм. Можно отметить, что на кривой  $I(s)$  выделяются участки, соответствующие разным режимам рассеяния. Точка кроссовера, в частности, наблюдается при  $s \sim 0,018 \text{ \AA}^{-1}$ . Плавный спад зависимости  $I(s)$  может свидетельствовать о наличии структурных неоднородностей разных линейных размеров, т.е. в целом, система – полидисперсная. Об этом свидетельствует и отсутствие области Гинье при малых значениях вектора рассеяния  $s$ . Зависимость  $I(s)$  в двойном логарифмическом масштабе выявила участок с диапазоном изменения вектора рассеяния  $\Delta s 0,020 - 0,059 \text{ \AA}^{-1}$ , зависимость  $\log I(s) - \log s$  в пределах которой близка к прямолинейной.

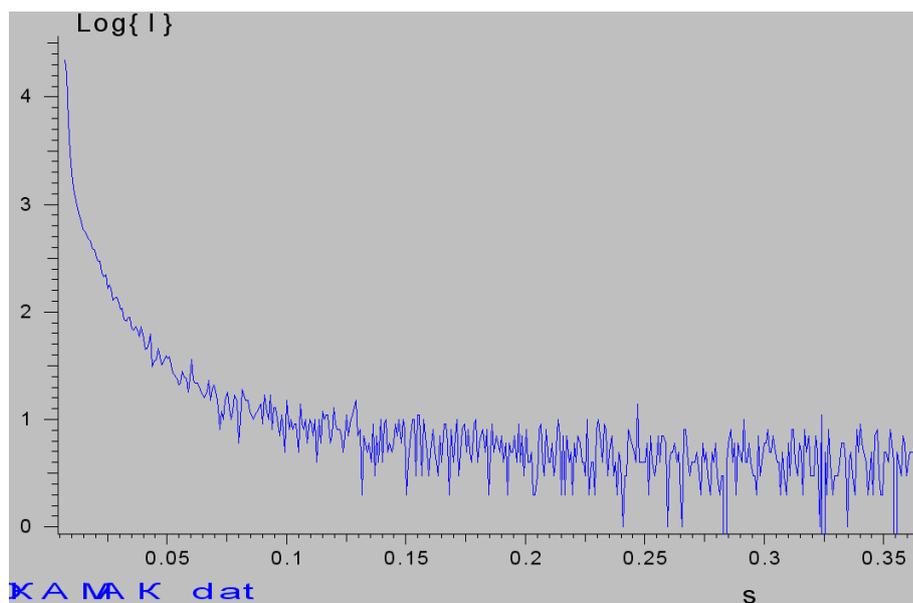


Рис.1. Экспериментальная зависимость интенсивности МУРР I от модуля волнового вектора S в полулогарифмических координатах.

По углу наклона прямой определили фрактальную размерность рассеивающих неоднородностей, линейные размеры которых оцениваются по формуле  $L \sim 2\pi/s$ , где s - вектор рассеяния: 31 – 11 нм. Фрактальная размерность  $D = 2,57$ . Такое значение фрактальной размерности неоднородностей пленки токамака, вероятнее всего, соответствует фрактальным агрегатам (кластерам) с достаточно рыхлой структурой. Следует отметить высокую чувствительность метода РМУР к изменениям структурных характеристик материала нанометрового масштаба.

Аналогичные фрактальные агрегаты обнаружены в пылевых частицах установки ННВ-6.6.[16,18]. Для аналогичного интервала векторов рассеяния значения фрактальных размерностей частиц различных фракций имеют значения : 20 мкм – 2,41; 60 мкм – 2,28; 100 мкм – 2,37; 140 мкм – 2,27; 180 мкм – 2,45. Таким образом, наиболее близкими по фрактальным характеристикам к неоднородностям пленок токамака следует считать частицы фракций 180 и 20 мкм. Полученные результаты подтверждают вывод работы [20], что процесс образования пылевых частиц может происходить в три этапа : фаза начального роста, фаза агломерации и фаза насыщения.

**Заключение.** Причиной образования фрактальных агрегатов является неустойчивость фронта роста, когда небольшие возмущения фронта (поверхности раздела) начинают расти гораздо быстрее соседних участков [21]. В настоящей работе нами обосновывается гипотеза, что такое состояние может возникнуть в плазменном потоке дугового разряда из-за называемых «токовых слоев» [23,24]. Это поток ионов из

перемещающегося катодного пятна в дуговом разряде в определенный момент времени. Теория токовых слоев предполагает наличие «особых» линий магнитного поля в плазме, которые возникают под действием (влиянием) возмущений на расстояниях, превышающих размеры окрестности слоя [23]. Образующаяся неустойчивость фронта роста как раз и может быть причиной образования фракталов. Это условие реализуется, вероятно, при диссипации магнитного поля в малой области плазмы, в частности, в области катодного пятна, когда электрическое и магнитное поле параллельны друг другу.

#### Литература

- [1]. Любимов Г.А., Раховский В.И., Катодное пятно вакуумной дуги, Успехи физических наук, 1978, том 125, вып. 4, стр. 665-706.
- [2]. Anders A. Cathodic Arcs. From Fractal Spots to Energetic Condensation. New York: Springer, 2008. 555 p.
- [3]. Smolanov N.A. Journal of Physics: Conference Series. 2016. Т. 669. № 1. С. 012055.1.
- [4]. Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K 1990 Nature 347 354.
- [5]. Кислов А.Я., Скворода А.А., Спицын А.В., ВАНТ, сер. Термоядерный синтез, 2010, вып. 2, с. 19-32.
- [6]. Крауз В.И., Мартыненко Ю.В., и др., УФН, 2010, Т. 180, №10, с.1055-1080.
- [7]. Будаев В.П. ВАНТ, сер. Термоядерный синтез, 2015, вып. 38, 4.
- [8]. Будаев В.П. Химченко Л.Н., ВАНТ, сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 3, с. 34-61.
- [9]. Будаев В.П., Грашин С.А., Карпов А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 2012, Т. 95, вып. 2, с. 84-90.
- [10]. Будаев В.П., Химченко Л.Н. ЖЭТФ, 2007, Т.131, вып. 4, с. 711-728.
- [11]. N A Smolanov and N A Pankin. Journal of Physics: Conference Series. 479 (2013) 012012.
- [12]. Смоланов Н.А., Панькин Н.А. и др. //Прикладная физика. 2014, №1, с. 30-34.
- [13]. Смоланов Н.А., Мамин Б.Ф. и др.// Наноинженерия. 2014. № 7 (37). С. 34-37.
- [14]. Smolanov N.A., Pan'kin N.A. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014, V.8, №.5, p. 1089–1092.
- [15]. Смоланов Н.А.//Физика и химия обработки материалов. 2015. № 3. С. 18-23
- [16]. Смоланов Н.А., Неверов В.А.//Письма о матер. 2015. Т. 5. № 2 (18). С. 179-184.
- [17]. Smolanov N.A. Journal of Physics: Conference Series. 2016. Т. 669. № 1. С. 012055.
- [18]. Смоланов Н.А., Неверов В.А.// ФизХОМ. 2016. № 6.
- [19]. N.A.Smolanov //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, Vol. 11, No. 2, pp. 353–360.
- [20]. Олеванов М.А., Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В., ЖЭТФ, 2003, 123, вып.3, 503.
- [21]. Клеман М., Лаврентович О.Д. // Основы физики частично упорядоченных сред: жидкие кристаллы, коллоиды, фрактальные структуры, полимеры и биологические объекты М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 680 с.
- [22]. Будаев В.П., Савин С.П., Зеленый Л.М. // УФН. 2011. Т. 181. №9. С.905-952.
- [23]. Франк А. Г.// УФН **180** 982–988 (2010)
- [24]. Леденцов Л. С.. Сомов Б. В. //УФН **185** 113–142 (2015).

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР,  
СОЗДАНЫХ В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ CaF<sub>2</sub>**  
**OBTAINING AND RESEARCHING OF NANODIMENSIONAL STRUCTURES  
PROPERTIES CREATED IN NEAR SURFACE AREA OF THE CaF<sub>2</sub>**

Ж.Ш. Содикжанов, Ф.Я. Худайкулов, Д.А. Ташмухамедова  
J.Sh. Sodikjanov, F.Ya. Xudaykulov, D.A. Tashmukhamedova

Ташкентский Государственный Технический Университет, 100095, ул. Университетская,  
2, Ташкент, Узбекистан, e-mail: [ftmet@rambler.ru](mailto:ftmet@rambler.ru)

The method of implantation of Ar<sup>+</sup> ions in the near-surface area CaF<sub>2</sub> obtained nanolayers the enriched with Ca atoms. The width of the forbidden zone of these layers is ~ 1.5 – 2 eV.

Известно, что наноразмерные структуры, созданные на поверхности твердых тел, обладают новыми, не характерными для массивных материалов свойствами. Поэтому получение и исследование свойств материалов с поверхностными нанокристаллами и пленками представляют фундаментальный научный интерес и имеют важное прикладное значение для создания новых приборов твердотельной электроники. Особый интерес представляют нанопористые пленки на основе оксида кремния и силицидов металлов, сформированных на поверхности кремния, которые имеют перспективы использования в интегральных микросхемах, магнитоэлектронных устройствах, оптоэлектронных приборах [1–3]. Для создания наноразмерных каналов диаметром 5–50 нм и длиной более 20–25 нм используются методы химической обработки [4] и бомбардировки быстрыми ионами [5, 6].

В настоящее время одно и трехкомпонентные наноструктуры методом ионной бомбардировки получены на поверхности CaF<sub>2</sub> и всесторонне изучены их состав и электронная структура. В частности, при бомбардировке CaF<sub>2</sub> ионами Ar<sup>+</sup> с низкой энергией с ростом дозы облучения наблюдалось увеличение поверхностной концентрации Ca и уменьшение концентрации F. По-видимому, ионная бомбардировка приводит к частичному разложению CaF<sub>2</sub> на поверхности и приповерхностной области пленки. Часть атомов Ca и F вновь могут образовать химическую связь, но большая часть фтора удаляется с поверхностных слоев и эти слои обогащаются атомами Ca. Этот процесс продолжается до  $D = (2 - 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , дальнейшее увеличение дозы не приводит к

заметному изменению состава поверхности. Однако подобные структуры не получены в приповерхностной области (вблизи поверхности)  $\text{CaF}_2$ .

В данной работе изучены состав и свойства наноразмерных фаз, формирующихся в приповерхностной области  $\text{CaF}_2$  при бомбардировке ионами  $\text{CaF}_2$  с энергией  $E_0 = 1 - 30$  кэВ. Исследования проводились с использованием методов оже - электронной спектроскопии, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и измерением интенсивности проходящего света через  $\text{CaF}_2$  (111).

При бомбардировке  $\text{CaF}_2$  ионами  $\text{Ar}^+$  с низкой дозой ( $D \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) на поверхности образовались нанокластерные фазы Ca, а при высоких дозах ( $D > 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) – тонкая пленка Ca. Варьируя энергию и дозу ионов, можно контролируемо изменять толщину и поверхностные размеры этих фаз и пленок. При прогреве пленок  $\text{CaF}_2$ , облученных ионами низких доз до  $T = 700 - 800 \text{ К}$ , нанокластерные участки упорядочиваются, образуя сверхрешетку (CP или SI) кластеров анионных вакансий в приповерхностной области кристалла  $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2:\text{CP}$ . В случае  $\text{CaF}_2$ , облученного с  $D = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , формировались нанокристаллические фазы с линейными размерами  $\ell = 40 - 50 \text{ нм}$  и толщиной  $\sim 50 \text{ \AA}$ . Расстояние между центрами фаз составляло  $\sim 100 \text{ нм}$ . Кристаллизация пленок, облученных с высокой дозой ( $D \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), происходило при  $T = 800 - 900 \text{ К}$ . Толщина НП составляла  $40 - 50 \text{ \AA}$  (рис. 1).

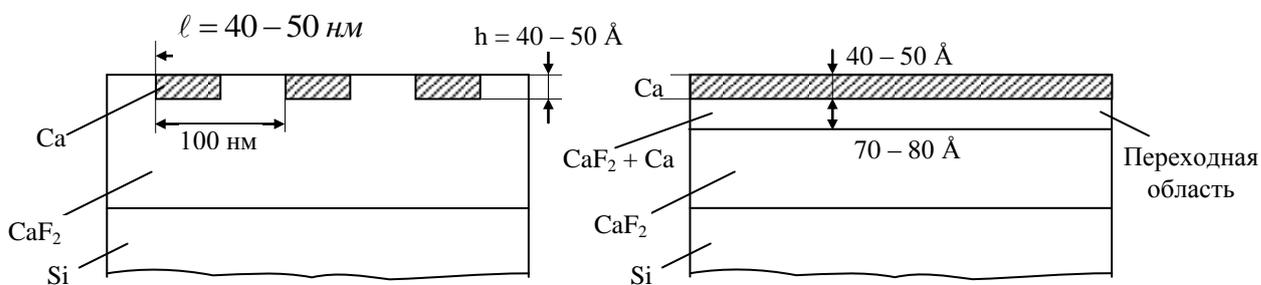


Рис. 1. Структура после формирования НК (а) и НП (б) на поверхности  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  (111)

При этом между  $\text{CaF}_2$  и Ca формируется переходной слой (слой  $\text{CaF}_2$  обогащенный Ca) с толщиной  $60 - 80 \text{ \AA}$  (рис. 1, б). Отметим, что после прогрева как на поверхности НК, так и НП образовался тонкий слой «чистого» Ca с толщиной  $5 - 6 \text{ \AA}$  ( $2 - 3$  монослоя). Возможность образования упорядоченной системы нанокристаллов при невысоких температурах отжига обусловлена среди прочего тем, что Ca имеет структуру ГЦК – решетки, близкую решетке  $\text{CaF}_2$  и рассогласование постоянных решеток Ca и  $\text{CaF}_2$  порядка 2%.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности оже-пика Ca от глубины для CaF<sub>2</sub>, облученного ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 25 кэВ с дозой D = 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> до и после прогрева при T=800К. Видно, что кривые I<sub>Ca</sub>(d) проходят через максимум при d = 15 – 20 Å. После прогрева I<sub>Ca</sub> в области максимума заметно увеличивается, а полуширина I<sub>Ca</sub>(d) уменьшается практически в 2 раза. С ростом дозы ионов положение максимума не меняется, а интенсивность I<sub>Ca</sub> монотонно увеличивается и начиная с D = 4·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> практически не меняется. Расчеты показывают, что при этом после прогрева при T = 850 К концентрация Ca в максимуме составляет ~ 70 – 80 ат.% (в случае “чистого” CaF<sub>2</sub> – C<sub>Ca</sub> = 30 – 35 ат.%).

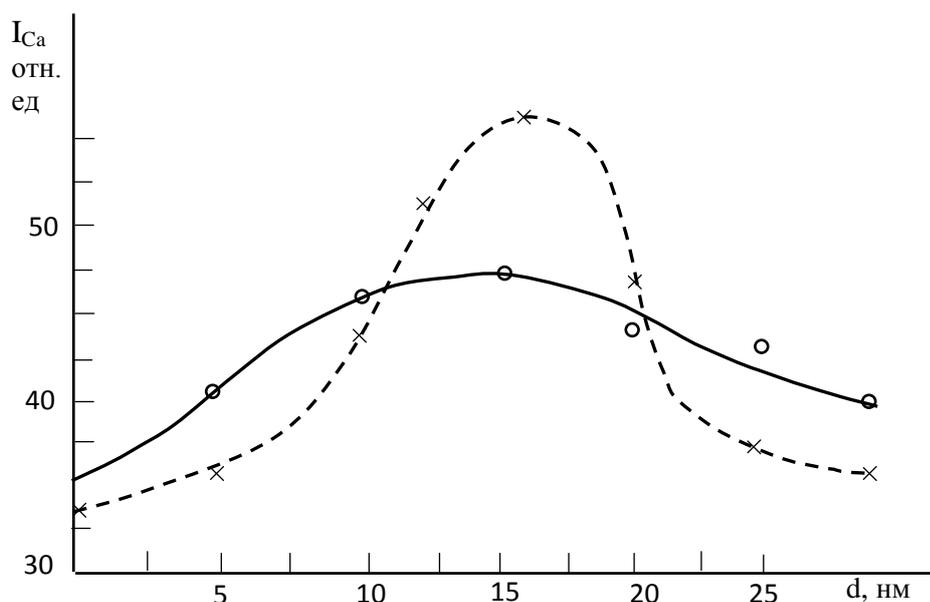


Рис. 2. Зависимость интенсивности L<sub>23</sub>ММ оже-пика Ca (E = 286 эВ) от глубины для CaF<sub>2</sub>, облученного ионами Ar<sup>+</sup> с E<sub>0</sub> = 25 кэВ при дозе D = 4·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>.

Из этого можно полагать, что при дозе насыщения в приповерхностной области не формируется слой чистого Ca, а формируется слой обогащенный кальцием. Экспериментальные результаты показали, что ширина запрещенной зоны этого слоя составляет ~ 1,5 – 2 эВ. Исследования в этом направлении продолжаются.

- [1] Рудаков В.И., Денисенко Ю.И., Наумов В.В., Симакин С.Г. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 424.
- [2] Гомоюнова М.В., Гребенюк Г.С., Пронин И.И. // Журн. технич. физики. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 130.
- [3] Лифшиц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М.: Наука, 1985. 200 с.
- [4] Вахрушев С.Б., Филимонов А.В., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А. Физика нанопористых структур. СПб.: Изд\_во политехн. ун\_та, 2010. 177 с.
- [5] Musket R.G., Yoshiyama J.M., Contolini J. // Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 5760.
- [6] Комаров Ф.Ф., Власукова Л.А., Ювченко В.Н., Дидык А.Ю., Скуратов В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. С. 798.

**ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕКОВОГО ШАБЛОНА ОБЛУЧЕНИЕМ ПЭТФ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ ДЛЯ ТЕМПЛЕЙТНОГО  
СИНТЕЗА РЕГУЛЯРНЫХ МИКРОСТРУКТУР**

**FORMATION OF A TRACK TEMPLATE DURING PETP IRRADIATION BY  
HIGH-ENERGY HELIUM IONS FOR THE TEMPLATE SYNTHESIS OF REGULAR  
MICROSTRUCTURES**

В.В. Сохорева, С. Чинзориг, Е.Б. Кашкаров, Е.С. Кулюкина, С.И. Кузнецов  
V.V. Sokhoreva, S. Chinsorig, E.B. Kashkarov, E.S. Kulyukina, S.I. Kuznetsov

*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,  
просп. Ленина, 30, Томск, Россия*

*E-mail: [ebk@tpu.ru](mailto:ebk@tpu.ru)*

The work considers the obtaining of ion track membranes, using a U-120 classic cyclotron. Track membranes are shown can be used not only for liquid filtration, but as a template for the synthesis of metallic micro- and nanostructures. The work represents the study of the columnar nanostructures formed with the use of a template of track membranes. The formation of regular microstructures is studied using deep X-ray lithography with synchrotron radiation and templates of track membranes.

Синтез новых нано-размерных материалов является в настоящее время одним из приоритетных направлений. Особое внимание уделяется методикам создания развитой поверхности за счет формирования на ней столбчатых нано-структур из различных материалов. Методы, основанные на синтезе нано-структур с помощью темплейтных шаблонов, являются самыми многообещающими из-за их распространенности и низкой цены.

Одной из проблем, которую необходимо решить при изготовлении наноматериалов и наноструктур, является поиск надежных методов синтеза наношаблонов. Такие темплейтные шаблоны могут быть сформированы из ядерных трековых мембран [1, 2], керамических пористых мембран, анодных окисных пленок. Использование этих нано-пористых материалов, как шаблонов для синтеза нано-структур позволяет изготавливать нано-структурированные поверхности большой площади.

В настоящей работе представлены результаты микроскопических исследований столбчатых нано-структур никеля на поверхности массивных образцов из никеля для основы металлической селективной мембраны. Также представлены результаты исследований ВАХ нано-острижных катодов, выращенных через темплейтный трековый шаблон на поверхности Si.

Классические трековые мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), получаемые на циклотроне ТПУ, при облучении тяжелыми ионами из-за плотности пор

$\leq 10^9$  пор/см<sup>2</sup> и толщины, не всегда подходят в качестве темплейтного шаблона (ТШ) [3]. Поэтому пленки из материалов ПЭТФ и полипропилена высокого давления (ПП) толщиной 50 мкм облучались на выведенном на воздух пучком ионов <sup>4</sup>He с энергией 28 МэВ. Пленки для облучения помещались в специальную кассету, которая крепилась на вращающийся вал для равномерного облучения. Облученные пленки далее подвергались дополнительной сенсбилизации ультрафиолетом и травились электрохимически в щелочи для получения сквозных пор. Пористость мембраны контролировалась по микрофотографиям с электронного микроскопа и составляла  $10^{13}$  пор/см<sup>2</sup> при диаметре пор 30...100 нм.

Стратегия синтеза nano-структурированных столбчатыми структурами подложек состояла в исследовании режимов равномерного заполнения пор металлом, создания плотного контакта трекового шаблона с поверхностью подложки (массивного материала, в нашем случае никеля и кремния). Заполнение пор металлом проводилось гальваническим способом [3]. Электролит состоял из NiSO<sub>4</sub> – 340 г/дм<sup>3</sup>, NiCl<sub>2</sub> – 50 г/дм<sup>3</sup>, этанола – 0,2 %, хлорамина – 2 г/дм<sup>3</sup>. Такой состав обеспечил получение субмикронных столбчатых структур с кристаллической структурой.

Объем пор, в процессе гальванического осаждения, непрерывно заполнялся металлом, рост nano-столбчатых структур начинался от дна поры, это позволило контролировать их длину (1...30 мкм). Плотный контакт трекового шаблона с подложкой из пластинок никеля толщиной 200...1000 мкм был достигнут при размещении подложки с трековым шаблоном в специально разработанную для этой цели ячейку.

Наращивание металла в поры на подложку из Ni производилось на предварительно термически нанесенный слой никеля. Это устраняло шероховатости исходной подложки, в среднем его толщина составила  $\leq 1$  мкм. Электролитическое заполнение пор шаблона, закрепленного на поверхности подложки, осуществлялось при температуре раствора электролита 50° С и pH = 4,5.

Рост nano столбчатых структур проводился в динамическом режиме, при этом раствор для никелирования прогонялся через ячейку с исследуемым образцом с помощью перистальтического насоса. Скорость движения раствора электролита поддерживалась в диапазоне 3...5 л/мин. Поверхность образцов с синтезированными столбчатыми субмикронными структурами из никеля исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100 и Hitachi TM-3000. Ниже на рис. 1 представлена микрофотография столбчатой nano-структуры Ni на подложке из

массивного Ni, выращенная через ТШ с диаметром пор 70 нм, высота столбиков составила 8 мкм. Для лучшей визуализации образцы в камере электронного микроскопа размещались под углом 45°.

При заполнении поры металлом происходило ее уширение, практически на 30 % за счет плотного наполнения канала поры. Далее, на столбчатую структуру магнетронным распылением наносились nano-структурированные тонкие пленки различных металлов.

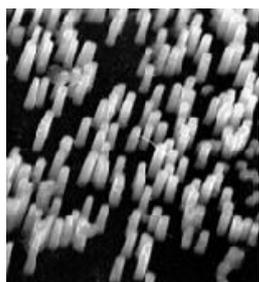


Рис. 1. Фрагмент микрофотографии nano-столбиков Ni на подложке (Ni)

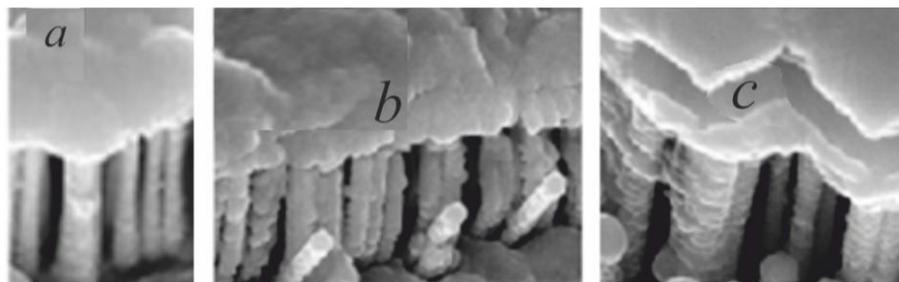


Рис. 2. Фрагменты микрофотографий столбчатых наноструктур Ni с пленками металлов на поверхности  
а) с пленкой W; б) с пленкой Ti; в) с пленками Ti//W

На рис. 2 представлены фрагменты микрофотографий столбчатых nano-структур никеля с nano-размерными металлическими пленками, свободно висящими на nano-столбиках. Микроскопические исследования, проведенные нами, подтвердили предположение о том, что nano-размерные пленки, сформированные на столбчатой nano-структуре, как бы свободно «подвешенные» на вершинах nano-столбиков не деформируются при температурном воздействии и не растрескиваются и следовательно могут быть использованы в качестве селективных металлических фильтров для фильтрации газов в том числе и водорода.

Метод шаблона применялся также при формировании острых катодов. Использовались два метода: электролитический и термический. Электролитическим способом были сформированы nano-острые структуры на поверхности Si подложки.

В качестве шаблона в этом случае была выбрана трековая мембрана из ПЭТФ со следующими параметрами: толщиной мембраны 12 мкм, пористостью  $3,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ , диаметром пор 0,35 мкм. Для катодов высота столбчатых структур должна быть не более (1-2) мкм. Острые столбики формировались с помощью ТШ при термическом осаждении меди в поры ТШ в вакууме. На подложку были нанесены с двух сторон металлические слои для электрических контактов, которые затем защищались

диоксидом кремния. Таким образом, на столбчатой матрице была сформирована структура МДМ (Ni-SiO<sub>2</sub>-Al.) Для анализа полученных катодов производили измерение эмиссионных токов для структуры Ni-SiO<sub>2</sub>-Al. и Al-SiO<sub>2</sub>-Al. Величина эмиссионного тока для структур Ni-SiO<sub>2</sub>-Al (столбчатый катод) в 3 раза превышала величину для плоского катода, т.е. катоды со столбчатой остройной нано-структурой имеют более высокую эффективность работы [3]. На рис. 3 представлена микрофотография поверхности острых МДМ катодов на кремнии.

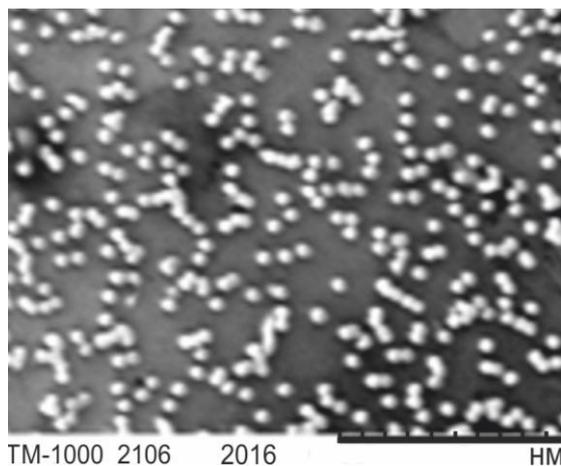


Рис. 3. Микрофотография поверхности острых МДМ катодов

В заключение следует отметить, что проведенные исследования показали, что ионотрековые технологии, проводимые с использованием пучков тяжелых ионов, полученных на классическом циклотроне, обеспечивают получение широкого класса трековых мембран, на основе которых может быть реализован темплейтный метод формирования различных массивов нано-структур: столбчатых, острых, с требуемой формой, размерами и плотностью распределения. Гибкость трекового шаблона дает возможность получать нано-структурированные материалы с желаемым рельефом. Синтез нано-структур с помощью трековых шаблонов является перспективным методом, применение которого позволит значительно расширить возможности науки и техники в различных областях.

Работа поддержана Национальным исследовательским Томским политехническим университетом в рамках проекта ВИУ НРиИ\_23/2016.

1. П.Ю. Аппель, Л.И. Кравец, Химия высоких энергий. Т. 25 (1991) 138.
2. В.М Головков, В.В. Сохорева, Известия вузов. Физика. Т. 52. № 11/2. (2009) С. 413–419.
3. И.В Кулинич, Т.И. Данилина, В.Г. Мирончик, В.В. Сохорева, П.Е. Троян, ПАТЕНТ RU 2 525 865 (2012). 20.08.2014 Бюл. № 23.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ИОНА В УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКЕ С  
УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ВОЗМУЩЕНИЯ СТЕНКИ И ЭЛЕКТРОННОЙ  
ПОДСИСТЕМЫ: РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**  
**SIMULATION OF ION MOTION IN CARBON NANOTUBE WITH ELASTIC WALL  
AND ELECTRONIC SUBSYSTEM PERTURBATION TAKING INTO ACCOUNT:  
FIRST PRINCIPLES CALULATION**

А. В. Степанов<sup>1</sup>  
A. V. Stepanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательская лаборатория по проблемам биофизики и бионанотехнологий, Чувашская государственная сельскохозяйственная академия, ул. Пирогова, 16, г. Чебоксары, Россия, e-mail:for.antonstep@gmail.com;

Low energy ions channeling in carbon nanotube under angles close to critical produce nanotube wall perturbations. These perturbation interacts with ions and decrease energy loss in ion-carbon nanotube collisions. Earlier we investigated this effect with help of molecular dynamic simulation. The aim of this work is ab initio molecular dynamic simulation of the same process.

В работе [1] методом классической молекулярной динамики (МД) было изучено влияние возмущений стенки углеродной нанотрубки (УНТ) на каналирование в ней медленных атомных частиц. Исследовалось движение ионов  $Ag^+$  с начальной энергией 100 эВ с углами влета  $\alpha$  от  $10^\circ$  до  $30^\circ$  по отношению к оси УНТ (11,9) как показано на рисунке 1. Ион стартовал с оси нанотрубки, причем производилось его начальное смещение вдоль оси  $z$  на величину 0–0.24 нм, а также производилось сканирование по азимутальному углу  $\varphi$  от  $-18^\circ$  до  $+18^\circ$  (рисунок 1).

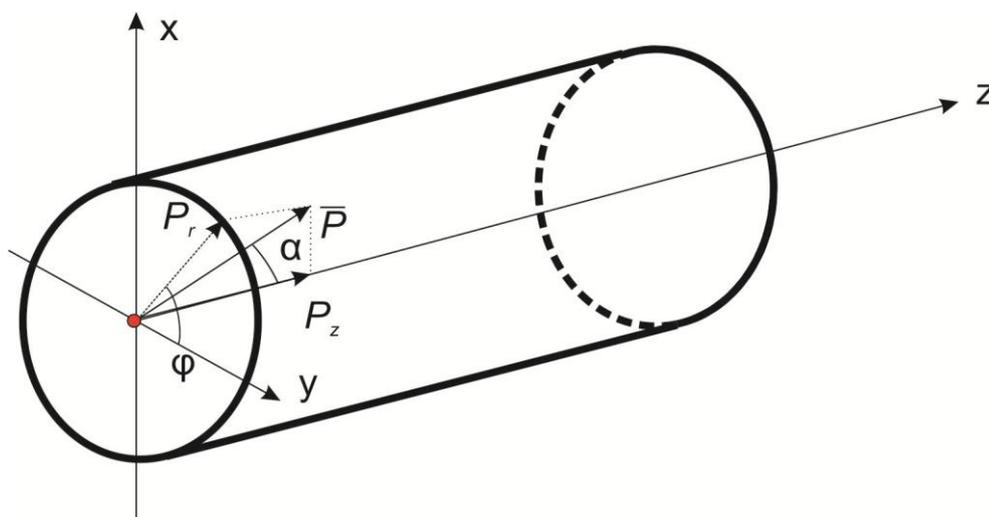


Рисунок 1. Иллюстрация к выбору начальных условий:  $P$  – импульс иона,  $\alpha$  – угол влета,  $\varphi$  – азимутальный угол,  $P_r$ ,  $P_z$  – проекции импульса на продольное и поперечное направления движения, соответственно, красной окружностью показано начальное положение иона.

Расчеты производились методом молекулярной динамики с использованием кода LAMMPS [2]. Для описания взаимодействия между ионом и атомами углерода стенки нанотрубки использовался потенциал Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [3], а для описания взаимодействия между атомами углерода в нанотрубке применялся потенциал AIREBO [4]. Благодаря многочастичным взаимодействиям, проявляющимся при низких энергиях ионов, происходило одновременное смещение нескольких атомов стенки УНТ, ближайших к иону (рисунок 2).

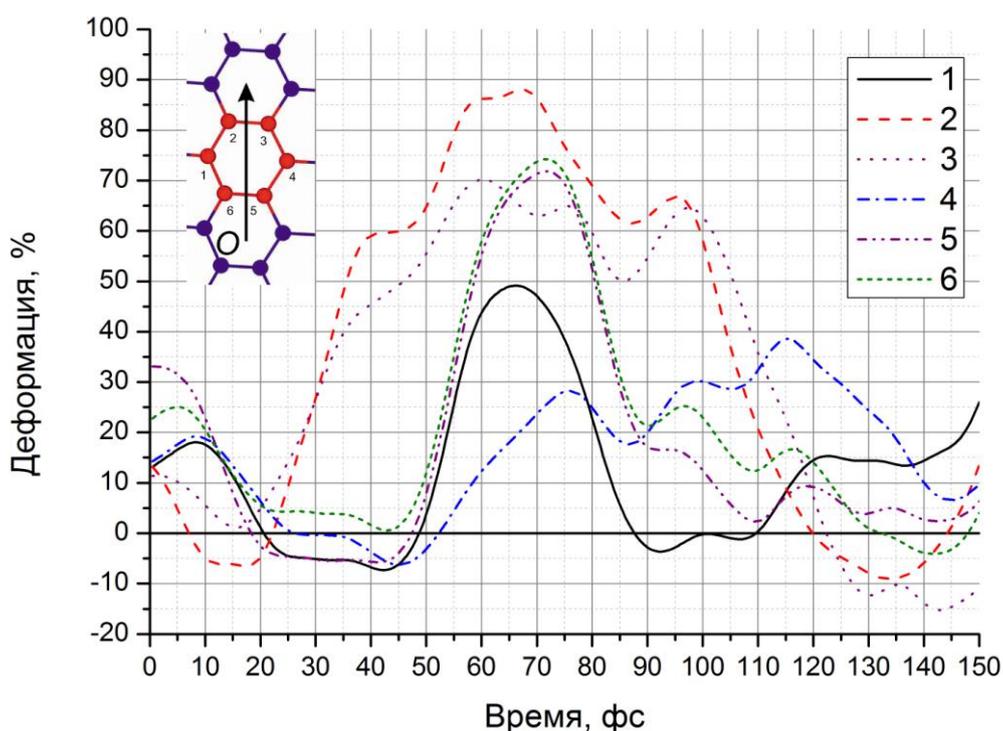


Рисунок 2. Зависимость деформации смещения атомов стенки УНТ (11,9) (на вставке слева вверху) от времени в процессе столкновения иона  $Ag^+$  с начальным углом влета  $20^\circ$  (направление движения указано стрелкой) со стенкой.

В результате расчетов получены потери полной энергии ионом при трех столкновениях со стенкой УНТ в зависимости от начального угла влета (рисунок 3). Как видно из рисунка 3 зависимость потерь энергии от угла влета иона носит нелинейный характер, начиная со второго столкновения.

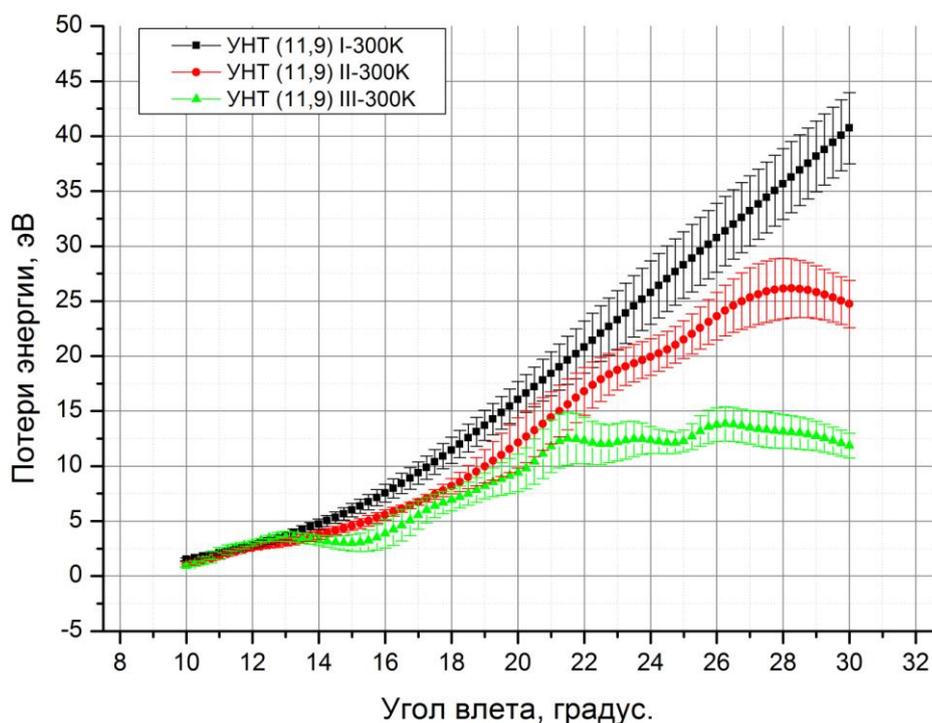


Рисунок 3. Потери энергии ионом  $Ag^+$  с начальной энергией 100 эВ после первого (I), второго (II) и третьего (III) столкновения со стенкой УНТ(11,9)

Было показано, что такой характер зависимости обусловлен возникновением возмущения стенки УНТ при столкновении со стенкой и дальнейшим взаимодействием этого возмущения с движущейся частицей. Так, при совпадении скорости каналируемой частицы со скоростью распространения возмущения стенки и их синфазном (противофазном) движении происходит обмен энергией между частицей и возмущением. В результате, частица теряет меньше энергии, чем могла бы потерять при движении без учета возмущения. Это было проверено с помощью дополнительного расчета, в котором возмущение стенки не учитывалось, а параметры частицы задавались такими же, как и в возмущенной трубке. Было показано, что учет возмущения стенки УНТ приводит к уменьшению потерь энергии каналируемой частицей в несколько раз по сравнению с невозмущенной нанотрубкой (рисунок 4).

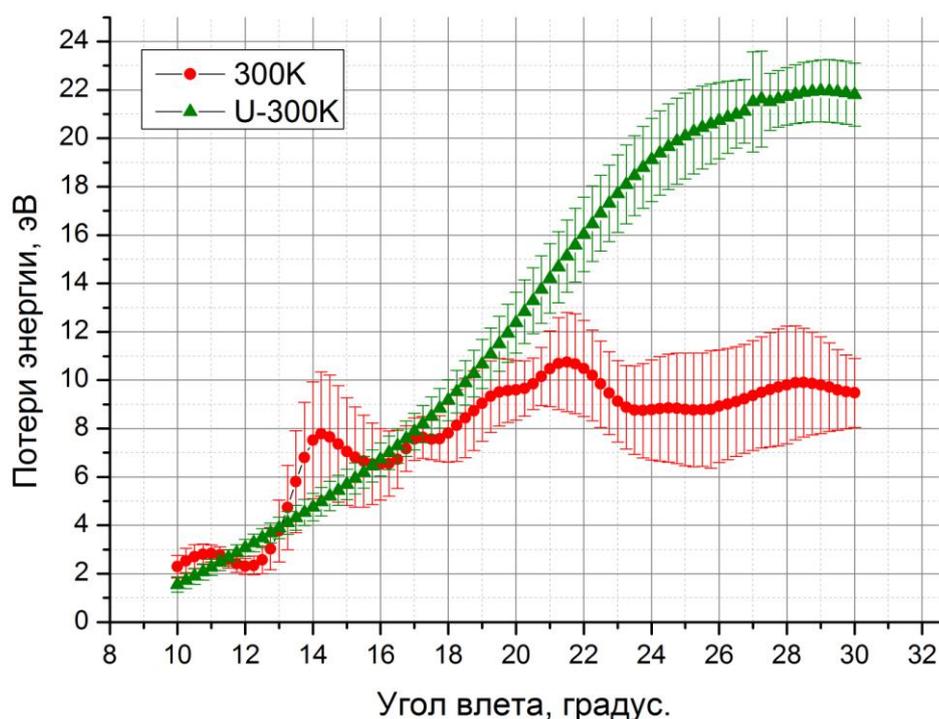


Рисунок 4. Потери энергии частиц с учетом (красные окружности) и без учета (зеленые треугольники) возмущения стенки при движении иона  $\text{Ar}^+$  в трубке (11,9) после третьего столкновения со стенкой в зависимости от начального угла влета в нанотрубку. Начальная температура нанотрубки - 300 К. Для каждой точки графика указан интервал потерь энергии.

Кроме того, проводились дополнительные расчеты по установлению вклада в потери энергии частиц излучения и торможения в электронном газе стенки нанотрубки в рамках классической электродинамики. Однако рассмотренная модель не учитывала квантово-механических эффектов возмущения электронной подсистемы. В настоящей работе методами *ab initio* молекулярной динамики производится учет возмущения электронной подсистемы УНТ и возбужденных состояний иона, оценивается степень их влияния на рассматриваемый процесс. МД расчеты проводились с использованием суперкомпьютера Ломоносов [5].

1. А. В. Степанов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 8 (2015) 34.
2. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*. 117 (1995) 1.
3. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. 1985.
4. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*. 112 (2000) 6472.
5. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., et al. *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*. Boca Raton: CRC Press. (2013) 283.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН И ПОСТОЯННЫХ РЕШЕТОК СИЛИЦИДОВ МЕТАЛЛОВ

### DETERMINATION OF PARAMETERS OF ENERGY ZONES AND CONSTANT LATTICES OF METALSILICIDES

А.К. Ташатов<sup>1</sup>, Н.М. Мустафоева<sup>1</sup>, Д.А. Ташмухамедова<sup>2</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>2</sup>  
A.K. Tashatov<sup>1</sup>, N.M. Mustafoeva<sup>1</sup>, D.A. Tashmuhamedova<sup>2</sup>, B.E. Umirzakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Каршинский государственный университет, ул.Кучабог-17, 2,г. Карши, Узбекистан,  
e-mail: moyliyevna@mail.ru*

<sup>2</sup>*Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2. г. Ташкент, Узбекистан, e-mail: ftmet@rambler.ru*

The method of ion bombardment in a combination with annealing obtained thin films ( $d \leq 100 \text{ \AA}$ ) silicides of metals. It is shown that these silicides crystallize in a cubic lattice, and their width of the forbidden zone is  $\sim 0.5 - 0.6 \text{ eV}$ .

В настоящее время наиболее детально исследованы состав, структура и свойства массивных образцов силицидов металлов. Ведутся интенсивные исследования в направлении создания и изучения физико-химических свойств тонких ( $500 \div 1000 \text{ \AA}$ ) и сверхтонких ( $50 - 100 \text{ \AA}$ ) силицидных пленок. Получены сведения о составе, морфологии поверхности и эмиссионных свойствах тонких пленок силицидов бария, кобальта и палладия. Наряду с фундаментальными исследованиями системы кремний - силицид, интенсивно проводятся работы по созданию на их основе новых приборов микро- и наноэлектроники. В последние годы ведутся интенсивные работы по созданию плёночных систем типа  $\text{CoSi}_2\text{-CaF}_2\text{-Si}$  и изготовлению на их основе электронных приборов, прежде всего транзисторов с металлической и проницаемой базами, детекторов УФ- и рентгеновского излучения. Поэтому изучение электронной и кристаллической структуры тонких пленок силицидов, полученных на поверхности Si напылением и ионной имплантацией в сочетании с отжигом представляет огромный научный и практический интерес.

В данной работе изучен состав, структура и свойства тонких пленок  $\text{MeSi}_2$  (Me – Ba, Co, Ni) полученные имплантацией ионов  $\text{Me}^+$  с энергией  $E_0 = 0,5 - 3 \text{ кэВ}$  при дозе насыщения ( $D = D_{\text{нас}} = (4 - 8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) с последующим отжигом (лазерный + высокотемпературный импульсный прогрев). Объектами исследования служили

монокристаллы Si (111) n-типа проводимости. Ионная имплантация, прогрев и все исследования с использованием комплекса методов вторично-электронной и фотоэлектронной спектроскопией проводились в одной и той же установке в условиях сверхвысокого вакуума ( $P = 10^{-6}$  Па).

В таблице 1 приведены оптимальные режимы получения гетероэпитаксиальных пленок BaSi<sub>2</sub> и CoSi<sub>2</sub>. При низких энергиях ионов получены очень тонкие ( $d=30 - 40 \text{ \AA}$ ) пленки. При высоких энергиях ( $E_0 \geq 3 \text{ кэВ}$ ) ионов однородность пленок заметно ухудшалась. Поэтому для получения сравнительно "толстых" и однородных пленок энергия ионов изменялась от 5 кэВ до 1 кэВ. Доза ионов во всех случаях была близка к дозе насыщения, которая лежала в пределах  $(1 - 6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Увеличение энергии ионов  $E_0 > 5 \text{ кэВ}$  приводило к уменьшению концентрации легирующих ионов в области максимума распределения и увеличению коэффициента распыления поверхности.

Таблица 1.  
Оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для получения гетероструктурных пленок на основе Si

Исход. пленка	Ионная имплантация		Отжиг		Состав пленки	Толщина плёнок, $\text{\AA}$	Толщ. переход. слоя, $\text{\AA}$
	$E_0$ , кэВ	$D$ , $\text{см}^{-2}$	$W^*$ , Дж· $\text{см}^{-2}$	$T_{\text{max}}^{**}$ , К			
Si	0,5	$2 \cdot 10^{16}$	1,5	1100	BaSi <sub>2</sub>	30-40	40-50
Si	1	$4 \cdot 10^{16}$	1,5	1400	BaSi <sub>2</sub>	40-50	40-50
Si	5-1	$6 \cdot 10^{16}$	1,8	1500	BaSi <sub>2</sub>	80-100	60-80
Si	1	$2 \cdot 10^{16}$	1,2	1000	CoSi <sub>2</sub>	30-40	40-50
Si	5-1	$6 \cdot 10^{16}$	1,5	1200	CoSi <sub>2</sub>	100-120	80-100

\* – плотность энергии лазерного излучения, \*\* – кратковременный прогрев.

На рис. 1 приведены ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры Si, сплошной пленки BaSi<sub>2</sub> и Si с нанокристаллами BaSi<sub>2</sub> (Si + ncBaSi<sub>2</sub>). Положение уровня Ферми  $E_F$  пленок Si и силицидов определялось относительно уровня  $E_F$  чистого Pd, который размещался в сверхвысоковакуумном приборе вместе с исследуемыми образцами [130]. Наличие основных пиков Si можно объяснить возбуждением электронов из поверхностных состояний, а также 3p и 3s состояний валентных электронов. В случае BaSi<sub>2</sub> максимумы могут быть обусловлены обобщением валентных электронов Ba (6p) и Si (3s и 3p). Видно, что на УФЭС системы Si + ncBaSi<sub>2</sub> имеются пики, характерные

как для Si, так и для BaSi<sub>2</sub>. Исходя из этого, можно полагать, что в данном случае действительно образуются нанокристаллы BaSi<sub>2</sub>. Для сплошной пленки BaSi<sub>2</sub> нами получены следующие данные: ширина запрещенной зоны E<sub>g</sub> = 0,5 эВ, пленка имеет р-тип проводимости, сродство к электрону χ = 3,3 эВ.

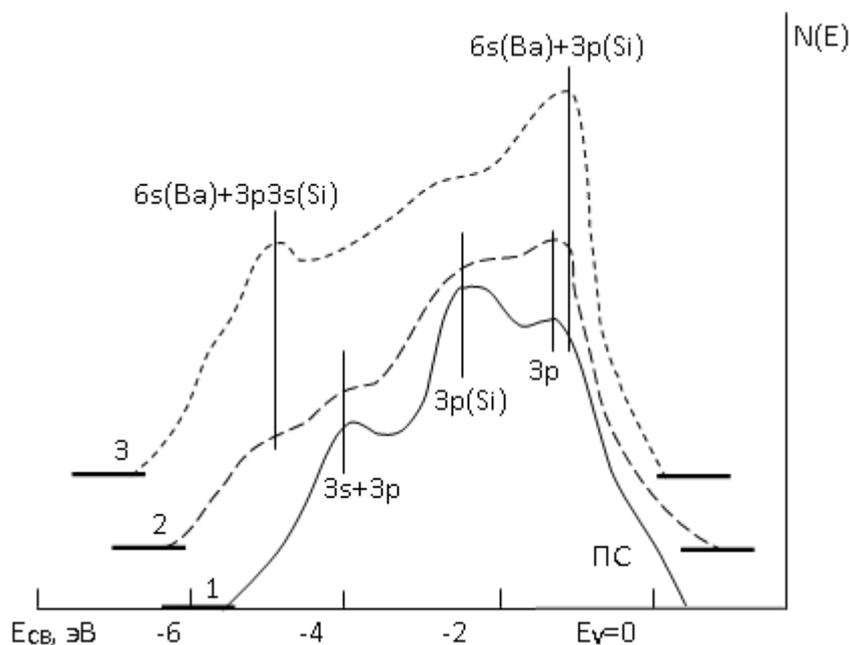


Рис. 1. УФЭС для 1 – Si (111); 2 – Si+ ncBaSi<sub>2</sub>, d<sub>nc</sub> = 250 – 300 Å; 3 – нанопленка BaSi<sub>2c</sub> θ = 50 Å

В таблице 2 приведены параметры энергетических зон и кристаллической решетки эпитаксиальных пленок CoSi<sub>2</sub>/Si, BaSi<sub>2</sub>/Si и NiSi<sub>2</sub>/Si.

Таблица 2

Параметры энергетических зон и кристаллической решетки

Объект	Параметры зон, эВ		Кристаллическая решетка	
	χ	E <sub>g</sub>	тип	параметры, Å
Si	4,0	1,1	кубическая	a = 5,43
CoSi <sub>2</sub>	4,4	0,5	кубическая	a = 5,40
BaSi <sub>2</sub>	3,4	0,6	кубическая	a = 6,09
NiSi <sub>2</sub>	3,5	0,5	кубическая	a = 5,35

Видно, что все силициды металлов имеют кубическую решетку. Отметим, что кубическая решетка BaSi<sub>2</sub> формировалась только при d ≤ 40 – 50 Å.

**РАДИАЦИОННО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ  
СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ**

**RADIATION AND DYNAMICAL PROCESSES IN NANOSTRUCTURED  
MATERIALS DURING IRRADIATION WITH HIGH ENERGY AND AVERAGE  
ENERGY IONS**

В.В. Углов<sup>1,2</sup>, Н.Т. Квасов<sup>1,2</sup>, В.И. Шиманский<sup>1,2</sup>  
V.V. Uglov<sup>1,2</sup>, N.T. Kvasov<sup>1,2</sup>, V.I. Shymanski<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь, e-mail: [shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 2а, 634028, г. Томск, Россия

In the present work the results of temperature distribution as well as dislocation density evolution in nanomaterials after ion radiation is discussed. The calculations were made for nanoparticles of different sizes. It was shown that the temperature inside the nanoparticle after ion implantation increases with the size decrease.

Развитие техники предъявляет всё более высокие требования к материалам, используемым в различных областях человеческой деятельности. Одним из путей повышения прочностных свойств, температурной и радиационной стойкости материалов является синтез нанокompозитных систем, представляющих собой структурированную наноразмерными частицами матрицу. В настоящей работе приводятся результаты теоретических исследований динамического и термоупругого напряжённо-деформированного состояний наноструктурированных материалов при облучении ионами средних и высоких энергий.

Средние пробеги ионов  $L_p$  рассчитывались по следующей формуле:

$$L_p = \frac{L}{1 + \frac{m_2}{3m_1}}, \quad (1)$$

где  $L = x(\tau)$ ,  $x(t) = \left( v_0 t - \frac{\mu t^2}{2} \right) \chi(\tau - t)$ ,  $\chi(\tau - t)$  – функция Хевисайда,

$\mu = \frac{N}{m_1} [S_n(u_0, m_1, m_2, Z_1, Z_2) + S_e(u_0, m_1, m_2, Z_1, Z_2)]$ ,  $u(t) = \frac{dx(t)}{dt}$ . Время  $\tau$  определяется из

условия  $u(\tau) = 0$ ;  $\tau = \frac{\sqrt{2E_0 m_1}}{N(S_n + S_e)}$ ; где  $m_1$  и  $m_2$  – массы налетающего иона и иона

матрицы;  $E_0$  – энергия налетающего иона;  $u_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{m_1}}$ ;  $N$  – концентрация атомов

матрицы;  $S_n$  и  $S_e$  – ионное и электронное тормозные сечения;  $t$  – время.

Температурный разогрев области торможения рассчитывали по формуле:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{W}{c\rho} \tau(r, \theta, t), \quad (2)$$

где  $\tau(r, \theta, t) = \frac{1}{2\pi R^2 (rr_0)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) (2n+1) \sum_{\alpha} \frac{\exp(-D\beta^2 t) J_{n+\frac{1}{2}}(r_0\beta)}{\left( J_{n+\frac{1}{2}}(R\beta) \right)^2}$ ,  $T_0$  – температура

окружающей среды,  $c$  – удельная теплоемкость,  $\rho$  – плотность материала,  $r_0$  – положение мгновенного теплового точечного источника,  $P_n(\cos \theta)$  – полином Лежандра,  $J_{n+\frac{1}{2}}(r\beta)$  – цилиндрическая функция Бесселя полуцелого порядка,  $\beta$  – корни трансцендентного уравнения  $J_{n+\frac{1}{2}}(r\beta) = 0$ ,  $R$  – радиус наночастицы,  $D$  – коэффициент диффузии тепла,  $W$  – энергия, выделенная в треке.

Для ионов высоких энергий температура трека оценивалась из уравнения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + f(r, t), \quad (3)$$

где  $f(r, t) = \frac{1}{c\rho} g(r, t)$ ;  $g(r, t) = \frac{B_T}{r} e^{\frac{r}{R_t}} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_0^2}}$ ;  $B_T = \frac{0.38 N k_B \left( \frac{dE}{dx} \right)_e}{c\rho R_t \theta}$ ;  $\theta = \int_0^{\tau_T} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau_0^2}} dt$ ;  $t_0, \tau_0,$

$\tau_T$  – времена, характеризующие процесс разогрева материала,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $R_t$  – радиус трека.

Термоупругие напряжения  $\sigma(r, t)$  определяли из формулы  $\sigma(r, t) = \alpha K T(r, t)$ , где  $\alpha$  – коэффициент линейного температурного расширения,  $K$  – модуль всестороннего сжатия. При определенных условиях разогрева будет иметь место генерации дислокаций, концентрацию  $N_d$  которых можно определить из следующего выражения:

$$N_d = \frac{\alpha}{b} [(\nabla T)_r - (\nabla T)_k], \quad (4)$$

где  $b$  – длина вектора Бюргера,  $(\nabla T)_r$  – градиент температуры в точке  $r$  (цилиндрическая система координат),  $(\nabla T)_k = \frac{\sigma_T}{G\alpha S}$ ;  $\sigma_T$  – предел пластичности,  $G$  – модуль сдвига,  $S$  – размер области, где  $(\nabla T)_r > (\nabla T)_k$ .

Термоупругие деформации в отдельной наночастице приводят к формированию в её окрестности в матрице напряженно-деформированного состояния  $\Sigma$ :

$$\Sigma = \Phi(t) \cdot F(r, t), \quad (5)$$

$$\text{где } \Phi(t) = \frac{2}{9} \frac{\alpha E (1 - 2\nu)(1 + \nu) K_1}{\xi(t)(1 + \nu^2) [3(1 - \nu)K - (1 + \nu)(K_1 - K)]},$$

$$F(r) = \left( \frac{2}{r^2} + 2\xi(t) \right) e^{-\xi(t)r^2} - \frac{2}{r^3} \int_0^r e^{-\xi(t)r'^2} dr' + \frac{2(1 - 2\nu)}{(1 + \nu)R^3} \int_0^R e^{-\xi(t)r'^2} dr - \frac{2(1 - 2\nu)}{(1 + \nu)R^3} \int_0^R e^{-\xi(t)r'^2} dr - \frac{2(1 - 2\nu)}{(1 + \nu)R^2} e^{-\xi(t)R^2}$$

Разогрев трека приводит к генерации в материале упругого возмущения солитонного типа. Решая уравнение для массовой скорости

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v \frac{\partial v}{\partial r} - \kappa \left( \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right), \quad (6)$$

при  $v = v_0$  на границе трека  $r = R_t$  (где  $v_0 = \frac{3E_0 \gamma \alpha T}{\pi R_t^2 L \sqrt{\rho K}}$ ,  $\kappa \cong l \Delta v$ ,  $l$  – ширина фронта

импульса деформации,  $\Delta v$  – изменение массовой скорости,  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена) можно получить форму упругого возмущения. Все расчеты велись для случая облучения дисперсно-упрочненной стали ионами ксенона с энергией  $E_0 = 167$  МэВ. На рисунках 1 – 4 представлены некоторые графические зависимости.

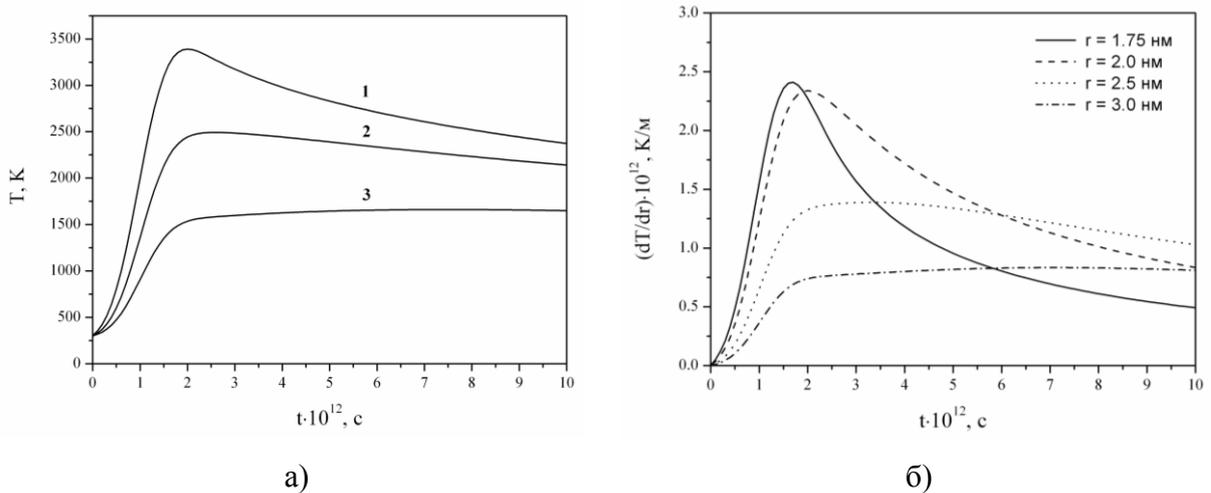


Рисунок 1 – Зависимость температуры (а) и градиента температуры (б) от времени в наночастице размером 1,5 нм (1), 2,0 нм (2) и 2,5 нм (3)

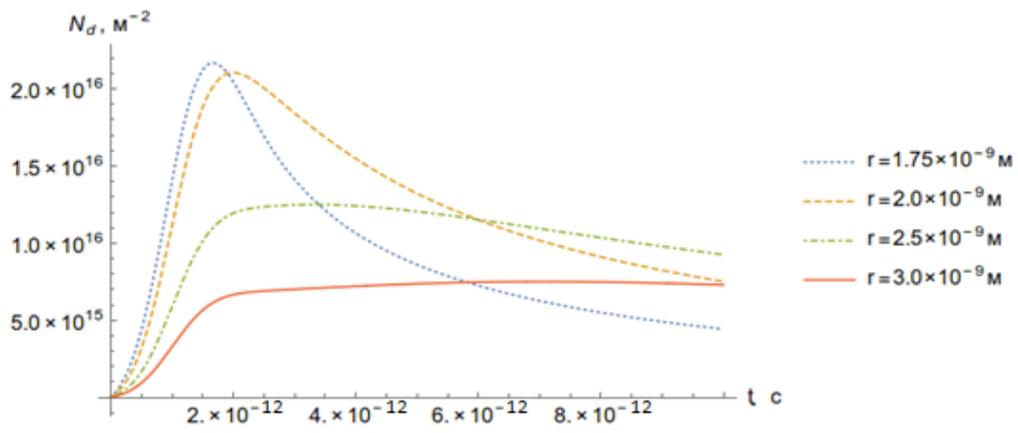


Рисунок 3 – Зависимость концентрации дислокаций от времени

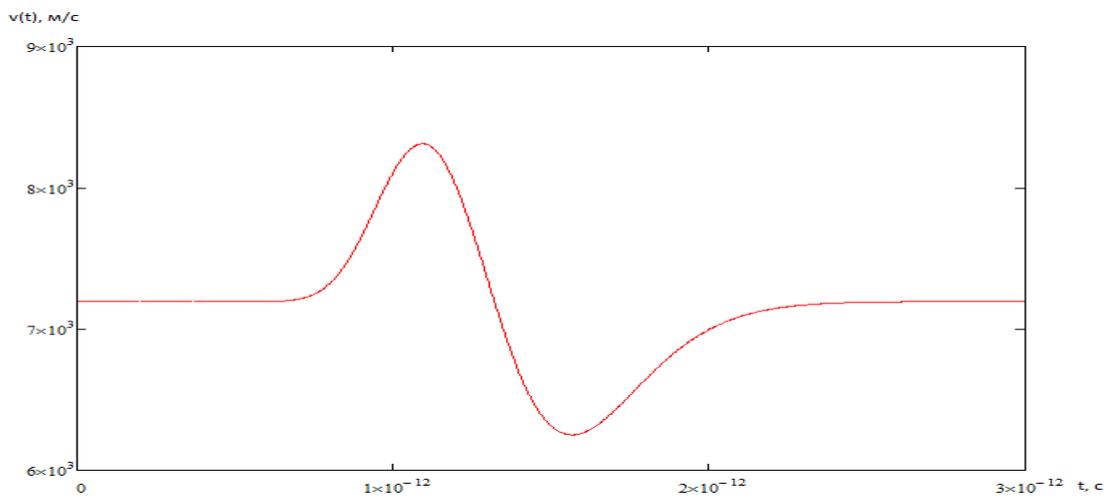


Рисунок 4 – Форма упругого возмущения.

Распространяясь по веществу, такие волны могут при определённых условиях приводить к изменению его свойств.

**ПРОХОЖДЕНИЕ УСКОРЕННЫХ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ  
СИСТЕМУ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
PASSAGE OF MULTICHARGED IONS THROUGH THE  
SYSTEM OF PARALLEL THIN FILMS**

Г.М. ФИЛИППОВ<sup>(1)</sup>

G.M. Filippov<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>*Chuvash State Agricultural Academy, Pirogov street, 16, Cheboksary,*

*Chuvash Republic, Russian Federation, 428017*

**Abstract.** The change in the size of projectile's wave field during the passage through the set of parallel solid films is considered. The possibility to explain the experimental data is found.

Пропуская многозарядные атомные ионы через ультратонкую углеродную пленку (CNM), авторы работ [1,2] обнаружили интересный факт, заключающийся в том, что проходящие через пленку ионы ксенона с большим зарядом могли пробивать в пленке поры с диаметром порядка 15 нанометров. В работах [3,4] были получены расчетные данные, позволявшие высказать утверждающие о том, что пролетающие через ультратонкую углеродную пленку ионы могли пробивать поры в пленке вследствие электростатического поляризационного воздействия на пленку волнового пакета движущегося иона. Размер поры в этом случае должны определяться шириной пакета. Данный эффект предложено было рассматривать как способ определения ширин волновых пакетов движущихся квантовых частиц. В работе [2] на эту тему был рассмотрен, наряду со случаем пролета иона через единственную пленку, также и случай пролета одного и того же иона через систему пленок, располагавшихся перпендикулярно траектории движения иона, на некотором расстоянии одна от другой. В цитированной работе описан эксперимент с четырьмя последовательно расположенными пленками, обладавшими одинаковыми физическими свойствами. Как было экспериментально установлено, один и тот же ион «пробивал» поры последовательно в каждой из пор, причем каждая последующая пора имеет размер, меньший предыдущих. В настоящей работе предлагается объяснение данного явления на основе тех результатов, которые были опубликованы ранее в работах [3,4].

Поскольку общая теория явления была опубликована ранее, в настоящей работе напомним только основные положения, необходимые для понимания текущих расчетов. Пусть падающая на пленку свободно движущаяся частица находится в

квантовом состоянии, описываемом волновым пакетом гауссового типа с плотностью вероятности

$$\rho(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\delta^2(t))^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{2\delta^2(t)}(\vec{x} - \vec{x}_0(t))^2\right), \quad \rho_{\vec{q}}(t) = \exp\left(-i\vec{q}\vec{x}_0(t) - q^2\delta^2(t)/2\right). \quad (1)$$

Здесь  $\delta(t)$  - текущее значение среднеквадратичной ширины пакета.

Имея в виду вычисление основных качественных характеристик взаимодействующих квантовых объектов – частицы и поля квазичастиц мишени, определим поляризационные свойства твердотельной пленки посредством диэлектрической проницаемости в модели электронного газа Линдхарда [5]. При относительно малой скорости иона в этой модели определяющим фактором является генерация движущимся ионом электронно-дырочных пар в пленке.

Расчет временной зависимости матрицы плотности частицы, взаимодействующей со средой, в которой она движется, был выполнен ранее (Appendix B в [3]) и привел к результату

$$\Gamma(\vec{x}_1, \vec{x}_2, t) = \left(\frac{m}{2\pi t}\right)^3 \iint d^3s_1 d^3s_2 e^{-im(s_1^2 - s_2^2)/2t} \chi_0^*(\vec{x}_1 + \vec{s}_1, 0) \chi_0(\vec{x}_2 + \vec{s}_2, 0) \times \exp\left\{-\sum_{\beta, \vec{q}} |Q_{\beta\vec{q}}(t)|^2 \left(1 - e^{i\vec{q}(\vec{x}_1 + \vec{s}_1 - \vec{x}_2 - \vec{s}_2)}\right)\right\}. \quad (2)$$

где

$$Q_{\beta\vec{q}}(t) = -iZg_{\beta\vec{q}} \int_0^t e^{i(\omega_{\beta}t' - \vec{q}\vec{x}_0(t'))} e^{-\delta^2(t')q^2/2} dt'.$$

При выводе данной формулы предполагалось, что начальное состояние частицы при  $t \leq 0$  описывалось гауссовым волновым пакетом с начальной шириной  $\delta_0$ . На основании сравнения с вышеописанным полуклассическим случаем было принято, что при описании взаимодействия частицы со средой Фурье - образ текущего значения оператора плотности вероятности для данной частицы должен иметь вид

$$\hat{\rho}_{\vec{q}}(t) \approx e^{-\delta^2(t)q^2/2} \sum_{\vec{k}} \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{k}}^- \exp\left\{i\left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^- - \varepsilon_{\vec{k}}^-\right)t\right\}, \quad (3)$$

где введены операторы рождения  $\hat{a}_{\vec{k}}^+$  и уничтожения  $\hat{a}_{\vec{k}}$  внешней частицы в состоянии с определенным импульсом, подчиняющиеся фермиевским коммутационным соотношениям (считаем, что частица имеет волновую природу и подчиняется законам квантовой механики). Обратим внимание на то, что в формуле (3) учитывается факт распределения амплитуд различных компонент пакета по импульсам, что отражает реальную делокализацию движущейся частицы, не учитывавшуюся ранее в работе [6].

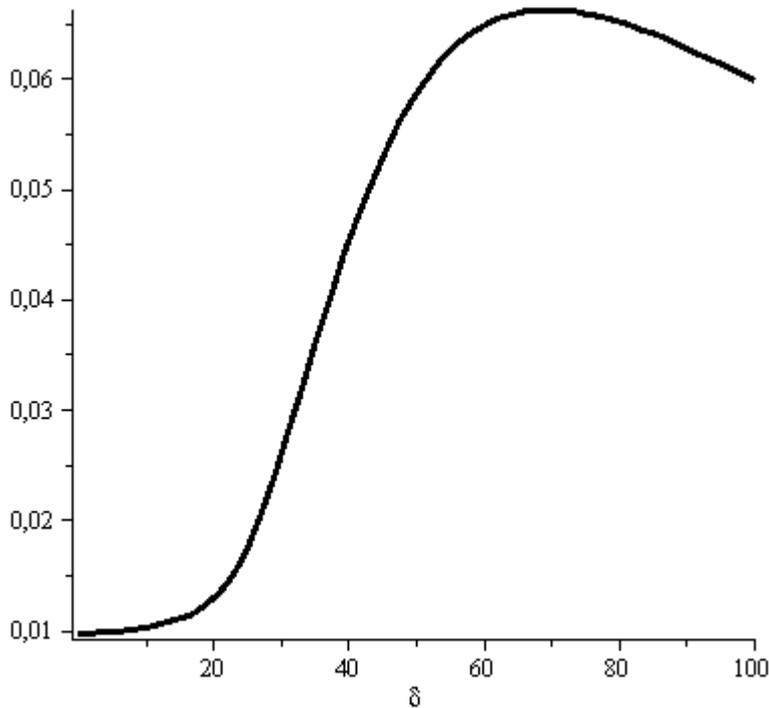
Формула (2) допускает проведение оценок для ряда простейших случаев. В частности, пусть среда, в которой движется частица, обладает известным набором состояний, причем возбужденные состояния могут рассматриваться как содержащие некоторое количество квантов элементарных возбуждений – квазичастиц. Выше был рассмотрен конкретный случай среды, которая допускает каноническое квантование поляризованных состояний как полей квазичастиц. В применении к твердотельным пленкам проводящего типа можно воспользоваться моделью желе электронного газа для проведения простых оценок величин электрических поляризованных полей, генерируемых в пленке движущейся внешней заряженной частицей, и обратного влияния этих полей на состояние частицы. При проведении расчетов даже в таком очень ограниченном, но близком к реальности описании взаимодействия частицы со средой, можно увидеть некоторые важные детали, которые могут проявиться только в результате такого расчета.

Воспользуемся для дальнейших расчетов теорией Линдхарда электронного газа, в частности, расчетом силы торможения при малых скоростях [7]. Используя эти результаты, можно оценить и величину

$$P(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{x}_1, \vec{x}_2, t) = \sum_{\beta, \vec{q}} \left| Q_{\beta \vec{q}}(t) \right|^2 \left( 1 - e^{i\vec{q}(\vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{x}_1 - \vec{x}_2)} \right), \quad (4)$$

входящую в показатель экспоненты в формуле (2). Вычисляя (4), и учитывая результат при расчете ширины волнового пакета частицы, проходящей через пленку, определяем влияние взаимодействия на поперечную ширину волнового пакета частицы при пролете через пленку. Оценки зависимости размера поры от номера пленки, через которую проходит многозарядный ион, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

При сравнении теории с экспериментом важное значение приобретает оценка того расстояния движущегося пакета от стенки поры, в которой он движется или, наоборот, от той, которая создается в процессе его движения в пленке. Представим себе, что пакет имеет гауссово распределение в поперечной по отношению к оси поры плоскости, в то время как вдоль поры он распределен равномерно. Задача в данном



Зависимость силы (произв. ед.) от ширины пакета.  
Радиус поры равен 80 а. е.

Рис. 1.

случае эквивалентна более простой задаче о гауссовом пакете, располагающемся вблизи плоской поверхности диэлектрика. Расчет, проведенный с использованием модельных представлений о поведении поляризационных полей в рассматриваемом случае показал, что наибольшее воздействие на стенки поры гауссов пакет оказывает на расстоянии, превышающем среднеквадратичную ширину пакета (см. рис. 1).

1. R.Ritter, R.A. Wilhelm, M. Stöger-Pollach, R. Heller, A. Mücklich, U. Werner, H. Vieker, A. Beyer, S. Facsko, A. Gözlöduser, F. Aumayr. Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 063112.
2. R. Ritter et al., Ion-surface interactions, in: Proc. XXI Int. Conf. ISI-2013, August 22–26, Yaroslavl', RF, 2, 2013, pp. 55–57.
3. G.M. Filippov, Nucl. Instrum. Methods **B 354** (2015) 177–182.
4. Г.М. Филиппов, В.А. Александров. Повеерхность. Рентгеноские, синхротронные и нейтронные исследования, 2017, № 6.
5. J. Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 28, no. 8 (1954).
6. G.M. Filippov, Nucl. Instrum. Methods **B 326** (2014) 48–54.
7. J. Lindhard, A. Winter, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34 (4) (1964) 8–10.

**СТИМУЛИРОВАННОЕ ПРИЛОЖЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕГИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СУБЛИМАЦИОННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ Si И SiGe**

**POTENTIAL ENHANCED DOPING IN SUBLIMATION MOLECULAR BEAM EPITAXY OF Si AND SiGe**

В.Г.Шенгуров<sup>1</sup>, С.А. Денисов<sup>1</sup>, В.Ю. Чалков<sup>1</sup>, Д.В. Шенгуров<sup>2</sup>, М.В. Степихова<sup>2</sup>  
V.G. Shengurov<sup>1</sup>, S.A. Denisov<sup>1</sup>, V.Y. Chalkov<sup>1</sup>, D.V. Shengurov<sup>2</sup>, M.V. Stepikhova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия,  
[shengurov@phys.unn.ru](mailto:shengurov@phys.unn.ru)

<sup>2</sup> Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

Experimental results on potential enhanced doping in of Sb, Ga, B and Al into sublimation molecular beam epitaxy (MBE) Si and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> layers are presented. Si ions are employed that originate from the sublimation silicon source. The applied potential is used to control instantaneous dopant incorporation, as well as offering a powerful method of profile control.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) слоев Si и Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> является перспективным методом роста высококачественных многослойных структур с тонкими слоями легированными разными примесями и с резкими границами [1].

Однако легирование слоев кремния в методе МЛЭ сопряжено с некоторыми трудностями. Во-первых, из-за низкого коэффициента прилипания основных легирующих примесей (сурьмы и галлия) и зависимости уровня легирования от температуры роста концентрация этих примесей в слоях не превышает  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [2]. Во-вторых, низкая вероятность внедрения легирующей примеси в слои кремния и ее поверхностная сегрегация делают практически невозможным выращивание структур с заданным профилем распределения концентрации легирующей примеси.

Для преодоления этих трудностей применяли ряд методов: низкоэнергетическую ионную имплантации [3] и легирование, усиленное приложением потенциала к подложке (или легирование вторичной имплантацией) [4,5]. Однако в первом методе для создания потока ионов необходимо использовать достаточно сложное и дорогостоящее оборудование, а во втором методе в случае использования атомов галлия эффект усиления легирования не был достигнут [4].

Целью данной работы являлось изучение процесса активации захвата атомов

легирующих примесей за счет приложения отрицательного потенциала к подложке при осаждении слоев кремния из сублимирующих источников.

Эксперименты по росту слоев кремния были выполнены на сверхвысоковакуумной установке сублимационной МЛЭ, разработанной и изготовленной в НИФТИ ННГУ [6]. Молекулярные потоки кремния и примеси создавали путем сублимации кремниевых стержней размером  $90 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>, вырезанных из монокристаллов кремния, легированных заданными примесями (В, Р, As, Sb, Ga). При нагреве источников пропусканием тока до температуры  $\sim 1380^\circ\text{C}$ , формировался интенсивный поток, достаточный для наращивания слоя кремния со скоростью  $\sim 0.5$  мкм/час. Одновременно происходила и сублимация легирующей примеси.

Для активации процесса легирования слоев кремния при сублимационной МЛЭ, использовали приложение отрицательного потенциала к подложке. Ранее нами было обнаружено наличие ионной составляющей в потоке атомов кремния из сублимирующего источника [7].

На рисунке 1 приведены профили распределения концентрации носителей заряда (электронов и дырок) в эпитаксиальных структурах, отдельные слои которых выращивали с приложением к подложке отрицательного потенциала. Использовали источники, легированные сурьмой до концентрации  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (кривая 1), а также – источники, легированной галлием до концентрации  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (кривая 2). Вначале растили слой без приложения потенциала, затем к подложке прикладывали потенциал – 100 В и растили слой, после этого отключали потенциал и выращивали заключительную часть слоя. Видно, что в момент приложения потенциала происходит резкое повышение концентрации носителей заряда, что связано с интенсивным внедрением атомов примеси в слой. С последующим спадом концентрации она остается на порядок величины выше, чем в слое, выращенном без приложения потенциала.

Такое увеличение концентрации примеси в слое связано с внедрением накопленного за счет поверхностной сегрегации количества ее («резервуар примеси»). После внедрения примеси этот резервуар обедняется, и внедрение примеси происходит менее интенсивно.

Установлено, что аналогичным образом происходило и внедрение других примесей (Al, В).

Нами была проведена оценка коэффициента полного внедрения атомов примеси в слой Si при выращивании их с приложением отрицательного потенциала к подложке:

$k = k_1 + k'$ , где  $k_1$  – коэффициент спонтанного внедрения;  $k'$  – коэффициент индуцированного ионами внедрения атомов примеси (Табл.1.).

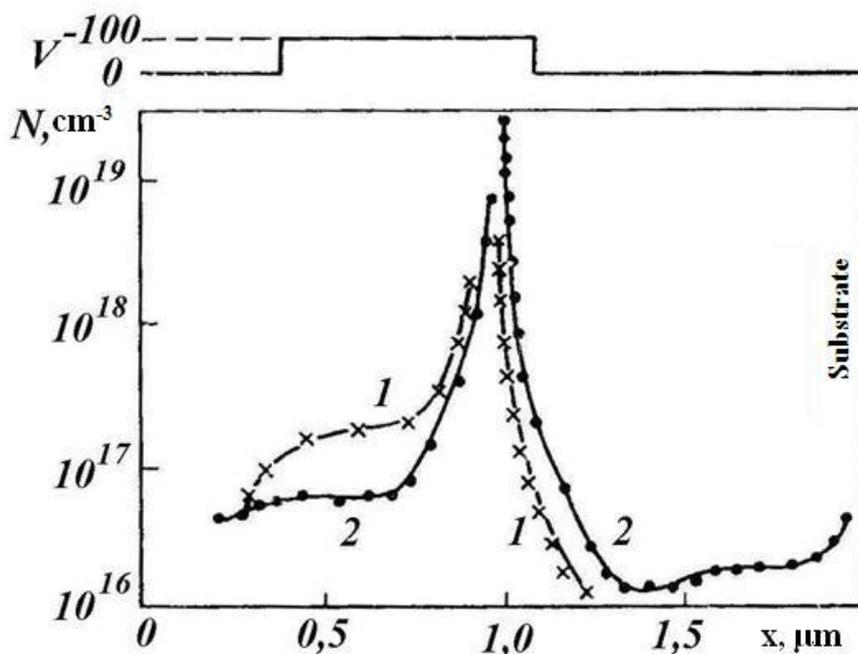


Рис. 1. Профили распределения по толщине эпитаксиальных кремниевых структур: кривая 1 – электронов (Sb); кривая 2 – дырок (Ga).

Таблица 1. Коэффициенты полного внедрения атомов примесей в эпитаксиальных слоях кремния, определенные из концентрационных профилей

Примесь	$K, c^{-1}$
Ga	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Sb	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-3}$
B	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Определенные из экспериментальных данных коэффициенты внедрения ряда легирующих примесей (Ga, Al, B, Sb) оказались значительно выше этих коэффициентов при выращивании слоев кремния без приложения потенциала к подложке.

Совокупность экспериментальных данных, полученных в данной работе и имеющихся в литературе, позволяет заключить, что эффекту увеличения концентрации легирующей примеси в слоях кремния и подавлению поверхностной сегрегации ее лучше других соответствует модель В. Fritsch, В. Wolf, А. Zene [8], основным допущением которой является внедрение примеси в слой за счет дефектов, образующихся в приповерхностном слое при низкоэнергетическом облучении его

ионами  $\text{Si}^+$ .

Нами также исследовался захват атомов эрбия растущим слоем твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  при росте их с приложением к подложке отрицательного потенциала (100 – 300 В). Поток атомов Ge формировался при разложении моногермана, напускаемого в камеру роста, на нагретом Si-источнике.

Установлено, что приложение к подложке отрицательного потенциала (до 300 В) приводит к значительному возрастанию Ge в слое  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  по сравнению с ростом без потенциала. Концентрация атомов Er достигала своего максимального значения ( $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), а резкость профиля концентрации Er возрастает. Наличие ионов  $\text{Si}^+$  в потоке из сублимационного источника и приложение отрицательного потенциала к подложке в процессе роста слоя  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  приводит к воздействию этих ионов на атомы Ge и Er, способствуя их захвату растущим слоем.

Таким образом, систематически исследованы закономерности захвата атомов широкого спектра легирующих примесей слоями кремния при выращивании их методом сублимационной МЛЭ с приложением к подложке небольшого по величине отрицательного потенциала. Установлено значительное увеличение эффективности легирования этим методом эпитаксиальных слоев кремния в том числе и для слоев легированных галлием. Этому способствовала высокая атомарность потока из сублимирующего кремниевого источника. В результате на поверхности роста формировался адслой галлия толщиной менее одного монослоя, из которого атомы галлия (также, как и атомы сурьмы) эффективно захватываются растущим слоем кремния.

Работа выполнялась в рамках государственного задания № 16.7443.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ.

1. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры Под ред. Л.Ченга и К.Плога. Москва: Мир, 1989.
2. Y.Shiraki Ext. Abstr. 15th Conf. Solid-State Devices and Mater, Tokyo. 7 (1983).
3. J.C.Bean, H.J.Leamy, J.M.Poate, G.A.Rozgonyi, T.T.Sheng, J.S.Williams Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 227.
4. R.A.A.Kubiak, W.Y.Leong, E.H.C.Parker Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 565.
5. H.Jorke, H.J.Herzog, H.Kibbel Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 511.
6. С.П.Светлов, В.Г.Шенгуров, В.А.Толомасов, Г.Н.Горшенин, В.Ю.Чалков ПТЭ 5 (2001) 137.
7. Шабанов В.Н., Шенгуров В.Г., Шабанов А.В. // IV Всероссийский семинар “Физические и физико-химические основы ионной имплантации”, Н.Новгород, 9-11 июля 1998 г. С.43.
8. V.Fritzsche, B.Wolf, A.Zehe Solid State Communications 72 (1989) 13.

## **ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ГРАФЕНА НА ОСАЖДЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА EFFECT OF GRAPHENE DEFECTS ON DEPOSITION OF HYDROGEN ATOMS**

И.Д. Ядгаров<sup>1</sup>, В.Г. Стельмах<sup>2</sup>, А.А. Джурахалов<sup>3</sup>  
I.D Yadgarov<sup>1</sup>, V.G Stelmakh<sup>2</sup>, A.A Dzhurakhhalov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Факультет физической и электронной инженерии, Ташкентский институт  
текстильной и легкой промышленности, ул. Шохджахон, 5, Ташкент, Узбекистан,  
iyadgarov@mail.ru*

<sup>2</sup> *Факультет инженерной физики, Ташкентский государственный Технический  
Университет, ул. Дурмон Йули, 33, Ташкент, Узбекистан*

<sup>3</sup> *University of Antwerp, 1 Middelheimlaan, Antwerpen, Belgium*

By computer modeling within the framework of the Brenner potential the models of defect-free and defective graphene were constructed and the deposition of hydrogen atoms on these graphene species was considered. It was determined that the vacancy and the Stone-Wales defect have different effects on the results of the deposition of hydrogen atoms

Идеальный графен обладает рядом уникальных свойств: большой механической жесткостью ( $\sim 1$  ТПа), крайне большой теплопроводностью ( $\sim 5 \cdot 10^3$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), высокой электропроводностью, обусловленной большой электронной подвижностью ( $2.5 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при комнатной температуре), и многими другими. Однако на эти свойства влияет его взаимодействие с другими объектами: подложка, отдельные атомы, молекулы [1] и другие структуры. В результате такого взаимодействия возможно появление, например, диэлектрической щели в зонной структуре графена [2], что позволяет использовать графен как полупроводниковый материал, организовывать квантовые ямы и т.д. Сам же графен может быть конструкционным материалом, на котором могут размещаться посредством химического взаимодействия определенные разные наноструктуры, образуя в совокупности приборы наноэлектроники и наноинженерии. По этим причинам существует ряд работ, посвященных вопросам по взаимодействию графена с отдельными атомами и молекулами и образованию соответствующих наноструктур. Однако, в этих работах обычно рассматривают бездефектный графен, как, например, в [3], где было рассмотрено падение на графен

атомов водорода с кинетическими энергиями ( $E_k$ ) от 0.1 до 200 электрон-вольт (эВ) и получено, что наибольшая вероятность осаждения наблюдается при  $E_k$  равным от 2 до 10 эВ.

Целью данной работы является компьютерное исследование влияния наиболее характерных дефектов: вакансии и дефект Стоуна-Уэльса (stone-wales defect) на осаждение атомов водорода на свободный графен. Компьютерная модель бездефектного графена прямоугольной формы (см. рис. 1 а), состоящая из 112 атомов углерода с расстоянием между ближайшими атомами 1.42 ангстрем (Å) в плоской гексагональной упаковке, строилась методом минимизации энергии [4] с наложением периодических условий на граничные атомы вдоль плоскости этой структуры. Для описания межатомного взаимодействия во всех вычислениях использовался потенциал Бреннера второго поколения (REBO), который хорошо описывает углеродные и водород-углеродные структуры [5]. Отметим, что наложение периодических условий на прямоугольный участок графена - это один из приемов для описания бесконечного идеального графена посредством его конечного участка [6].

Дефекты задавались по отдельности в модели бездефектного графена с последующим вторичным применением того же метода минимизации энергии следующим образом: вакансия (см. рис. 1 б) как изъятие одного атома углерода, дефект Стоуна-Уэльса (см. рис. 1 с) как поворот на 90° двух ближайших атомов углерода графена вокруг оси O(S-W), перпендикулярной плоскости графена и проходящей посередине между этими ближайшими атомами. Далее эти модели бездефектного и дефектных графенов прошли процесс термализации структуры, в результате чего эти модели "разогрели" до 300 К и далее изучались процессы осаждения атомов водорода на бездефектный и имеющий названные выше дефекты графен. Кинетическая энергия осаждаемых атомов водорода нами была выбрана 2 эВ и для этой энергии осаждения 100 раз случайным образом задавалось место вертикального падения на бездефектный графен или на квадратный участок 6 на 6 Å, центр которого - либо вакансия, либо - ось O(S-W), а его стороны параллельны zigzag- и armchair-направлениям. Методами молекулярной динамики нами было получено, что при осаждении хемосорбирует на *бездефектный графен* ~75% атомов водорода с образованием адатомов водорода с энергией связи  $E_h=2\pm 0.2$  эВ, на *графен с дефектом Стоуна-Уэльса* ~80% с образованием адатомов водорода с  $E_h=2\pm 0.4$  эВ, а на *графен с вакансией* ~40% с образованием адатомов водорода с  $E_h=2\pm 0.5$  эВ и ~30% с образованием атомов водорода внедрения с  $E_h=2\pm 0.3$  эВ.

Атомы водорода внедрения в отличие от адатомов находятся почти в плоскости графена около вакансии, тяготея к одному из атомов графена, и такие атомы не наблюдаются при осаждении на бездефектный графен.

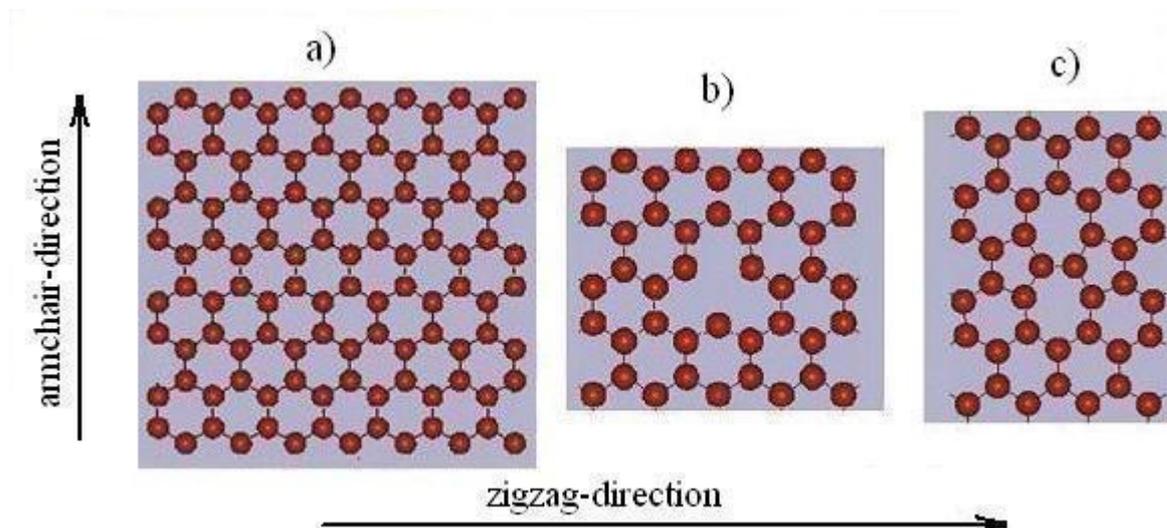


Рис 1. Вид сверху в разных масштабах с указанием zigzag- и armchair-направлений: а) бездефектный 112-атомный прямоугольный участок графена, на который накладывали периодические условия на его граничные атомы, б) вакансия и в) дефект Стоуна-Уэльса в графене.

Таким образом, можно утверждать, что согласно нашему компьютерному моделированию дефекты Стоуна-Уэльса в графене немного способствуют хемосорбции атомов водорода в виде адатомов при их осаждении на графен, тогда как вакансии при тех же условиях уменьшают почти вдвое вероятность появления адатома водорода, но способствуют появлению атомов внедрения в графене.

1. H.S. Wahaba, S.H. Alib, A.M. Abdul Husseinb. International Journal of Basic & Applied Sciences, Vol:12, No:06, (2012) 234
2. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Физика и техника полупроводников, том 46, вып. 2, (2012) 210
3. R. C. Ehemann, P. S. Krstić, J. Dadras, P. RC Kent, J. Jakowski. Nanoscale Research Letters 7:198 (2012) 1
4. M C Payne, M P Teter, D C Allan, T A Arias, J D Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045
5. D.W.Brenner, O.A.Shenderova, J.A.Harrison, S.J.Stuart, B.Ni, S.B.Sinnot. J. Phys: Condens. Matter **14**, (2002) 783
6. A. A. Dzhurakhalov, F. M. Peeters. Carbon 49, (2011) 3258

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

**Section 6. Plasma-surface interaction - physics and technology**



# **DYNAMIC BEHAVIOR OF HYDROGEN ISOTOPE RETENTION IN TUNGSTEN DURING AND AFTER PLASMA EXPOSURE**

N. Ohno, N. Matsunami and T. Kuwabara

*Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan,  
e-mail: ohno@ees.nagoya-u.ac.jp*

Understanding of hydrogen isotope retention in plasma-facing components in nuclear fusion devices is quite important issues in terms of stable plasma operation and safety. Especially, tritium inventory is one of the most critical problems. In ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), the amount of tritium in the vacuum vessel is limited for safety reasons.

Tungsten (W) is a promising candidate as a plasma facing material because of its good material properties; high melting point, low sputtering yield and low hydrogen isotope retention in comparison with graphite. Therefore, numerous hydrogen-isotope plasma irradiation experiments have been carried out using W specimens in ion beam facilities and plasma devices. After ion beam irradiation and/or plasma exposure to W, static hydrogen isotope retention in W, where hydrogen isotopes are trapped in defects in W, is analyzed by utilizing thermal desorption spectroscopy (TDS) and nuclear reaction analysis (NRA). On the other hand, it is also extremely important to clarify the dynamic behavior of hydrogen isotope retention in W during plasma exposure, because the dynamic behavior has a strong influence on stable plasma operation associated with particle fueling. However, there are few studies investigating the dynamic change of retention characteristics of hydrogen isotopes during plasma irradiation due to the difficulty of its measurement. Further, it is also important to reveal the decay time of hydrogen isotope retention after plasma exposure from the following two viewpoints; quantitative evaluation of tritium inventory and the variation of hydrogen isotope retention data obtained in TDS in various experiments. In this study, we focus on the dynamical behavior of hydrogen isotope retention in W during and after plasma exposure.

In order to conduct in-situ measurement of time evolution of deuterium (D) retention in W during plasma exposure, we have developed a Plasma Surface Dynamics with Ion Beam Analysis (PS-DIBA) device [1-4], which makes it possible to carry out the in-situ ion beam analysis of D retention under plasma exposure.

Figure 1 shows a schematic view of the PS-DIBA device, which is composed of a compact DC plasma source with a LaB<sub>6</sub> cathode and a copper anode. The device can produce high density D and hydrogen (H) plasmas above 10<sup>18</sup> m<sup>-3</sup> with an electron temperature  $T_e$  of around 7 eV in steady state. The neutral pressure is about 1 Pa. The amounts of retained D in W specimen were measured by NRA with the reaction D(<sup>3</sup>He, p) α, by using a <sup>3</sup>He ion beam with 1.0 MeV generated by Van de Graaff accelerator. In order to conduct in-situ measurement of D retention, a solid state detector for NRA was mounted in a small chamber vacuum shielded by a Mylar film (6 μm) with an aluminum foil (12 μm). Aluminum foil is used to repel plasma (neutral) particles, photons, and backscattered <sup>3</sup>He ions. The detector chamber was kept below 10<sup>-4</sup> Pa during the plasma exposure. The D retention was determined by integrating the measured D concentration over the entire detection depth (~1.2 μm) with uncertainty 10%. The <sup>3</sup>He ion beam was collimated at the sample to a size of about 2 × 1 mm and the acquisition time was 10 minutes. 0.3 mm thick recrystallized W (A.L.M.T. Co.), annealed at 1173K for 30 minutes in vacuum, was used as a specimen. The specimen temperature was controlled by air cooling to be constant during plasma exposure. Even after plasma exposure, the specimen temperature was

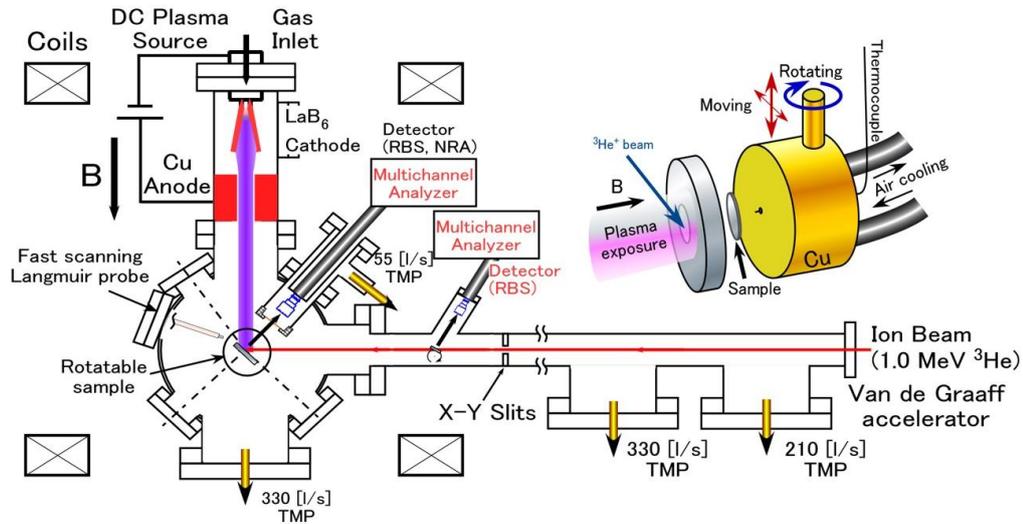


Fig. 1 Schematic view of the PS-DIBA (Plasma Surface Dynamics with Ion Beam Analysis) device.

kept constant due to electron bombardment by biasing W specimen positively.

Figure 2 shows the time evolution of D retention in W specimen under successive D and H plasma exposure. The specimen temperature was kept to be about 450 K both during and after plasma exposure. The incident energy of D and H ions is about 20 eV and 25 eV, respectively. It is found in the first period of D plasma exposure that D retention gradually increased to be

saturated in 200 min. corresponding to the D fluence of  $\sim 5.5 \times 10^{20} \text{ D m}^{-2}$ . After the termination of D plasma exposure, the D retention rapidly dropped. This drop could correspond to the release of dynamically retained solute D from W specimen, so-called dynamic retention.

After the release of retained D without plasma exposure, H plasma with an ion flux of  $2.5 \times 10^{21} \text{ H m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  was irradiated to the W specimen. It was observed that the D retention rapidly decreased to be almost zero. This result means that D retained in trapping sites in W can be released with H plasma exposure, corresponding to so-called hydrogen isotope exchange. This result strongly suggests the possibility that successive H plasma exposure is effective method to removal tritium retained in W wall in fusion devices.

We have calculated the time evolution of D retention in W during D plasma exposure by using TMAP7 code [5] by varying D flux into W,  $\Phi_{\text{in}}$ , diffusion coefficient, DC and recombination coefficient RC to compare with the experimental result shown in Fig. 2. The estimated simulation values to reproduce both the characteristic time of the retained D evolution and its saturated level of  $5.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$  in the experiment are:  $\Phi_{\text{in}} = f \times \Phi_{\text{plasma}}$  where  $f = 8 \times 10^{-4}$  and  $\Phi_{\text{plasma}}$  is incident D ion flux to W,  $\text{DC} = \sim 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , and  $\text{RC} = \sim 10^{-33} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$ .  $f$  means absorption rate of the incident D ions into W. Therefore, small  $f$  of  $8 \times 10^{-4}$  suggests large effective D reflection on W surface. Such a small  $f$  value was reported in Ref. [4], where the influence of the formation of a chemisorbed layer at the W surface was discussed. On the other hand, it was found that the estimated DC  $\sim 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}$  was much smaller than the Frauenfelder's diffusion coefficient [6] ( $\sim 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}$  at the W temperature of 450 K).

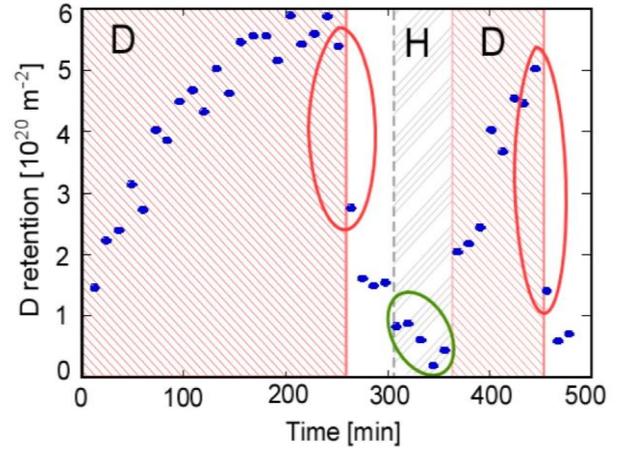


Fig. 2 Time evolution of D retention measured by NRA analysis. The temperature of the W sample is always kept at 450 K during and after plasma exposure.

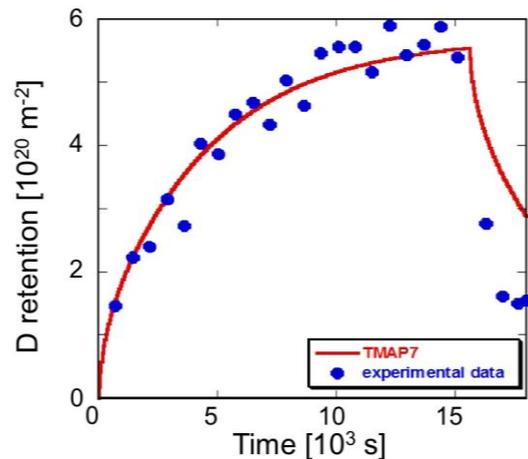


Fig. 3 Time evolution of D retention calculated with TMAP7 code in comparison with experimental data in Fig.

Figure 4 shows the dependence of D retention in W on D ion fluence obtained by NRA measurement during plasma exposure at different W surface temperature of 350, 450 and 500K. It is found that D retention in W increases with D fluence to the power of less than 0.5 depending on the specimen temperature. Open and closed circles in Fig. 4 represent D retention data obtained by TDS analysis after two months later from the NRA measurements. It is found that D retention decreases two orders of magnitude, which means that D retention in W gradually decreases for a long time after the rapid drop of D retention at the plasma termination observed in Fig. 2.

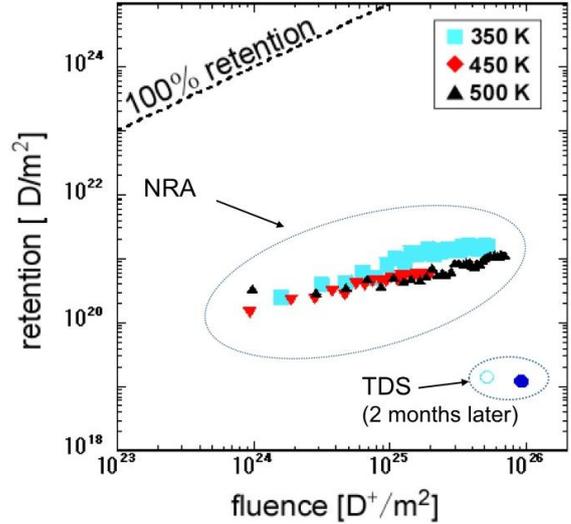


Fig. 4 Fluence dependence of D retention in W irradiated various plasma parameters and temperature.

Figure 5 shows time evolution of D retention measured with TDS analysis after plasma exposure depending on different storage methods such as in liquid nitrogen, air and vacuum. In the air, D retention decreases with a decay time of 3.3 days. On the other hand, D retention drops more rapidly (decay time: 1.3 days) in vacuum condition compared with in the air and liquid nitrogen. The storage environment of W specimen as well as elapsed time after the plasma exposure should be considered in the D retention data base obtained by TDS analysis.

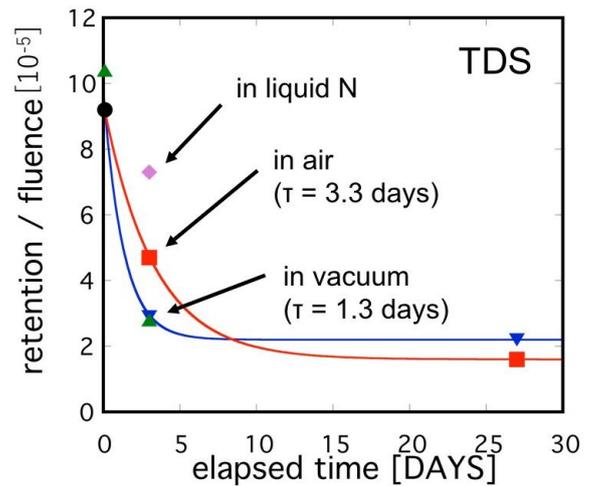


Fig. 5 Time evolution of D retention after plasma exposure with different storage methods of the D irradiated W specimens.

This work was partially supported by the NIFS Collaboration Research program (NIFS13KOB026) and the Inter-university Cooperative Research Program of the Institute for Materials Research, Tohoku University (Proposal No.17M0018)

1) M Yamagiwa, Y Nakamura, N Matsunami, N Ohno, S Kajita, M Takagi, M Tokitani, S Masuzaki, A Sagara and K Nishimura, Phys. Scr. **T145** (2011) 014032.

- 2) Y. Nakamura, M. Yamagiwa, T. Kaneko, N. Matsunami, N. Ohno, S. Kajita, M. Takagi, M. Tokitani, S. Masuzaki, J. Nucl. Mater. **438** (2013) S1036-S1039
- 3) N. Ohno, Y. Nakamura, M. Yamagiwa, T. Kaneko, N. Matsunami, S. Kajita, M. Takagi, Phys. Scr. **T159** (2014) 014053
- 4) T. Watanabe, T. Kaneko, N. Matsunami, N. Ohno, S. Kajita, T. Kuwabara, J. Nucl. Mater., **463**(2015) 1049-1052.
- 5) G.R. Longhurst, TMAP7: Tritium Migration Analysis Program, User Manual, Idaho National Laboratory, INEEL/EXT-04-02352, 2004.
- 6) R. Frauenfelder J. Chem. Phys., 48 (1968), 3955

## HYDROGEN AND HELIUM RETENTION IN TUNGSTEN UNDER ION IRRADIATION

Yu. Gasparyan, M. Zibrov, V. Efimov, S. Ryabtsev, O. Ogorodnikova and A. Pisarev

*National Research Nuclear University "MEPhI" (Moscow Engineering Physics Institute),  
Moscow, Russia, e-mail: YMGasparyan@mephi.ru.*

Interaction of helium and hydrogen ions with tungsten is intensively investigated during last decades in relation to construction of fusion reactor. Tungsten has the high melting temperature and the energy threshold for sputtering and, therefore, is considered as plasma facing material (PFM) in fusion devices in the area of largest heat loads and small energies of ions (divertor area). In particular, tungsten will be used in the international experimental reactor ITER, which is now under construction.

Hydrogen isotope behaviour in PFMs should be well understood from different reasons. Unlike current fusion devices that work with deuterium, ITER and future reactors will use D-T mixture as a fuel, and the total tritium amount in the machine should be controlled below the safety limit (1 kg for ITER [1]), as well as tritium permeation into the cooling system. On the other hand, hydrogen release from the wall should be controlled, since it may significantly affect the plasma operation, especially, during spontaneous local heating of the wall [2].

Helium appears in fusion device as a result of fusion reaction and radioactive decay of tritium, which can lead to accumulation of a serious amount of helium in reactor materials. Presence of helium in the lattice can significantly affect hydrogen isotope behavior thermal-mechanical properties of PFM.

This work discusses some recent experimental and theoretical results on hydrogen and helium retention in tungsten and their mutual influence.

### **Hydrogen retention**

Hydrogen solubility in tungsten is very low (the heat of solution  $E_S^H=1.04$  eV [3]). However, the high heat of solution correlates usually with the high binding energy with radiation defects, and a significant amount of hydrogen can be accumulated in tungsten due to presence of defects in the lattice. Therefore, quantitative characteristics of trapping/detrapping of hydrogen in defects should be well known to predict hydrogen isotope retention in the wide range of parameters. In spite of a large number of experiments on hydrogen retention in tungsten, there is no general agreement about these values.

Experimental investigations of hydrogen-defect interaction are often performed on the base of thermal desorption spectroscopy (TDS), and characteristics of interaction are obtained by a fitting procedure with a number of parameters, which are not well known. Therefore, even the detrapping energy from a single vacancy in W varies among different works in the wide range of 1.3-1.8 eV [4].

Under conditions of a high recombination rate at the surface, the H detrapping energy ( $E_{dt}$ ) can be directly determined from the shift of the desorption maximum ( $T_m$ ) in a series of TDS measurements performed with identical samples, but with different heating rates ( $\beta$ ), using the following equation:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(A \frac{k}{E_{dt}}\right) - \frac{E_{dt}}{k} \frac{1}{T_m},$$

where  $A$  – a constant depending on parameters of the material and trapping sites,  $k$  – Boltzmann constant.

This method was used for investigation of D interaction with single vacancies and small vacancy clusters in tungsten [4,5]. Vacancies were produced by 10 keV  $D^+$  ion beam with a low fluence. Subsequent annealing at 800 K was used for vacancy cluster production. On the base of series of experiments with different heating rates, the detrapping energy of D from vacancies was calculated to be  $(1.56 \pm 0.06)$  eV and vacancy clusters –  $(2.1 \pm 0.02)$  eV (see [4,5] for details). An example of application of this technique is given in figure 1.

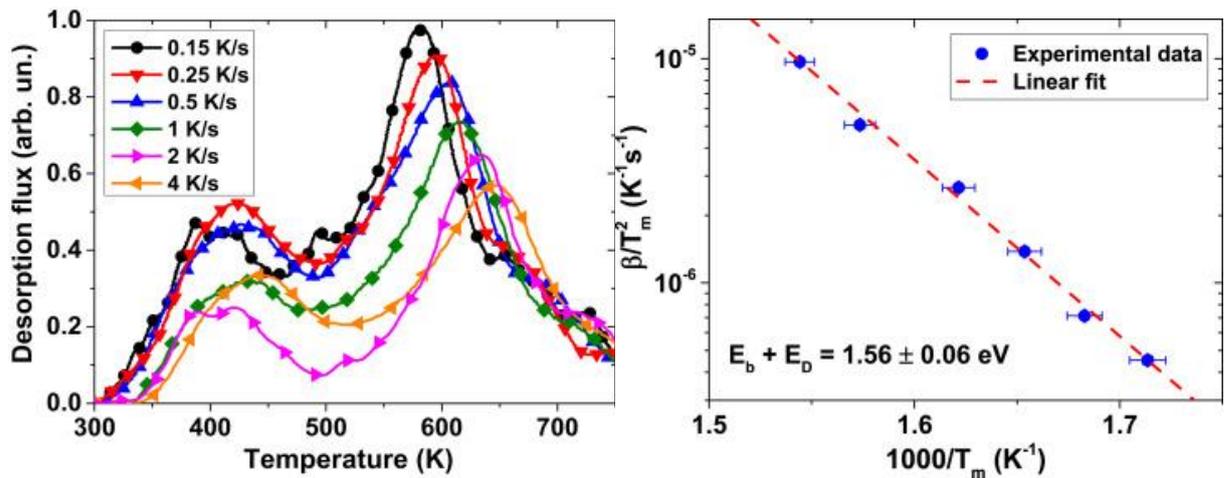


Fig.1. a) TDS spectra of  $D_2$  from W irradiated by 10 keV/D ions to the fluence of  $3 \times 10^{19}$  D/m<sup>2</sup>, subsequently annealed at 550 K for 5 min, and then implanted with 0.67 keV/D ions to the fluence of  $1 \times 10^{19}$  D/m<sup>2</sup>. b) Semilogarithmic plot of  $\beta/T_m^2$  versus  $1/T_m$  for the peak corresponding to the D release from vacancies in W [4]

In spite of rather high detrapping energies, deuterium release from radiation defects in tungsten is observed even at room temperature during air exposure [6] or during exposure to H plasma [7], due to substitution of D atoms by H atoms (isotope exchange). This effect can be explained by the ability of defects to accumulate several H atoms (up to 6 for single vacancy [8,9]) and reduction of the detrapping energy with the increase of the number of H atoms in the trap. There is no significant impact of this process in the case of experiments with one isotope, since it is very difficult to see the difference between two independent traps and one multiple site trap. However, in the case of several isotopes, this effect can play an important role. For example, DFT calculations [9] predict reduction the detrapping energy of D atom from the single vacancy by  $\sim 1$  eV in the presence of five additional H (or D) atoms in the trap, that makes D release possible at low temperatures.

Plasma facing materials in future fusion reactors will be exposed not only to low energy ions, but also to 14 MeV neutrons produced in DT- reaction. Neutrons produce a very deep damage profile and dense collision cascades, which lead to formation of complex defects in the whole bulk of PFMs. There is a limited number of researches on neutron damage in tungsten, but some groups investigated the radiation damage produced by MeV ions, which is expected to be a good proxy. One of the most adequate ways was implemented in IPP (Garching, Germany), where 20 MeV  $W^{6+}$  ions were used for damage production [10]. Heavy W ions do not contaminate the sample and produce also a dense collision cascade.

Figure 2 demonstrates experimental TDS spectra for polycrystalline tungsten damaged by 20 MeV  $W^{6+}$  ions (damage level – 0.9 dpa) and filled by D atoms at different temperatures [11].

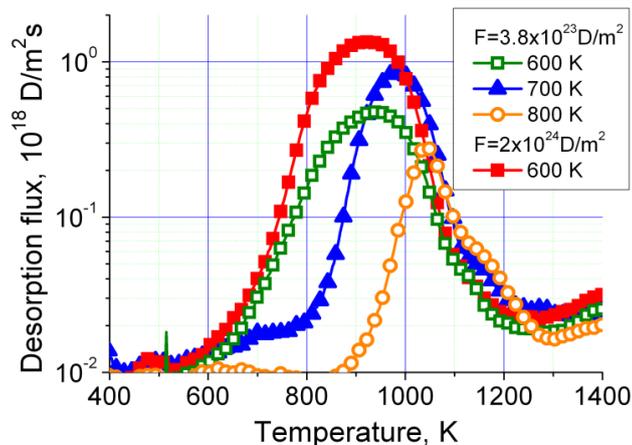


Fig.2. TDS spectra of D<sub>2</sub> molecules for four damaged samples (0.9 dpa) exposed to D atomic flux at various conditions: 1- 600 K,  $2 \times 10^{24}$  D/m<sup>2</sup>; 2- 600 K,  $3.8 \times 10^{23}$  D/m<sup>2</sup>; 3- 700 K,  $3.8 \times 10^{23}$  D/m<sup>2</sup>; 4- 800 K,  $3.8 \times 10^{23}$  D/m<sup>2</sup> [11]

A remarkable amount of deuterium was trapped in defects even at the highest temperature of 800 K, peak positions are also at much higher temperatures than in the case of keV ions implantation. However, the detrapping energy of D from defects responsible for trapping at elevated temperatures was determined using computer simulations to be 1.7-2.0 eV. This numbers are similar to that for the radiation damage produced by keV ions, and the differences in H behavior are explained by much deeper damage profile ( $\sim 2\mu\text{m}$  for 20 MeV W ions) and re-trapping processes.

Similar conclusions have been done in experiments with neutrons [12]. Deuterium retention in n-damaged samples was much higher at elevated exposure temperatures due to a very deep damage profile. However, the detrapping energy was again calculated to be very similar (1.8 eV).

### Helium retention

The solubility of helium in tungsten is almost zero (for helium:  $E_S^{\text{He}} \approx 5.5$  eV [13]), and the detrapping energy of He from radiation defects is also very high. Helium atoms are known also to agglomerate efficiently into clusters around initially point defects, that lead finally to formation of bubbles.

Interaction of He with point defects formed by keV ion irradiation was investigated in details in [14]. TDS spectra have a multipeak structure (in the range of 1200-1800 K) that is explained by trapping of several atoms in one trap and different detrapping energies for different number of atoms in the trap.

In the case of MeV ion irradiation damage, He desorption again shifts to higher temperatures. This was observed in our recent experiments on  $^3\text{He}$  desorption from the radiation damage created by 20 MeV W ions. The amount of He in the sample was controlled by nuclear reaction analysis (fig.3).

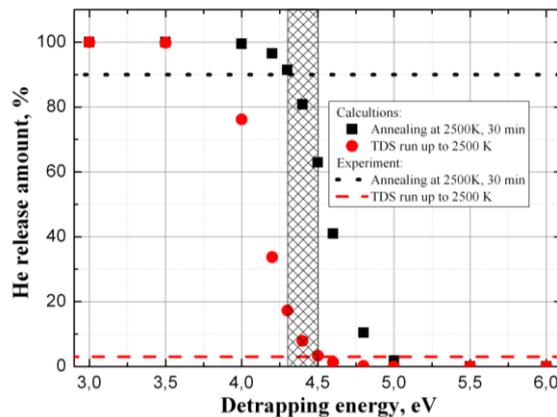


Fig.3. Comparison of experimental values of He desorption from W damaged by 20 MeV W ions and simulations using the flat profile of traps with the energy varied in the range of 3.0-6.0 eV

Only the minor part (below 5%) of implanted He desorbed during the TDS run (2 K/s) up to 2500 K, but the significant part (~90%) was released after 30 minutes annealing at 2500 K. Simulation of these experimental data using 1-D diffusion code with a flat profile of traps gave the best agreement in the case of the detrapping energy of 4.3 eV. This is again in a good agreement with keV ion experiments.

So high temperatures of helium release lead also to significant influence on annealing of radiation defects. In the case of deep radiation damage helium may stay in tungsten well above the recrystallization temperature (~1300 °C). In [15], the grain size was not changed in tungsten irradiated subsequently by W and He MeV ions even after annealing at 2000 K in contrast to the identical sample irradiated only by W MeV ions.

Opposite situation is observed in the case of high fluence plasma irradiation, where He release starts near the room temperature and the major part of He releases below 1200 K. This occurs even in the case of irradiation at very high temperatures [16]. Deuterium release from tungsten below the irradiation temperature is not observed usually. Mechanisms of this process are not explained.

### Helium influence on deuterium retention

Mutual influence of helium and hydrogen isotopes is weakly investigated. One can expect that helium and deuterium will compete among themselves for places in defects, presence of helium should also lead to modification of the defect structure in materials, which may influence transport of deuterium, its retention, and release. However, some effects were already observed. The most remarkable effect is reduction of total deuterium retention [17] and ion-driven permeation flux [18] in presence of a small percentage of helium in the incident ion beam. Comparison of total deuterium inventory in tungsten after pure deuterium plasma exposure and helium (or nitrogen) seeded plasma is given in figure 7.

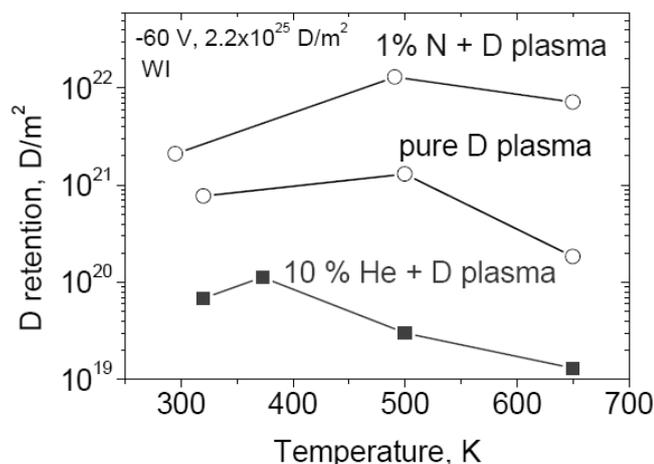


Fig.7. Deuterium retention in tungsten after deuterium plasma exposure with the fluence of  $2.2 \times 10^{25} \text{ D/m}^2$  without impurities and with addition of helium or nitrogen [17]

The effect of helium impurities is opposite to other impurities like nitrogen or carbon. Both effects can be explained by formation of a diffusion barrier, but at different depth. Carbon and nitrogen are expected to form a barrier at the top surface and reduce the desorption flux from the surface. In the case of helium, bubble formation behind the implantation zone of deuterium can reduce deuterium transport in the bulk.

## References

1. M. Shimada, R.A. Pitts, S. Ciattaglia et al. *J. Nucl. Mater.*, 438 (2013) S996.
2. E. D. Marenkov, S. I. Krashennnikov, et al. *Physics of Plasmas*, 19, 092501 (2012).
3. R. Frauenfelder, *J. Vac. Sci. Technol.*, 6 (1969) 388.
4. M. Zibrov, S. Ryabtsev, Yu. Gasparyan et al. *J. Nucl. Mater.*, 477 (2016) 292.
5. S. Ryabtsev, Yu. Gasparyan, M. Zibrov, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 382 (2016) 101.
6. K.A. Moshkunov, K. Schmid, M. Mayer, et al., *J. Nucl. Mater.* 404 (2010) 174.
7. J. Roth, T. Schwarz-Selinger, V.Kh. Alimov, E. Markina. *J. Nucl. Mater.*, 432 (2013) 341.
8. D. Johnson, E. Carter. *Journal of Materials Research*, 25 (2010) 315.
9. K. Heinola, T. Ahlgren, K. Nordlund, J. Keinonen, *Physical Review B*, 82 (2010) 094102.
10. B. Tyburska, V.Kh. Alimov, O.V. Ogorodnikova, et al., *J. Nucl. Mater.*, 395 (2009) 150.
11. Yu. Gasparyan, O. Ogorodnikova, V. Efimov, et al. *J. Nucl. Mater.*, 463 (2015) 1013.
12. Y. Hatano, M. Shimada, V.Kh. Alimov, et al. *J. Nucl. Mater.* 438 (2013) S114.
13. W. D. Wilson, C. L. Bisson. *Radiation Effects*, 19 (1973) 53.
14. E.V. Kornelsen, A.A. Van Gorkum, *J. Nucl. Mater.*, 92 (1980) 79.
15. M. Mayer, 14<sup>th</sup> Conference on Plasma Facing Materials and Components for fusion applications, May 2013, Aachen, Germany.
16. Yu. Gasparyan, V. Efimov and K. Bystrov. *Nucl. Fusion*, 56 (2016) 054002.
17. O.V. Ogorodnikova, K. Sugiyama, A. Markin, et al., *Phys. Scr. T145* (2011) 014034.
18. H.T. Lee, H. Tanaka, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, *J. Nucl. Mater.*, 415 (2011) S696.

# MODELING OF THE EFFECT OF FIELD ELECTRON EMISSION FROM THE CATHODE WITH A THIN DIELECTRIC FILM ON ITS EFFECTIVE SECONDARY ELECTRON EMISSION YIELD IN GAS DISCHARGE PLASMA

G.G. Bondarenko<sup>1</sup>, V.I. Kristya<sup>2</sup>, D.O. Savichkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*National Research University Higher School of Economics,  
Myasnitskaya st. 20, Moscow, 101000, Russia*

<sup>2</sup>*Bauman Moscow State Technical University, Kaluga Branch,  
Bazhenov st. 2, Kaluga, 248000, Russia  
e-mail: kristya@bmstu-kaluga.ru*

An important characteristic of gas discharge devices, such as arc illuminating lamps, plasma displays and gas lasers, is the ignition voltage. Its reduction results in a decrease of energy consumption by the device and in an increase of its service time due to less intensive sputtering of the electrodes. The ignition voltage depends considerably on the cathode effective secondary electron emission yield  $\gamma_{eff}$  equal to the average number of emitted electrons per an ion falling on the cathode from the discharge plasma [1].

If a thin insulating film exists on the cathode, then under the flow of current in the discharge positive charges are accumulated on the film surface. They can generate the electric field in the film, sufficient for the field electron emission from the electrode metal substrate into the insulator [2-4]. Emitted electrons are accelerated by the field in the film in the direction of its outer surface and, reaching it, neutralize positive surface charges, preventing their further accumulation. A fraction  $\delta_f$  of electrons, which is named the film emission efficiency [5], overcomes the potential barrier at the film boundary and goes out into the discharge volume, increasing  $\gamma_{eff}$  and decreasing the discharge voltage. But the influence of this factor on the  $\gamma_{eff}$  value and the low-current discharge characteristics was not studied earlier.

In this work, a model describing the field emission of electrons from the electrode metal substrate into the insulating film, their motion in the film and going out of it into the discharge volume is formulated. An analytical expression for the film emission efficiency is obtained and its dependence on the film parameters is studied.

Let a thin insulating film of thickness  $H_f$  exists on the cathode surface. As a result of cathode bombardment by ions accelerated in the discharge, which current density is  $j_i$ , emission of electrons proceeds from its surface with the current density  $j_{ei} = \gamma_i j_i$ , where  $\gamma_i$  is the cathode ion-induced secondary electron emission yield. As a result, positive charges are

accumulated on the film surface and the electric field of strength  $E_f$  is generated in the film. When  $E_f$  reaches value of the order of  $10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ , the field-induced electron emission starts from the metal substrate into the film conduction band, which current density  $j_f$  is determined by the Fowler-Nordheim equation [6].

The emitted electrons, reaching the outer film boundary, neutralize positive surface charges on it, and a fraction  $\delta_f$  of them goes out of the film producing an additional electron current with the density  $j_{ef} = \delta_f j_f$ . Therefore, the total electron current density from the cathode surface is  $j_e = j_{ei} + j_{ef} = \gamma_{eff} j_i$ , where  $\gamma_{eff} = \gamma_i + \gamma_f$ ,  $\gamma_f = j_{ef} / j_i$ , and the total discharge current density is determined by expression

$$j = j_i + j_e = (1 + \gamma_{eff}) j_i. \quad (1)$$

The electric field strength  $E_f$  in the film can be found from the relationship  $j = j_f$ . Expressions for  $\gamma_{eff}$ ,  $j_{ef}$ ,  $j$  and condition (1) give a formula [7]:

$$\gamma_{eff} = (\gamma_i + \delta_f) / (1 - \delta_f), \quad (2)$$

from which it follows that an influence of the field electron emission on the cathode effective secondary electron emission yield is determined completely by parameter  $\delta_f$ . Its value can depend on the film material and structure, as well as on the electric field strength  $E_f$  in it, i.e.  $\delta_f = \delta_f(E_f)$ , where  $E_f = U_f / H_f$ ,  $U_f$  is the voltage drop on the film.

Let coordinate  $z$  be directed perpendicularly to the cathode surface, on which there is a thin insulating film. The boundary between the metal substrate and the film coincides with plane  $z=0$  and the outer film boundary coincides with plane  $z=H_f$ . In the process of motion of an electron, emitted from the substrate into the film conduction band, its acceleration by the electric field and deceleration in collisions with phonons take place [8]. Under the assumption that the electron energy loss in each collision with a phonon is equal to  $\Delta\varepsilon$  and the electron mean path length along  $z$ -axis between collisions is  $\lambda_e$ , the distribution function the electron flow in the film  $f_e(z, \varepsilon)$  by the longitudinal energy  $\varepsilon$  is defined by the kinetic equation [9]:

$$\frac{\partial f_e(z, \varepsilon)}{\partial z} + eE_f \frac{\partial f_e(z, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\lambda_e} [f_e(z, \varepsilon + \Delta\varepsilon) - f_e(z, \varepsilon)] \quad (3)$$

with boundary condition  $f(0, \varepsilon) = f_b(\varepsilon)$ , where  $f_b(\varepsilon)$  is the energy distribution of emitted electrons in the film at the metal-insulator boundary [10].

Because usually conditions  $\lambda_e \ll H_f$  and  $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon$  are fulfilled, expression in the right-hand side of equation (3) can be expanded in a power series of  $\Delta\varepsilon$ . After substitution of the first two terms of this expansion in (3) it takes the form:

$$\frac{\partial f_e(z, \varepsilon)}{\partial z} + \left( eE_f - \frac{\Delta\varepsilon}{\lambda_e} \right) \frac{\partial f_e(z, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 0, \quad (4)$$

corresponding to the model of continuous slowing down of electrons in the film [11].

This equation can be solved analytically, which results in:

$$f_e(H_f, \varepsilon) = f_b(\varepsilon - \varepsilon_f), \quad (5)$$

where  $\varepsilon_f = eE_f H_{f0} - \Delta\varepsilon H_{f0} / \lambda_e$ ,  $H_{f0} = H_f - \Delta H_f$ ,  $\Delta H_f$  is the length of electron tunneling through the potential barrier at the metal-insulator boundary, defined by equation  $(\varphi_m - \chi_d) - eE_f \Delta H_f - ke^2 / 4\Delta H_f = 0$ ,  $k = 1 / 4\pi\varepsilon_0$ ,  $\varphi_m$  is the metal substrate work function,  $\chi_d$  is the film material electron affinity,  $e$  and  $m$  are the electron charge and mass,  $\varepsilon_0$  is the dielectric constant.

Therefore, the film emission efficiency, which equals to the ratio of the electron current densities  $j_e(H_f)$  and  $j_f(H_f)$  near the outer surface of the film inside and outside of it, is defined by expression:

$$\delta_f = j_e(H_f) / j_f(H_f) = \int_{\varepsilon_{\min}^{\text{out}}}^{\varepsilon_{\max}} f_b(\varepsilon - \varepsilon_f) d\varepsilon \bigg/ \int_{\varepsilon_{\min}^{\text{in}}}^{\varepsilon_{\max}} f_b(\varepsilon - \varepsilon_f) d\varepsilon, \quad (6)$$

in which  $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_F + \varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_{\min}^{\text{in}} = \varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_{\min}^{\text{out}} = \varepsilon_F - eE_f H_f - \varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_m = ke^2 / 4H_f - \varphi_m$ ,  $\varepsilon_F$  is the metal Fermi energy. From relationships (5) and (6) an analytical expression for  $\delta_f$  follows after evaluation of integrals:

$$\delta_f = 1 - (1 + \varepsilon_t / \varepsilon_d) \exp((- \varepsilon_t / \varepsilon_d), \quad (7)$$

where  $\varepsilon_t = \varepsilon_m + \varepsilon_f$ ,  $\varepsilon_d = \hbar e E_f / \sqrt{8m^* (\varphi_m - \chi_d)}$ ,  $\hbar$  is the Planck constant,  $m^*$  is the electron effective mass in the film. In the case of collisionless motion of electrons in the film (under  $\lambda_e \rightarrow \infty$ ) it coincides with the corresponding expression of [12].

Calculations have been fulfilled for the aluminum cathode with the insulating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film of thickness  $H_f = 8$  nm on its surface. The following values of parameters have been used [3,8]:  $m^* = m$ ,  $\varphi_m = 4.0$  eV,  $\chi_d = 2.0$  eV,  $\Delta\varepsilon = 0.125$  eV,  $\lambda_e = 0.3$  nm. The obtained dependence of  $\delta_f$  on the film voltage drop  $U_f = E_f H_f$  is presented in Fig. 1.

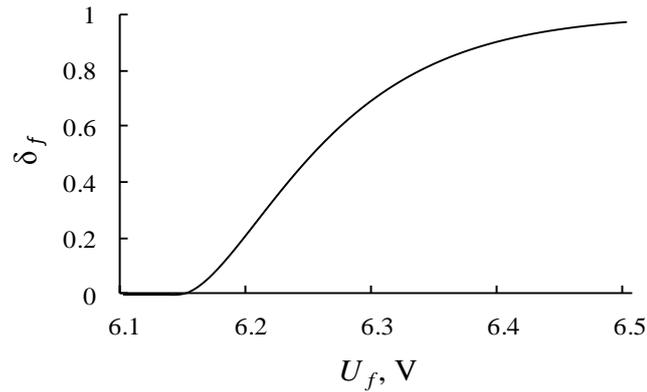


Fig. 1. Calculated dependence of the film emission efficiency  $\delta_f$  on  $U_f$

It is seen that at  $U_f$  values exceeding its minimum magnitude, determined by condition  $\varepsilon_f = 0$ , value of  $\delta_f$  grows rapidly with an increase of  $U_f$  due to rising of electron energies at the film outer boundary. This is consistent with experimental data of works [5,8] under taking into account that the metal-insulator-metal structure was studied in them, in which most of electrons emitted from the insulating film lose their energy in the upper electrode and so maximum  $\delta_f$  value is much less than unity.

The proposed model can be used for investigation of an influence of the field electron emission from the cathode with a thin insulating film on its emission characteristics at different discharge conditions.

This work was performed in frameworks of the program “Organization of Scientific Researches” of the Russian Federation Ministry of Education and Science in Bauman Moscow State Technical University.

Support from the Basic Research Program of National Research University Higher School of Economics is also gratefully acknowledged.

- [1] Yu.P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer, Berlin, 1991.
- [2] K.S. Moon, J. Lee, K-W. Whang, J. Appl. Phys. 86 (1999) 4049.
- [3] T.W. Hickmott, J. Appl. Phys. 87 (2000) 7903.
- [4] S.N. Stamenković, V.Lj. Marković, S.R. Gocić, A.P. Jovanović, Vacuum 89 (2013) 62.
- [5] M. Suzuki, M. Sagava, T. Kusunoki, E. Nishimura, M. Ikeda, K. Tsuji, IEEE Trans. ED 59 (2012) 2256.
- [6] R.G. Forbes, J. Vac. Sci. Tech. B. 17 (1999) 534.
- [7] G.G. Bondarenko, V.I. Kristya, M.R. Fisher, Vacuum 129 (2016) 188.
- [8] T. Kusunoki, M. Sagava, M. Suzuki, A. Ishizaka, K. Tsuji, IEEE Trans. ED 49 (2002) 1059.
- [9] T.H. DiStefano, M. Shatzkes, J. Vac. Sci. Tech. 12 (1975) 37.
- [10] R.H. Good, E.W. Müller, Handbuch der Physik, Berlin: Springer, 21 (1956) 176.
- [11] G.G. Bondarenko, V.I. Kristya, Vacuum 53 (1999) 25.
- [12] R. Hrach, Czech. J. Phys. 18 (1968) 880.

**УДАЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ, ВНЕДРЁННОГО В ГРАФИТ, ПРИ ПОСЛЕДУЮЩЕМ  
ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ**  
**REMOVAL OF DEUTERIUM IMPLANTED INTO GRAPHITE BY CONSEQUENT  
IRRADIATION BY IONS OF HYDROGEN PLASMA.**

А.А. Айрапетов, Л.Б. Беграмбеков, С.С. Довганюк, А.С. Каплевский  
А.А. Ayrapetov, L.B. Begrambekov, S.S. Dovganuk, A.S. Kapleuski

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
115409, г. Москва, Каширское ш., 31.  
e-mail: lexhair@plasma.mephi.ru*

The paper investigates peculiarities of deuterium removal implanted into graphite by subsequent irradiation with hydrogen plasma ions. It is shown that irradiation with 50-eV hydrogen ions leads to desorption of deuterium previously implanted with energies 100 and 650 eV. The fraction of deuterium remaining in graphite decreases with the increase of hydrogen irradiation dose. The amount of deuterium in graphite stays constant after multiple cycles of consequent irradiation. Conclusion is made that low energy irradiation with hydrogen ions can be used as a method of low temperature graphite degassing.

Выявление закономерностей захвата и удержания изотопов водорода имеет как научное, так и практическое значение, в частности, для разработки методики их удаления из материалов, контактирующих с плазмой в плазменных и термоядерных установках. Проблема детритизации контактирующих с плазмой графитовых элементов чрезвычайно важна для установок, работающих с тритием, в связи с необходимостью не допускать превышение его накопления в материалах первой стенки выше определённого предела.

Для «теплового» обезгаживания графита требуется его длительный прогрев до температуры порядка 800-900 К, неприемлемой в условиях термоядерных установок.

Известны эксперименты по обезгаживанию обращенных к плазме графитовых материалов «чистящими» разрядов на гелии, водороде, дейтерии, либо на смесях этих и других газов. Однако, не проводилось систематического исследования механизмов и закономерностей процессов, способных привести к уменьшению содержания в графите изотопов водорода, предварительно внедрённых в него, с помощью сравнительно низкотемпературного плазменного облучения.

Первые результаты подобного исследования представлены в докладе. В работе изучалась возможность удаления из графита внедрённого дейтерия последующим облучением ионами водородной плазмы.

Облучение исследуемых образцов ионами дейтериевой и водородной плазмы приводилось в плазменной камере установки «Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа» («МИКМА») [1], а измерение количества изотопов водорода в образцах после их облучения определялось в камере термодесорбционного анализа (ТДС камере) установки. Наличие вакуумного ввода позволяло проводить транспортировку исследуемого образца между камерами без контакта с атмосферой.

Давление рабочего газа при облучении образцов составляло  $7.9 \times 10^{-1}$  Па (при разряде на дейтерии) и  $8.6 \times 10^{-1}$  Па (при разряде на водороде). Состав остаточного газа - 95%  $H_2O$  и 5%  $H_2$ . Плотность плазмы газового разряда составляла  $\sim 10^{10}$   $см^{-3}$ , электронная температура  $\sim 2$  эВ. Нагрев образцов при ТДС анализе проводился со скоростью 5 К/с в диапазоне температур 300-1450 К. Регистрировались спектры термодесорбции  $H_2$ , HD,  $D_2$  (десорбция других молекул, содержащих водород или дейтерий была незначительной).

Для экспериментов использовались образцы графита марки МПГ-8 с размерами  $7 \times 7 \times 2$  мм<sup>3</sup>. Поверхность образцов с каждой из сторон полировалась последовательно различной шлифовальной бумагой с понижением зернистости от 120 мкм до 5-7 мкм. После окончания механической обработки образцы промывались этанолом в ультразвуковой ванне. Далее образцы обезгаживались в вакууме при температуре 1450 К в течении минуты.

Отожженные образцы облучались ионами дейтериевой плазмы с энергией 100 и 650 эВ/ат, поток ионов составлял  $1,2 \times 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup>с и  $1,8 \times 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup>с соответственно, температура образцов во время облучения - 630К. Для внедрения ионов дейтерия с энергиями, как 100, так и 650 эВ/ат, была выбрана доза облучения  $7 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup>. При этом захват дейтерия составлял, соответственно,  $5,3 \times 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup> и  $12,8 \times 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup>. Измерение зависимости количества захваченных ионов от дозы облучения показало, что при такой дозе зона торможения ионов в обоих случаях оказывалась насыщенной. Анализ спектров термодесорбции, выполненный на основе результатов работы [2, 3], показал, что часть дейтерия диффундировала и захватывалась в ловушки в глубине графита. Во время облучения ионами дейтерия происходил также захват водорода, по-видимому, преимущественно из молекул воды, сорбированных на поверхности образцов. Количество захваченного водорода слабо зависело от дозы облучения ионами и составляло  $1-1,5 \times 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup> при  $E=100$  эВ/ат и  $2-2,5 \times 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup> при  $E=650$  эВ/ат.

Облучение ионами водородной плазмы имплантированных дейтерием образцов проводилось со следующими параметрами:  $E=50$  эВ/ат,  $j=7.5 \times 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>с,  $\Phi=(0,5 - 3.5) \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup>,  $T=630$ К. Наблюдалась десорбция дейтерия и захват водорода. Сравнение спектров десорбции дейтерия из образцов, облученных и не облученных водородом производилось на основании результатов работ [2, 3], исследовавших соответствие между положением пиков ТДС спектров и расположением ловушек изотопов водорода в графите. Был сделан вывод о том, что облучение ионами водорода с низкой энергией приводило к удалению дейтерия, удерживаемого не только в зоне торможения, но и в глубине графита. Количества атомов дейтерия, водорода и их суммарное количество после облучения ионами водорода с различной дозой образцов, предварительно облученных дейтерием, показаны на рис. 1.

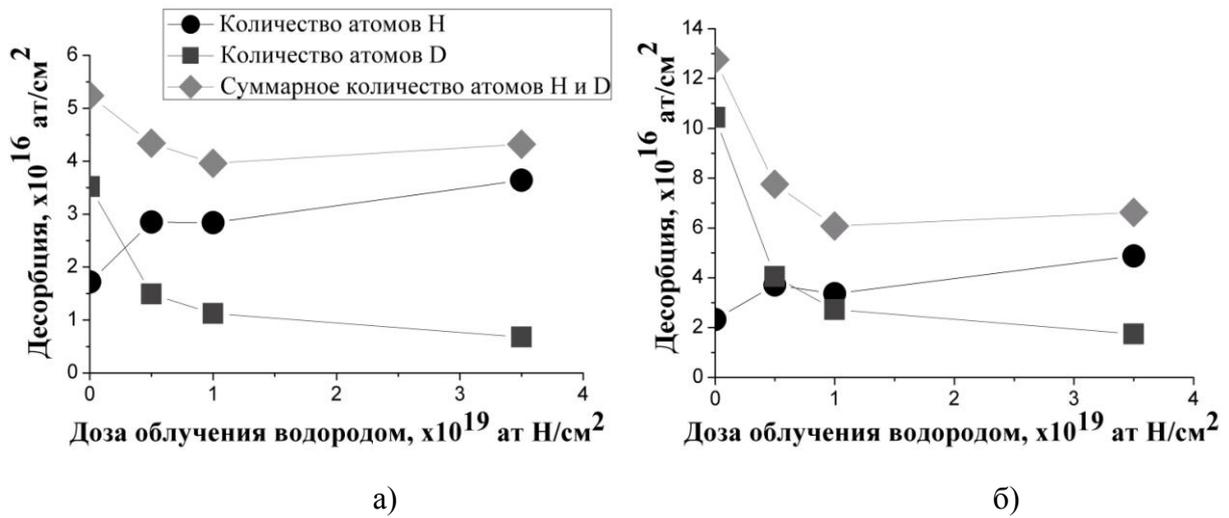


Рис. 1. Количество атомов водорода и дейтерия, а также суммарное количество изотопов водорода в графите в зависимости от дозы облучения ионами водорода. Имплантация дейтерия производилась облучением ионами дейтерия с энергией 100 эВ/ат (а) и 650 эВ/ат (б).

Видно, что при дозе облучения водородом  $0.5 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup> в обоих случаях осталось примерно 40% первоначального количества дейтерия, а при дозе  $1 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup> - только 30%. При этом наблюдалось увеличение количества захваченного водорода, и суммарное количество изотопов водорода при дозе  $1 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup> составляло приблизительно три четверти от первоначального для энергии 100 эВ/ат и половину - для энергии 650 эВ/ат. При увеличении дозы до  $3.5 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup> содержание дейтерия уменьшилось в обоих случаях уже до 20%, но за счет увеличения захвата водорода наблюдался небольшой рост суммарного количества изотопов водорода в образце.

Важно отметить, что, несмотря на разные количества дейтерия, захваченного после облучения ионами дейтерия с разной энергией, отношение удаленного количества дейтерия к первоначальному в обоих случаях одинаково. Это говорит о том, что механизм удаления дейтерия не связан ни с количеством захваченных ионов дейтерия, ни с характерной глубиной их торможения в графите.

Так как облучения ионами с энергией 100 эВ/ат и 650 эВ/ат являются характерными примерами «низкоэнергетического и высокоэнергетического облучения» [2], можно предположить, что и при промежуточных энергиях ионов дейтерия его удаление будет происходить аналогичным образом.

Для того, чтобы определить, будет ли происходить накопление изотопов водорода при многократном повторении последовательных облучений ионами дейтерия и водорода, были проведены эксперименты с двух-, трёх- и четырехкратным повторением облучения дейтерием с энергией 650 эВ/ат, дозой  $7 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup> и последующего облучения водородом с энергией 50 эВ/ат, дозой  $0,5 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup>. ТДС-анализ показал, что во всех этих случаях количества захваченного дейтерия и водорода практически совпадают. Это дает основание предполагать, что и при большем количестве циклов их содержание в образце останется тем же.

Полученные результаты можно суммировать следующим образом.

Облучение ионами водородной плазмы с энергией 50 эВ/ат при температуре 630К приводит к десорбции из графита, имплантированного с энергиями 100 и 650 эВ/ат.

Доля остающегося в графите дейтерия уменьшается с 40% до 20% при увеличении дозы облучения ионами водорода с  $0,5 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup> до  $3,5 \times 10^{19}$  ат/см<sup>2</sup>.

Количества остающихся в графите имплантированного дейтерия и захваченного из остаточного газа водорода не меняются при повторении циклов повторного облучения дейтерием и водородом.

Полученные результаты могут служить основой для разработки методики низкотемпературного удаления изотопов водорода из графита.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых, № 14.У30.17.2913-МК.

1. A. Airapetov, L. Begrambekov, S. Bremond, etc., J.Nucl.Mat. 418(2011) pp. 1042-1045
2. A. Airapetov, L. Begrambekov, C. Brosset, etc., J.Nucl.Mat. 390-391(2009) pp. 589-592
3. A. Airapetov, L. Begrambekov, Vergazov S., etc., Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2010, 4, 567-571

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЯЧЕЙКЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО  
РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ МИКРОРАЗРЯДОВ  
С ВРАЩАЮЩИМСЯ И НЕПОДВИЖНЫМ ДИЭЛЕКТРИКАМИ**

**INTERACTION IN THE CELL OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE IN AIR  
AT ATMOSPHERIC PRESSURE OF MICRODISCHARGES WITH ROTATING  
AND IMMOBILE DIELECTRICS**

В.В. Андреев<sup>1</sup>, Ю.П. Пичугин<sup>2</sup>  
V.V. Andreev<sup>1</sup>, Yu.P. Pichugin<sup>2</sup>

*\* Кафедра «Телекоммуникационные системы и технологии», ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», Московский пр., 15, Чебоксары, Россия, e-mail: andreev\_vsevolod@mail.ru;*

*# Кафедра электромеханики и технологии электротехнических производств, ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», Московский пр., 15, Чебоксары, Россия*

The dielectric barrier discharge (DBD) in cells with a rotating disc- dielectric and in cells, in which there are no moving elements, has been investigated. Influence of polarity of high- voltage electrodes on plasma and plasma-chemical processes has been studied for both types of DBD cells. Interaction of microdischarges with a dielectric is investigated for both types of DBD cells. Results are interesting in studies devoted to the development of new plasma and plasma-chemical technologies.

В настоящее время диэлектрический барьерный разряд (ДБР) широко применяется в самых разнообразных технологиях: синтез озона [1], направленное изменение физико-химических свойств поверхностных слоев материалов [2– 5], возможность использования приповерхностной плазмы для управления высокоскоростными потоками воздуха путём воздействия на характеристики пограничного слоя с помощью электрических разрядов [6], технологии синтеза наночастиц в низкотемпературной плазме [7], разработка сенсibilизированных красителем солнечных элементов в качестве сравнительно недорогих фотоэлектрических преобразователей [8, 9] и др. В этой связи важно исследовать механизм возникновения и развития микрозарядов в газоразрядном промежутке, а также механизм взаимодействия микрозарядов с диэлектриком в ДБР. В частности, диэлектрик в ячейке ДБР подвергается интенсивному разрушению вследствие воздействия электрического поля микрозарядов и потока заряженных частиц, возникающих в газовой среде. Кроме того, в некоторых случаях значительное разрушительное воздействие оказывают на диэлектрик продукты реакций, протекающих в плазмохимических реакторах на основе ДБР. Например, сильнейшим окислителем является озон, синтезируемый в ячейках ДБР при их использовании в

качестве озонаторов [1].

Требующими дальнейших исследований являются, в частности, следующие проблемы. Одинаково ли протекают плазменные и плазмохимические процессы в ячейках ДБР при отрицательной и положительной полярностях подаваемого на высоковольтные электроды напряжения? Различны ли механизмы возникновения и развития микрозарядов в ячейке ДБР при разных полярностях высоковольтного электрода? Какие воздействия испытывает диэлектрик со стороны электрического поля микрозарядов и потока заряженных частиц, генерируемых в газоразрядном промежутке, в различных газовых средах? Как влияет на скорость разрушения диэлектрика длительность импульса высоковольтного напряжения на электродах?

В предыдущих наших работах [10– 14] были предложены и исследованы ячейки ДБР с вращающимся диэлектриком- диском. Вследствие вращения диэлектрика в таких ячейках участки его поверхности, над которыми возникают микрозаряды, меняются со временем. В результате увеличивается срок службы диэлектрика. Следует отметить, если классические ячейки ДБР, в которых отсутствуют подвижные элементы, питаются от высоковольтного источника переменного напряжения, то отличительная особенность ячейки ДБР с вращающимся диэлектриком- диском состоит в том, что она питается от высоковольтного источника постоянного напряжения. Хотя при этом возникающие микрозаряды имеют импульсный характер с длительностью импульсов порядка десятков наносекунд. В этом случае одним из вопросов, нуждающимся в дальнейших исследованиях, является— одинаковы ли механизмы возникновения и развития микрозарядов при отрицательной и положительной полярностях постоянного напряжения на высоковольтных электродах? Совпадают ли при этом механизмы возникновения и развития микрозарядов с теми, которые имеют место в случае классической ячейки ДБР без подвижных элементов?

На рис. 1 представлен схематический ячейки ДБР с вращающимся диском- диэлектриком. Здесь с нижней стороны к диэлектрику 2 прикреплён металлический диск 3, имеющий несколько меньший диаметр. Диски установлены на валу 6 электродвигателя, который вращается с угловой скоростью  $\omega$ . Высоковольтный электрод 1 и скользящий по поверхности диэлектрика 2 электрод 4 подключены к высоковольтному источнику постоянного напряжения 5. Кроме того, был исследован также случай, когда металлический диск- электрод 3 находился по тем же потенциалом, что и скользящий электрод 4. Скользящий электрод 4 необходим для удаления с

поверхности диэлектрика электрических зарядов. В экспериментах в качестве высоковольтного электрода 1 применялись электроды игольчатой формы, как на рис. 1, так и пластинчатой формы. Были проведены исследования микроразрядов в газоразрядном промежутке в случаях, когда высоковольтный электрод пластинчатой формы был ориентирован в радиальном направлении над поверхностью диэлектрика, а также под углом к указанному направлению вокруг вертикальной оси. Были проведены экспериментальные исследования для случаев, когда высоковольтный электрод 1 находился под постоянным напряжением отрицательной и положительной полярностей.

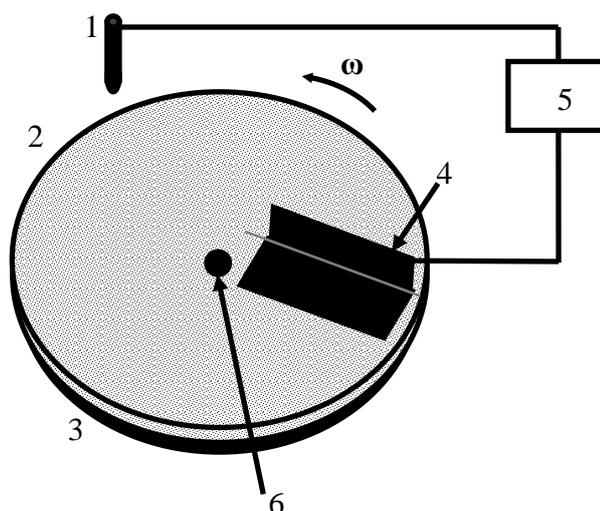


Рис. 1. Схематический вид ячейки ДБР с вращающимся диском- диэлектриком.

В частности, был исследован синтез озона в воздушном потоке при атмосферном давлении в ячейке ДБР с вращающимся диском- диэлектриком при отрицательном и положительном полярностях высоковольтного электрода. Результаты измерений показали, что при отрицательной полярности выход озона существенно выше по сравнению со случаем положительной полярности высоковольтного электрода. Так, в устройствах ДБР с вращающимся диском- диэлектриком, на которых были выполнены эксперименты в данном исследовании, это различие достигало 3– 4 раз. В то же время в экспериментах с ячейкой ДБР без подвижных частей эта разница составила только 1,4– 1,5 раза. Эти эксперименты были выполнены с ячейкой ДБР с плоским параллельными электродами, между которыми размещена диэлектрическая пластина.

В данном исследовании также получены и проанализированы в воздухе при атмосферном давлении вольт- амперные характеристики ячеек ДБР с вращающимся диском- диэлектриком и ячеек ДБР без подвижных элементов.

В работе, кроме того, выполнен теоретический анализ механизма возникновения и развития микрозарядов в воздухе при атмосферном давлении в ячейках ДБР с вращающимся диском- диэлектриком и в ячейках ДБР без подвижных элементов при положительной и отрицательной полярностях высоковольтного электрода. Проанализирован механизм воздействия электрических полей микрозарядов и потоков заряженных частиц, возникающих в газоразрядном промежутке, на диэлектрик. Следует отметить, что часть результатов экспериментальных исследований в ячейке ДБР без подвижных элементов, касающихся воздействия микрозарядов на нанесённые на поверхность текстолита плёнки термостойких кремнийорганических лаков с добавками порошков  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ , приведены в работах [15, 16].

Полученные экспериментальные и теоретические результаты важны в исследованиях, связанных с поиском путей повышения эффективности уже существующих и разработки новых плазменных и плазмохимических технологий для различных применений.

1. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко, Физическая химия озона, Москва: Изд-во МГУ, 1998.
2. В.П. Табаков, Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента, Москва: Машиностроение, 2008.
3. А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин, УФН. 175 (2005) 515.
4. А.Д. Погребняк, С.Б. Кислицын, Ф.Ф. Комаров, В.С. Русаков, С.Н. Братушка, Н.К. Елдыбаева, П. Жуковский, Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. №1 (2009) 96.
5. Н.К. Скрипникова, В.И. Отмахов, О.Г. Волокитин, Стекло и керамика. №1 (2010) 19.
6. В.М. Шибков, А.Ф. Александров, А.П. Ершов, И.Б. Тимофеев, В.А. Черников, Л.В. Шибкова, Физика плазмы. 31 (2005) 857- 864.
7. S. Ghosh, T. Liu, M. Bilici, J. Cole, I-M. Huang, D. Staack, D. Mariotti, R.M. Sankaran, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 314003.
8. L.Y. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S.F. Zhang, X.D. Yang, M. Yanagida, Energy Environ. Sci. 5 [2012] 6057.
9. Y. Teramoto, T. Shiono, R. Ono, T. Oda, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 036201.
10. В.В. Андреев, Л.А. Васильева, Г.А. Кравченко, Ю.П. Пичугин, В.Г. Филиппов, Нелинейный мир. 7 (2009) 811.
11. В.В. Андреев, Л.А. Васильева, А.Н. Матюнин, Ю.П. Пичугин, Прикладная физика. №1 (2011) 52.
12. В.В. Андреев, Ю.П. Пичугин, В.Г. Телегин, Г.Г. Телегин, Физика плазмы. 37 (2011) 1130.
13. В.В. Андреев, Ю.П. Пичугин, В.Г. Телегин, Г.Г. Телегин, Приборы и техника эксперимента. 56 (2013) 58.
14. В.В. Андреев, Ю.П. Пичугин, Физика плазмы. 40 (2014) 563.
15. В.В. Андреев, Прикладная физика. №6 (2014) 24.
16. В.В. Андреев, Л.А. Васильева, Прикладная физика. №4 (2016) 16.

## ОБРАЗОВАНИЕ СПЛОШНЫХ ГИДРИДОВ В ОБОЛОЧКЕ ТВЭЛ FORMATION OF MASSIVE HYDRIDES IN THE FUEL CLADDING

Ю.Н. Девятко<sup>1</sup>, В.В. Новиков<sup>2</sup>, О.В. Хомяков<sup>1</sup>  
Yu.N. Devyatko<sup>1</sup>, V.V. Novikov<sup>2</sup>, O.V. Khomyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе, 31, г. Москва, РФ,  
e-mail: [homaykov\\_o\\_v@mail.ru](mailto:homaykov_o_v@mail.ru);

<sup>2</sup>АО ВНИИНМ, ул. Рогова, 5а, г. Москва, РФ

Formation mechanism of massive hydrides in irradiated zirconium cladding is established. It is shown that the duration of formation process is defined by a period of time up to destruction of oxide film on the internal surface of fuel cladding. The time required for massive hydride to grow through the thickness of zirconium cladding is established.

Цирконий является основой для создания оболочек твэл, дистанционирующих решеток и направляющих каналов тепловыделяющих сборок реакторов на тепловых нейтронах, в первую очередь, благодаря низкому сечению захвата тепловых нейтронов (0.185 барн). Однако, эксплуатация тепловыделяющего элемента водоохлаждаемых реакторов протекает в коррозионно-активной среде – теплоносителе, который представляет собой водный раствор щелочей и кислот. Кроме того, под воздействием гамма – и нейтронного излучения в теплоносителе протекает радиолиз. Продукты этого процесса – всевозможные соединения кислорода и водорода ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $OH$ ,  $OH^-$ ,  $H$ ,  $HO_2$ ,  $HO_2^-$ ,  $O_2$ ), способные ускорять коррозию элементов конструкции активной зоны реактора с водяным теплоносителем.

В процессе окисления циркониевых сплавов выделяется водород ( $Zr+2H_2O=ZrO_2+2H_2$ ), относительно небольшая доля (~15-17%) которого [1] проникает в объём циркониевого сплава. При штатном режиме работы поступление водорода в объём циркониевого сплава происходит однородно по поверхности оболочки твэла, а доля накопленного оболочкой водорода не превышает 100 ppm за всю реакторную кампанию. Эта величина меньше предела его растворимости 256 ppm при эксплуатационной температуре 623 К.

Во внештатной ситуации, когда под оболочку тепловыделяющего элемента попадает теплоноситель или другое водородосодержащее соединение, оболочка твэла подвергается интенсивному окислению со стороны своей внутренней поверхности, сопровождаемое образованием сплошных (массивных) гидридов.

Водородосодержащее соединение может попасть под оболочку, например, в результате нарушения технических условий производства твэлов, либо в результате

разгерметизации оболочки из-за наличия в теплоносителе инородных предметов. 70% зарегистрированных случаев отказов связаны с разгерметизацией оболочек из-за их механического повреждения инородными предметами в теплоносителе. Сплошные гидриды имеют форму полусферы с основанием на внутренней поверхности оболочки. В отличие от пластинчатых гидридов их ориентация не зависит от текстуры или распределения растягивающих напряжений в оболочке. Наблюдаются сплошные гидриды в местах нарушения целостности оксидной пленки на внутренней поверхности оболочки твэла.

Цель настоящей работы – построить механизм и сформулировать критерий образования сплошных гидридов в циркониевой оболочке твэла.

При попадании теплоносителя под оболочку в свободном объеме твэла накапливается газообразный водород как в результате протекания реакций окисления топлива и оболочки, так и при радиолизе теплоносителя.

Внутренняя поверхность оболочки из циркониевого сплава покрыта оксидным слоем. Коэффициент диффузии водорода в оксидной пленке на поверхности циркониевых сплавов ( $10^{-16}$ – $10^{-14}$   $\text{см}^2/\text{с}$  [2,3]) мал (даже в пределах экспериментального разброса) по сравнению с коэффициентом диффузии водорода в циркониевом сплаве ( $\sim 10^{-6}$   $\text{см}^2/\text{с}$  [3]) при характерной температуре оболочки  $T=623$  К. Поэтому оксидная пленка представляет собой эффективный барьер для проникновения водорода.

Однако внутренняя поверхность циркониевой оболочки в процессе выгорания топлива подвергается облучению высокоэнергетическими ( $E \sim 100$  МэВ), тяжелыми ( $A \sim 100$ ) осколками делений, что приводит к её деградации и частичному распылению. Кроме того, химически активные продукты деления урана  $\text{Cs}$ ,  $\text{I}$  могут вступать в химическую реакцию с оксидом циркония, тем самым нарушая целостность пленки.

В случае разгерметизации твэла теплоноситель поступает под оболочку в виде пара. В газообразной среде с неконтролируемым содержанием кислорода в циркониевой оболочке развивается нодулярная (очаговая) коррозия [4]. Отметим, что загрязнение оболочки твэла фтором сопровождается изменением структуры оксидной пленки: она становится рыхлой и теряет свои защитные свойства.

Таким образом, существует целая совокупность процессов, в результате протекания которых, целостность оксидной пленки на внутренней поверхности оболочки может быть нарушена.

Предположим, что в оксидной пленке на внутренней поверхности оболочки из циркониевого сплава образовалась трещина или отверстие. Тогда поток молекул

водорода через это отверстие к металлу оболочки определяется их тепловой скоростью  $v_T$  и плотностью газообразного водорода  $n$  под оболочкой:

$$j = n v_T / 4$$

При соприкосновении газообразного водорода с поверхностью циркониевого сплава, не покрытого оксидной пленкой, протекает процесс адсорбции молекул водорода поверхностью. Из-за большого значения энергии адсорбции  $\varepsilon_0 = 3 \text{ эВ}$  [5], коэффициент адсорбции водорода к цирконию близок к единице:

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)} \sim 1, \quad P_0(T) = \frac{k_B T}{(4\lambda(T))^3} \exp\left(-\varepsilon_0 / k_B T\right) \ll 1$$

где  $\lambda(T)$  - длина волны де Бройля для молекул водорода, движущихся с тепловой скоростью  $v_T$ ,  $k_B$  - постоянная Больцмана. Следовательно, концентрация водорода на поверхности циркониевого сплава  $c_0 \sim 1$ .

Помимо водорода, с поверхностью циркониевого сплава, свободного от оксидной пленки, взаимодействуют пары воды, кислород и свободные радикалы – продукты радиолиза воды. Гидрирование свободной поверхности циркониевого сплава в пароводородной газовой смеси наиболее эффективно при выполнении условия:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{v_{T2}}{v_{T1}} \ll 1 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} \gg \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \frac{1}{3}$$

где  $v_{1,2}$ ,  $\bar{v}_{T1,2}$ ,  $P_{1,2}$ ,  $M_{1,2}$  - частоты соударения молекул водорода и молекул воды с единицей площади поверхности циркониевого сплава, тепловые скорости, парциальные давления и молярные массы газообразного водорода и паров воды, соответственно.

Если в газовой среде частоты соударения молекул  $H_2$  и  $O_2$  с единицей площади поверхности оболочки одинаковы, то на поверхности циркониевого сплава преимущественно адсорбируется водород, поскольку энергия адсорбции кислорода к  $\alpha$ -Zr (0.46 эВ [6]) на порядок меньше.

Время насыщения водородом свободной от оксида поверхности  $\tau$  равно отношению числа адсорбционных центров  $n_{ad} \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$  к количеству молекул, попавших в отверстие площадью  $S$  в единицу времени:  $\tau = n_{ad} / j S \ll 1 \text{ с}$ .

Молекулы водорода, адсорбированные поверхностью, проникают в объем циркониевого сплава посредством диффузии. Распределение концентрации вблизи поверхности описывается формулой, следующей из решения одномерного уравнения диффузии на полупрямой:

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(x / 2\sqrt{D_{Zr} t}\right).$$

Здесь  $x$  – расстояние от поверхности,  $D_{Zr} \approx 2.38 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$  – коэффициент диффузии водорода в циркониевом сплаве при температуре  $623 \text{ K}$  [3].

На глубине  $h$ , где локальная концентрация водорода превышает предел его растворимости в циркониевом сплаве ( $c_H = 0.0105$  при  $T=623 \text{ K}$ ), происходит фазовый переход, и образуется зародыш гидрида. Время формирования зародыша, определяемое из решения трансцендентного уравнения  $c(h,t)=c_H$ , составляет сотые доли секунды.

После образования сверхкритического зародыша новой фазы рост гидрида сквозь оболочку будет определяться коэффициентом диффузии водорода в  $\delta$ -гидриде циркония  $D_{ZrH_2} = 1.4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0.61/k_B T) \text{ см}^2/\text{с}$  [7]. Время прорастания гидрида через оболочку твэла равно характерному времени диффузии водорода через  $\delta$ -гидрид циркония на расстояние, равное толщине оболочки  $\Delta r = 0.065 \text{ см}$ :

$$\Delta r^2 = D_{ZrH_2}(T) \cdot \Delta t \sim 3 \text{ суток} \quad (1)$$

Таким образом, под облучением целостность оксидной пленки на внутренней поверхности циркониевой оболочки с течением времени нарушается. Места нарушения целостности оксидной пленки на внутренней поверхности оболочки твэла служат центрами зарождения крупных гидридов. В пароводородной среде зарождение крупного гидрида в месте нарушения целостности пленки возможно при отношении парциальных давлений  $P_{H_2} / P_{H_2O} \geq 1/3$ . Длительность образования зародыша крупного гидрида определяется коэффициентом диффузии водорода в циркониевом сплаве и составляет сотые доли секунды. Длительность роста гидрида на всю толщину оболочки твэла – коэффициентом диффузии водорода в  $\delta$ -гидриде циркония. При температуре  $623 \text{ K}$  время роста гидрида сквозь толщину оболочки  $\sim 3$  суток.

1. A. Couet, A.T. Motta, R.J. Comstock, JNM 451 (2014).
2. D. Khatamian, J. Alloys&Compounds, 253-254 (1997) 471.
3. A. Sawatsky, JNM 2(1) (1960) 62.
4. А.В. Никулина, Металловедение и термическая обработка металлов 8 (2003) 7.
5. M. Yamamoto, S. Naito, M. Mabuchi T. Hashito, J. Phys. Chem. 96 (1992) 3409.
6. M. Yamamoto, S. Naito, M. Mabuchi T. Hashito, J. Phys. Chem. 93 (1989) 5203.
7. G. Mayer, W. Renz, R.J. Barnes, J. Phys.: Condens. Matter. 6 (1994) 2935.

## ЭРОЗИЯ АІ МИШЕНИ В ПЛАЗМЕ МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА EROSION OF ALUMINUM TARGET IN MAGNETRON DISCHARGE PLASMA

Д.В. Сиделёв<sup>1</sup>, В.П. Кривобоков<sup>1</sup>, В.А. Грудинин<sup>1</sup>, С.В. Юдаков<sup>1</sup>, В.О. Оскирко<sup>2</sup>

D.V. Sidelev<sup>1</sup>, V.P. Krivobokov<sup>1</sup>, V.A. Grudinin<sup>1</sup>, S.V. Ydakov<sup>1</sup>, V.O. Oskirko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Физико-технический институт, Томский политехнический университет, пр. Ленина  
д. 30, Томск, Россия, e-mail: sidelevdv@tpu.ru*

<sup>2</sup>*Лаборатория прикладной электроники, Институт сильноточной электроники, пр.  
Академический 2/3, Томск, Россия*

This article reports on the results of the detailed study of erosion of Al target in magnetron discharge plasma. It was demonstrated that the combination of middle-frequency (MF) and high impulse power (HiPIMS) power supply results in the significant increase of deposition rates of Al films by changing of sputtering yield. The MF pulse assists HiPIMS discharge to transit in a high power mode.

Сильноточное импульсное магнетронное распыление (в зарубежной литературе – HiPIMS) [1,2] представляет собой эффективный инструмент для осаждения тонкоплёночных, выгодно отличающийся от классического распыления на постоянном токе (DC). Главная особенность технологии HiPIMS заключается в формировании импульсов большой плотности мощности (на 1-2 порядка выше, чем при DC распылении) высокой скважности с частотой следования (<10 кГц). Однако технология HiPIMS характеризуется снижением скорости осаждения покрытий (~30...70% [1]), что вызвано спектром факторов (влияние электрических параметров разряда и типа ионов, бомбардирующих мишень, на коэффициент распыления материала мишени, уменьшение потока распылённых атомов за счёт их ионизации и т.д. [2]), которые в настоящее время уже достаточно хорошо изучены. По этой причине, актуальным направлением исследований в области сильноточного магнетронного распыления является поиск методов повышения скоростей осаждения. В настоящей работе предложено использовать комбинацию последовательных импульсов среднечастотного и сильноточного источников питания как средство для повышения скорости осаждения Al покрытий. Выбор Al в качестве материала мишени обусловлен его высокой теплопроводностью (236 Вт/м·К), что немаловажно ввиду высокой тепловой нагрузки на катод, и большим спектром применений Al плёнок в современной промышленности.

Исследования проводились на ионно-плазменной установке (рис. 1), оборудованной ионным источником, магнетронной распылительной системы, системой

вращения образцов (скорость - 10 об/мин) и системой анализа оптического спектра плазмы (двухканальный спектрометр AvaSpec ULS-2048L2). Для проведения эксперимента был разработан макет комбинированного источника питания (DC+HiPIMS) на базе серийных источников питания APEL-M-5PDC и APEL-M-5HiPIMS. Система синхронизации обеспечивает последовательную подачу импульсов среднечастотного и сильноточного источников питания с фиксированной паузой (10...100 мкс) после сильноточного импульса. Форма импульсов напряжения и тока комбинированного источника питания показана на рис. 2.

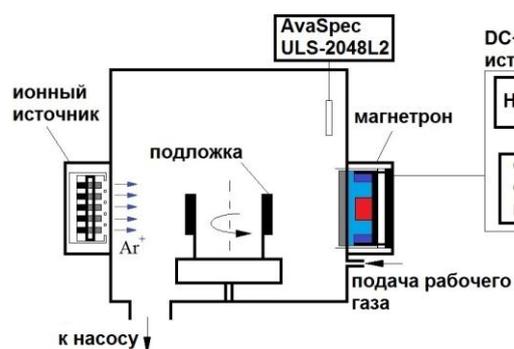


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

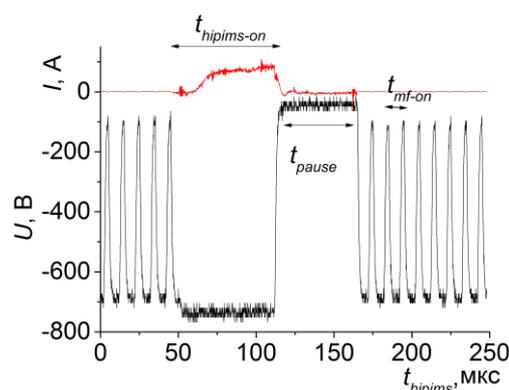


Рис. 2. Форма импульсов напряжения и тока комбинированного источника питания:  $t_{hipims-on}$  – импульс HiPIMS;  $t_{mf-on}$  – импульс среднечастотного источника питания;  $t_{pause}$  – фиксированная пауза

На рис. 3 показаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) магнетронного разряда, сформированного с помощью комбинированного источника питания (DC+HiPIMS) и сильноточного источника питания (HiPIMS). Показано, что подача импульса среднечастотного источника питания перед сильноточным импульсом приводит к снижению рабочего напряжения и повышению среднего тока разряда. В этом случае импульс сильноточного источника питания создаёт предварительную ионизацию диодного промежутка, что способствует более быстрому выходу работы магнетрона в высокомощный режим [3]. Эта тенденция хорошо прослеживается на виде ВАХ при увеличении скважности импульсов. Аналогичные результаты (рис. 4) были получены при изменении длительности импульса HiPIMS (частота следования импульсов – 1 кГц; усреднённая мощность HiPIMS – 2 кВт).

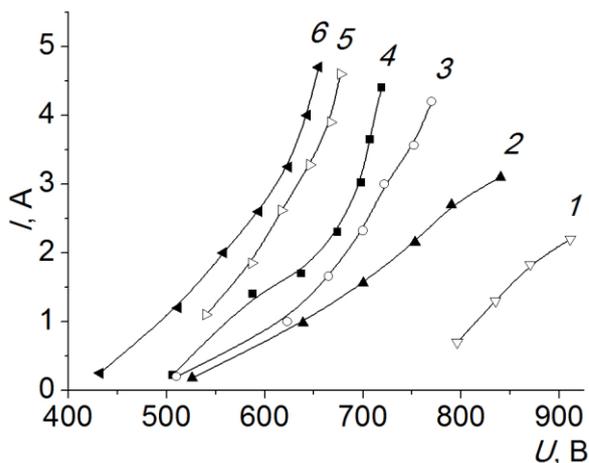


Рис. 3. ВАХ магнетронного разряда, формируемого с помощью сильноточных импульсов различной длительности: 1 – 30  $\mu\text{s}$  (HiPIMS); 2 – 30  $\mu\text{s}$  (MF+HiPIMS); 3 – 60  $\mu\text{s}$  (HiPIMS); 4 – 60  $\mu\text{s}$  (MF+HiPIMS); 5 – 90  $\mu\text{s}$  (HiPIMS); 6 – 90  $\mu\text{s}$  (MF+HiPIMS)

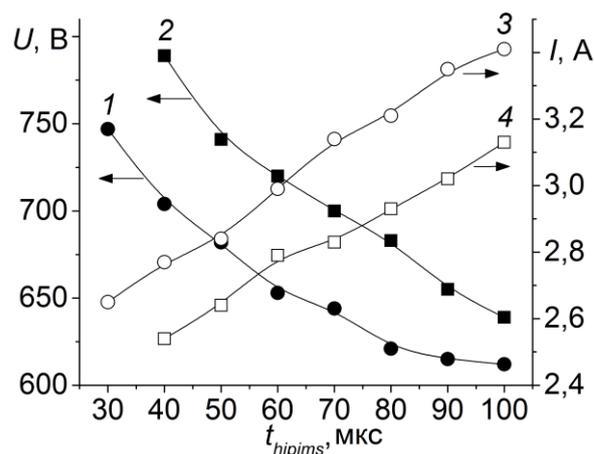


Рис. 4. Эволюция напряжения (1, 2) и тока (3, 4) разряда в случае стабилизации мощности (2 кВт) при вариации длительности импульса сильноточного источника питания: 1, 3 – MF (0,6 кВт) + HiPIMS (2 кВт); 2, 4 – HiPIMS (2 кВт)

На рис. 5 показана эволюция интегрального оптического сигнала нейтральных и ионных компонент плазмы магнетронного разряда при варьировании длительности импульса HiPIMS. Подача импульсов среднечастотного источника питания обуславливает повышение оптического сигнала всех компонент плазмы, наибольший рост сигнала зафиксирован для нейтральных атомов аргона.

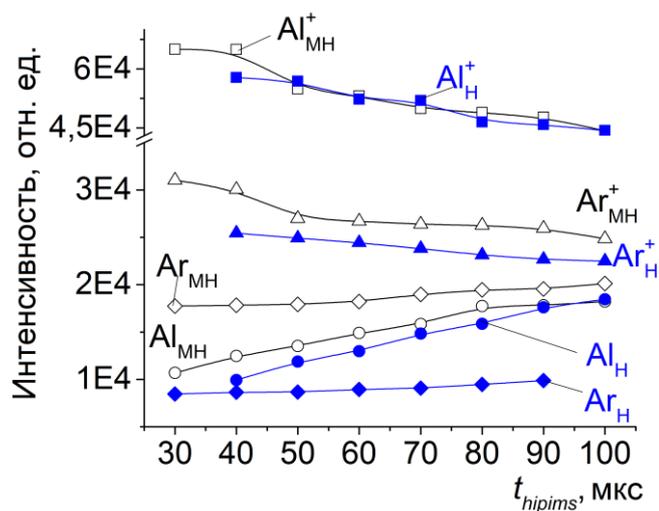


Рис. 5. Изменение интегральной интенсивности оптического сигнала компонент плазмы от длительности импульса сильноточного источника питания. При распылении с помощью MF+HiPIMS:  $\text{Al}_{\text{MH}}^+$ ,  $\text{Al}_{\text{MH}}$  – ионы и атомы алюминия;  $\text{Ar}_{\text{MH}}^+$ ,  $\text{Ar}_{\text{MH}}$  – ионы и атомы аргона. При распылении с помощью HiPIMS:  $\text{Al}_{\text{H}}^+$ ,  $\text{Al}_{\text{H}}$  – ионы и атомы алюминия;  $\text{Ar}_{\text{H}}^+$ ,  $\text{Ar}_{\text{H}}$  – ионы и атомы аргона

На рис. 6 показаны скорости осаждения плёнок Al при использовании различных источников питания. Наблюдается существенный рост скорости осаждения при подаче комбинированной подаче среднечастотных импульсов (средняя мощность 0,6 кВт).

Одной из причин повышения скорости осаждения следует считать зависимость коэффициента распыления Al от энергии налетающих ионов. На рис. 7 показана зависимость коэффициента распыления Al ионами Ar, определённая путём расчёта в программе SRIM-2008 [4]. Согласно проведённым расчётам, этот фактор приводит к 8...13% увеличению скорости осаждения Al покрытий. Помимо этого, относительный рост ионов Ar к числу ионов Al снижает интенсивность эффекта самораспыления, также оказывающего существенное влияние на скорость осаждения покрытий.

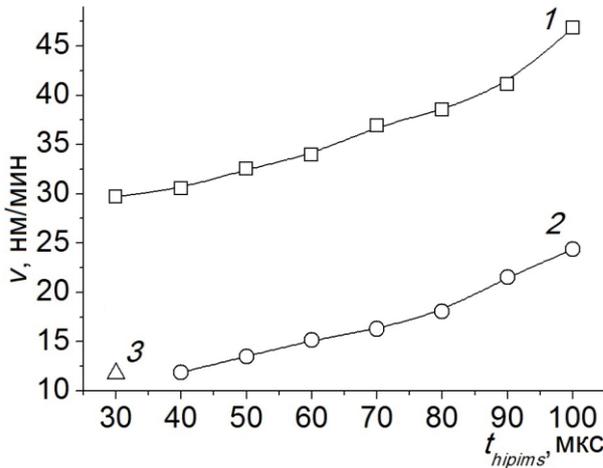


Рис. 6. Скорость осаждения плёнок Al на вращающуюся подложку: 1 – распыление с помощью MF+HiPIMS (MF – 0,6 кВт; HiPIMS – 2 кВт); 2 - распыление с помощью HiPIMS (2 кВт); 3 – распыление с помощью MF (0,6 кВт)

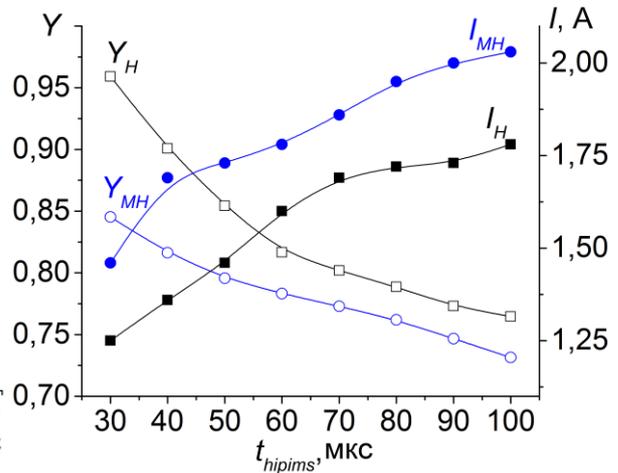


Рис. 7. Зависимость коэффициента распыления (Y) Al мишени и среднего тока разряда от длительности импульса сильноточного источника питания (1 кВт): Y<sub>MH</sub>, I<sub>MH</sub> – при распылении с помощью MF+HiPIMS; Y<sub>H</sub>, I<sub>H</sub> – при распылении с помощью HiPIMS

Таким образом, исследования по распылению Al мишени в плазме магнетронного разряда показали более высокую производительность процесса осаждения Al покрытий при комбинации импульсов среднечастотного и сильноточного источников питания. В этом случае наблюдается более быстрый переход МРС в высокоомощный режим, зафиксировано повышение среднего тока разряда и снижение рабочего напряжения разряда.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00026)*

- 1.K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 1661.
- 2.A. Anders, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 783.
- 3.P. Vasina, M. Mesko, J.C. Imbert et al., Plasma Sources Sci. Technol. 16 (2007) 501.
- 4.TRIM (the Transport of Ions in Matter) by J. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler. www.srim.org, 2016.

**МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ, ПРОЧНОСТНЫХ И КОРРОЗИОННЫХ  
СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ  
ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ**  
**MODIFICATION OF STRUCTURE, STRENGTH AND CORROSION PROPERTIES  
OF INSTRUMENTAL STEEL SURFACE LAYER UNDER THE IMPACT OF  
COMPRESSION PLASMA FLOWS**

Н.Н. Черенда<sup>1</sup>, А.А. Малашевич<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>1</sup>, В.М. Асташинский<sup>2</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2</sup>  
N.N. Cherenda<sup>1</sup>, A.A. Malashevich<sup>1</sup>, V.V. Uglov<sup>1</sup>, V.M. Astashynski<sup>2</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by;*

<sup>2</sup> *Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15, 220072, Минск, Беларусь*

Structure and phase composition as well as strength and corrosion properties of the instrumental steel surface layer alloyed with chromium atoms under the action of compression plasma flows were investigated in this work. The findings showed that change of the phase composition (formation of metastable  $\gamma$ -Fe phase) and structure dispersion led to microhardness increase and change of resistance to atmosphere corrosion.

Для модификации свойств поверхностного слоя материалов широко используется обработка пучками заряженных частиц, лазерное и плазменное воздействие. Такая обработка позволяет передавать поверхностному слою материала высокие значения энергии, диссипация которой приводит к формированию неравновесных структурно-фазовых состояний, недостижимых при традиционных методах обработки, и, соответственно, к существенному изменению свойств поверхностного слоя.

Особый интерес в этом отношении представляют компрессионные плазменные потоки (КПП), генерируемые квазистационарными плазменными ускорителями, с относительно большой длительностью импульса  $\sim 100$  мкс. Воздействие компрессионными плазменными потоками приводит к формированию расплава с большим временем существования, что позволяет их использовать в качестве эффективного инструмента поверхностного легирования материалов [1]. Этот способ легирования подразумевает предварительное нанесение на поверхность мишени покрытия легирующего элемента (или нескольких элементов) с последующим воздействием КПП на систему «покрытие-подложка» и может быть использован, например, для существенного улучшения механических и коррозионных свойств поверхностных слоев инструментальных сталей, которые широко используются в различных отраслях промышленности. Целью данной работы являлось исследование структурно-фазового состояния, прочностных и коррозионных свойств поверхностного

слоя стали У9, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков.

Объектом исследований являлась сталь У9 (Fe-97%, С-0,85-0,94%, Si-0,17-0,33%, Mn-0,17-0,33%, S-до 0,028%, Ni-до 0,25%, Cr-до 0,2%, Cu-0,25%) с ферритно-перлитной структурой. В работе были исследованы две группы образцов. Перед обработкой КПП на поверхность образцов первой группы наносилось покрытие Cr толщиной 2 мкм методом вакуумно-дугового осаждения (ток горения дуги 100 А, напряжение смещения 120 В, время нанесения 10 мин). Обработку образцов обеих групп осуществляли тремя импульсами с плотностью энергии, поглощенной поверхностью 9-19 Дж/см<sup>2</sup> за импульс (Q). Эксперименты проводили в режиме “остаточного газа”, при котором предварительно откачанную вакуумную камеру МПК заполняли рабочим газом – азотом до давления 400 Па. Для изучения стойкости к атмосферной коррозии образцы отжигались на воздухе в диапазоне температур 200-500 °С в течении 1-3 часов.

Микроструктура поперечных шлифов образцов изучалась с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Элементный состав поверхностного слоя исследовался с помощью энергодисперсионного микроанализатора Oxford Instruments, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Относительная погрешность определения концентрации элементов не превышала 10 %. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении CuK $\alpha$  в фокусировке параллельных пучков. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на микротвердомере MDV402 Wolpert Wilson Instruments при нагрузке 0,49 Н, время выдержки под нагрузкой 10 с.

Воздействие КПП на образцы системы Cr/У9 в использованном диапазоне режимов приводит к плавлению покрытия и поверхностного слоя стали, их жидкофазному перемешиванию под действием конвективного механизма массопереноса [1]. После окончания действия импульса плазмы идет быстрое охлаждение поверхностного слоя, приводящее к диспергированию его структуры (Рис. 1). Толщина легированного слоя достигает ~ 10 мкм (при Q=19 Дж/см<sup>2</sup>). Согласно данным микроанализа, увеличение плотности поглощенной энергии от 9 Дж/см<sup>2</sup> до 19 Дж/см<sup>2</sup> сопровождается уменьшением концентрации хрома в легированном слое от 6,5 до 3,2 вес. %.

Как видно из рисунка 2, легированный слой содержит  $\gamma$ -Fe фазу с текстурой (100). Эта фаза является основной при Q=9 Дж/см<sup>2</sup>. С увеличением плотности поглощенной

энергии интенсивность линий  $\gamma$ -Fe начинает уменьшаться, однако ее объемная доля в анализируемом слое является преобладающей над объемной долей  $\alpha$ -Fe фазы. При  $Q=19 \text{ Дж/см}^2$  в структуре легированного слоя начинают проявляться игольчатые образования, характерные для  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения, протекающего в условиях быстрого охлаждения (Рис. 1).

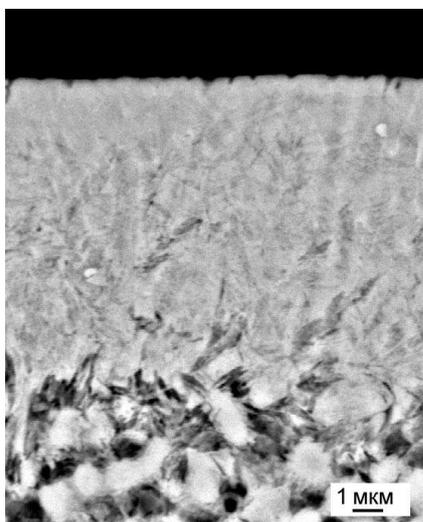


Рис. 1 Микроструктура поперечного шлифа образца системы Cr/U9, обработанного КПП с  $Q=19 \text{ Дж/см}^2$

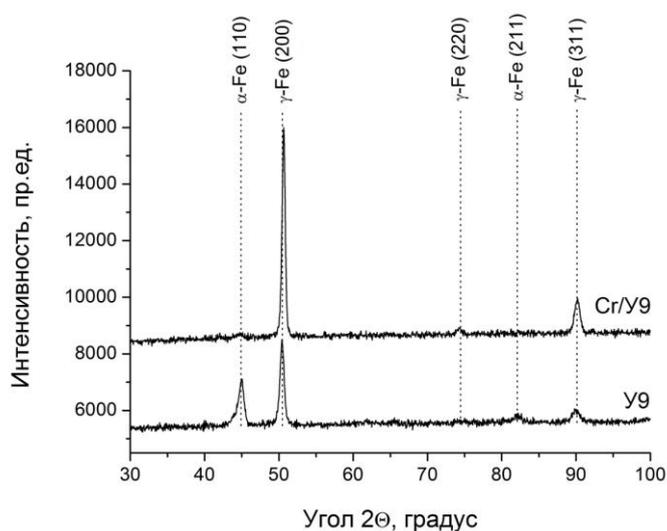


Рис. 2 Дифрактограммы образца стали У9 и образца системы Cr/U9 после обработки КПП с  $Q=9 \text{ Дж/см}^2$

Анализ фазового состава образцов стали У9, подвергнутых воздействию КПП, также показал присутствие  $\gamma$ -Fe фазы в анализируемом слое (Рис. 2). Однако, в отличие от фазового состава слоя, легированного хромом, ее концентрация меньше. Кроме того, увеличение плотности поглощенной энергии для случая непосредственного воздействия КПП на образцы стали не влияет на объемную долю  $\gamma$ -Fe.

Присутствие высокотемпературной  $\gamma$ -фазы при комнатной температуре может быть обусловлен ее стабилизацией различными примесями. Ранее проведенные исследования показали, что обработка компрессионными плазменными потоками, генерируемыми в атмосфере азота, сопровождается диффузией атомов азота в поверхностный слой преимущественно на этапе охлаждения [2]. Азот расширяет  $\gamma$ -область и относится к аустенит-стабилизирующим элементам, в то время, как хром является феррит-стабилизирующим элементом [3]. Однако, известно, что присутствие хрома обуславливает большую диффузионную длину атомов азота в аустените [4]. Этот эффект используется для азотирования аустенитных сталей [4]. Таким образом, присутствие хрома в поверхностном слое может приводить к увеличению скорости

диффузии атомов азота в аустените (на этапе охлаждения) и увеличению доли аустенита, стабилизированной атомами азота при комнатной температуре.

Изменение структуры поверхностного слоя стали приводит к модификации его свойств. В частности, непосредственное воздействие КПП приводит к увеличению микротвердости поверхностного слоя до ~ 8 ГПа, а легирование атомами хрома – до 6 ГПа (Рис. 3). Такое поведение коррелирует с объемным содержанием менее прочной  $\gamma$ -фазы. Микротвердость поверхностного слоя для обеих групп образцов не существенно зависит от режимов воздействия, позволяя предположить, что основной причиной упрочнения может являться диспергирование структуры в результате скоростной закалки из расплава.

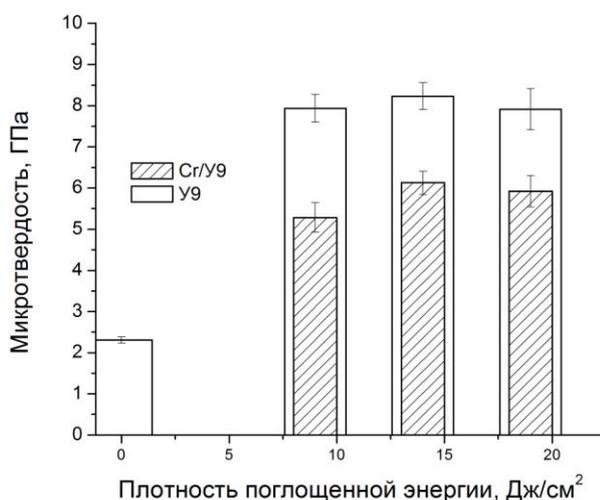


Рис. 3 Зависимость микротвердости образцов стали У9 и образцов системы Cr/Y9 от режимов воздействия.

Анализ фазового состава и поперечного сечения образцов системы Cr/Y9 после воздействия КПП и отжига на воздухе также показал, что присутствие атомов хрома влияет на коррозионную стойкость поверхностного слоя.

1. В.В.Углов, Н.Н.Черенда, В.М.Анищик, В.М.Асташинский, Н.Т.Квасов, Модификация материалов компрессионными плазменными потоками, Минск: БГУ, 2013.
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. А.П.Гуляев, Металловедение, Москва:Металлургия, 1986.
4. D.L.Williamson, O.Ozturk, R.Wei and P.J.Wilbur, Surface and Coatings Technology. 65 (1994) 15.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЧ МОЩНОСТИ В ИОННЫЙ ТОК В  
ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ИСТОЧНИКАХ ИОНОВ**

**THE CONVERSION EFFICIENCY OF THE RF POWER INTO THE ION CURRENT  
IN THE RADIO-FREQUENCY ION SOURCES**

В.К. Абгарян<sup>1</sup>, К.И. Круглов<sup>1</sup>  
V.K. Abgaryan<sup>1</sup>, K.I. Kruglov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *НИИ ПМЭ МАИ, Ленинградское шоссе, 5, а/я 43, Москва, Россия, e-mail:  
vka.mai@mail.ru*

The power balance in the radio-frequency ion source is made up by counting the inevitable power losses at the surfaces bordering the inductive discharge plasma and the cost of production and pre-acceleration of the working gas ions. The dependence of the specific radio-frequency power cost per unit of ion current emerging from the source on electron temperature and geometric parameters of the gas discharge chamber is determined.

Высокочастотные источники ионов генерируют потоки квазинейтральной плазмы, в которой ионы рабочего газа ускоряются до энергий в несколько кэВ. Плазма индуктивного разряда образуется и поддерживается в газоразрядной камере с помощью высокочастотного электромагнитного поля с частотой порядка МГц. Схема источника ионов с высокочастотным нагревом плазмы была предложена Х. Лёбом [1]. Ионные источники такого типа могут работать на атмосферных и агрессивных газах [2,3]. В последние десятилетия наметилось широкое космическое применение [4,5] ионных источников данной и подобных схем в качестве основного элемента космических электрических ракетных двигателей. Ускоренные электростатическим полем потоки плазмы с высокими скоростями истечения в несколько десятков км/с используются для производства тяги.

Типовая схема конструкции высокочастотного источника ионов изображена на Рис. 1. Основными узлами являются: керамическая газоразрядная камера (ГРК); индуктор, выполненный в виде медной трубчатой спирали с небольшим числом витков (8–10) и подключенный к ВЧ-генератору; ионно-оптическая система, состоящая из эмиссионного и ускоряющего электродов, перфорированных соосными отверстиями; газоввод, через который рабочий газ подается в ГРК; катод-нейтрализатор, испускающий электроны для компенсации положительного заряда выходящих из источника ионов при формировании квазинейтрального плазменного потока. Переменный ток с частотой порядка 1 МГц, генерируемый ВЧ-генератором, подается в индуктор и генерирует переменное магнитное поле соленоидального типа, которое, в свою очередь, генерирует вихревое электрическое поле, разогревающее электронный газ до температур электронов порядка нескольких эВ. Ионы вытягиваются через

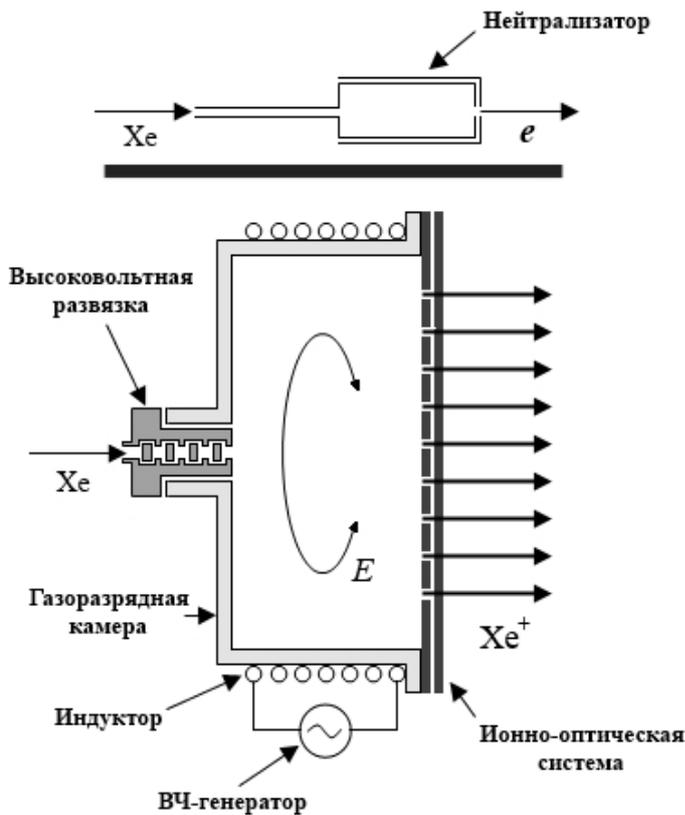


Рис. 1 Схема конструкции высокочастотного источника ионов

отверстия в ионно-оптической системе и ускоряются в электростатическом поле, приложенном между эмиссионным и ускоряющими электродами. Подробно физические процессы, протекающие в высокочастотных источниках ионов, описаны, например, в [6].

Характеристикой эффективности использования ВЧ мощности в ионных источниках и ионных двигателях является энергетическая цена ионного тока  $C_I$ ,

$$C_I = \frac{W_{ВЧ}}{I_0}, \quad (1)$$

где  $W_{ВЧ}$  – ВЧ мощность, подаваемая

ВЧ-генератором на индуктор,  $I_0$  – ионный ток из ионного источника или двигателя.

При проектировании космических двигателей важно получить предварительную оценку  $C_I$ . От её значения зависят технические характеристики требуемого ВЧ-генератора. Прежде всего, это производимая им ВЧ-мощность, которая, в свою очередь, определяет тип и массу требуемого ВЧ-генератора. Массовые характеристики элементов систем любого космического аппарата является важным параметром при подготовке любой космической миссии.

Значения  $C_I$  определяется несколькими параметрами и в существующих двигателях начинаются от 310 Вт/А для ВЧ ионного двигателя RIT-35LP [4] и возрастают до значений 700–800 Вт/А. При соблюдении на стадии проектирования всех необходимых процедур, направленных на уменьшение паразитных потерь ВЧ мощности, можно ограничить круг основных параметров, определяющих значение  $C_I$  двумя наиболее важными - это параметры геометрии газоразрядной камеры и электронная температура  $T_e$  в плазменном разряде.

Цена ионного тока  $C_I$  определялась из уравнения баланса мощности суммированием компонент мощности. Из закона сохранения энергии (мощности) значение вкладываемой в разряд ВЧ-мощности можно представить в следующем виде:

$$W_{\text{ВЧ}} = W_{I_0} + W_{\text{ГРК}} + W_{\text{ЭЭ}} + W_{\text{РАД}} + W_{\text{В}} \quad (2)$$

, где  $W_{I_0}$  – “полезная” часть ВЧ-мощности, затрачиваемая на образование ионов основного потока и их предварительное ускорение. Остальные слагаемые в правой части (2) характеризуют неизбежные потери мощности в конструкции высокочастотного источника ионов, а именно:

$W_{\text{ГРК}}$  – поток мощности на внутреннюю поверхность газоразрядной камеры, выносимый ионной и электронной компонентами плазмы, переходящий в тепло.

$W_{\text{ЭЭ}}$  – поток мощности на поверхность эмиссионного электрода, обращенную к плазме, и также выносимый ионами и электронами из плазмы;

$W_{\text{РАД}}$  – радиационные потери мощности на возбуждение атомов и ионов в плазме, не приводящие к последующей ионизации и снимаемые испусканием квантов света с последующим их поглощением поверхностями, граничащими с разрядом, либо покидающими двигатель через отверстия в ионно-оптической системе;

$W_{\text{В}}$  – совокупные паразитные потери на индукционные вихревые токи в проводящих элементах конструкции источника ионов.

Для данной схемы ионного источника потери мощности при выпадении компонент плазмы - ионов, электронов и фотонов - на поверхности конструкции, граничащие с плазмой разряда, существенно превалируют над полезной частью мощности, идущей на производство и предварительное ускорение ионного потока.

При прозрачности эмиссионного электрода  $\sigma_{\text{ЭЭ}} = 0.5$  - оптимальной и поэтому часто встречающейся в конструкциях различных высокочастотных источников ионов - для цены ионного тока получено следующее оценочное выражение:

$$C_I \cong (18.75T_e + 27.50)(1 + \bar{s}_{\text{ГРК}}), \text{ Вт/А} \quad (2)$$

где  $\bar{s}_{\text{ГРК}} = \frac{S_{\text{ГРК}}}{S_0}$  - относительная площадь поверхности ГРК,  $S_0$  - площадь выходного

сечения ионного потока. График зависимости  $C_I$  от  $T_e$ , изменяющейся в диапазоне от 2 до 7эВ, характерном для данного типа ионных источников, при различных  $\bar{s}_{\text{ГРК}}$  изображен на Рис.2. Для полусферической ГРК, достаточно распространенной среди высокочастотных источников ионов,  $\bar{s}_{\text{ГРК}} = 2$ . При  $T_e = 5$  эВ для полусферической ГРК (прямая – 3) цена иона равна 360 Вт/А, что находится в удовлетворительном согласии с измеренными значениями  $C_I$  для существующих ионных двигателей [4].

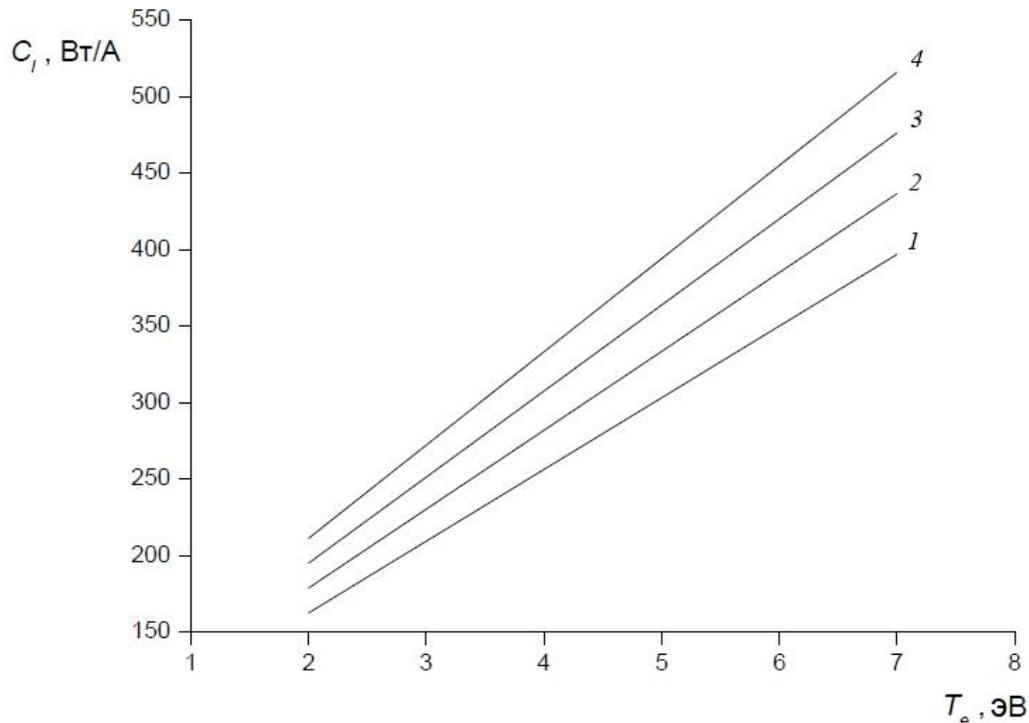


Рис. 2. Зависимость энергетической цены иона  $C_I$  от температуры электронов  $T_e$  при различных значениях относительной площади ГПК: 1.50 (1); 1.75 (2); 2.00 (3); 2.25 (4).

Полученное выражение для цены иона позволяет на стадии проектирования ионного двигателя сделать оценку ожидаемой цены иона в зависимости от температуры электронов и относительной площади газоразрядной камеры, не рассматривая детально процесс поглощения ВЧ-мощности плазмой высокочастотного индуктивного разряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 9.9055.2017/БЧ)

1. Loeb H., Radio frequency ion beam source, Pat. US5036252, Int. Cl. H01J 27/16, filed 1989.
2. Krempel-Hesse, J.M. Krumeich, H.W. Loeb, A. Scharmann, and H.W. Velten, "Non-Propulsive Application Of The RF-Ion Thruster For Material Processing With Reactive Gases", Proceedings of the 20-th International Electric Propulsion Conference, IEPC-1988-118, Garmish-Partenkirchen, West Germany, 1988, pp.665-673.
3. Абгарян В.К., Лёб Х.В., Обухов В.А., Шкарбан И.И. Высокочастотные источники ионов инертных и химически активных газов // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 8. С. 70.
4. Groh K.H. and Loeb H.W. State-of-the-Art of Radio-Frequency Ion Thrusters // Journal of Propulsion and Power. 1991. V. 7, № 4. P. 573.
5. R. Killinger, H. Bassner, H. Leiter, R. Kukies. RITA Ion Propulsion for Artemis // AIAA-2001-3490, 2001
6. H.W. Loeb, J. Freisinger, K.H. Groh. Feasibility Study of Large-Scale RF-Ion Thrusters // Proceed. 41<sup>st</sup> Intern. Astronaut. Congr. Dresden (Germany), October 6–12, 1990. P. IAF-90-231

**САМОФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Si И SiO<sub>2</sub> В ДВУХСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ ТРАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ**

**SELF-FORMATION OF NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF Si AND SiO<sub>2</sub> IN A TWO-STAGE ETCHING PROCESS IN PLASMA FLUORINE-CONTAINING GASES**

И.И. Амиров, А.С.Шумилов, М.О. Изюмов, Л.А. Мазалецкий  
I.I. Amirov, AS Shumilov, M.O. Izyumov, L.A. Mazaletsky

*Ярославский Филиал Физико-технологического института РАН, г.Ярославль, Россия,  
e-mail:ildamirov@yandex.ru*

The results of the investigation of self-formation of nanostructures on the Si and SiO<sub>2</sub> surfaces in a two-stage etching process in the plasma of a high-frequency low-pressure inductive discharge in C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/SF<sub>6</sub> are presented. It is shown that under certain conditions nanoscale fluorinated carbon structures are formed on the Si surface, and block pyromidal nanostructures appear on the SiO<sub>2</sub> surface in this cyclic process.

Наноструктурирование поверхности является эффективным способом усиления функциональных свойств материалов. Одним из наиболее привлекательных способов получения наноструктур является обработка образцов в плазме, в которой на поверхности происходит самоформирование наноструктур. Характерным примером такого самоформирования является образование на поверхности Si в циклическом двухстадийном процессе травления в плазме C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/SF<sub>6</sub> (Bosch-процесс) так называемого «черного кремния». Он используется при изготовлении солнечных элементов [1]. Возникновение игольчатых наноструктур обусловлено образованием на поверхности Si остатков травления фторуглеродной пленки (ФУП), которые являлись микромаской при травлении Si в плазме SF<sub>6</sub> [2, 3]. Однако кроме неупорядоченных игольчатых Si наноструктур на поверхности можно получить и другие более сложные наноструктуры. В данной работе представлены результаты исследования получения наносетчатых, фторуглеродных наноструктур (НСФУС) на поверхности Si в двухстадийном процессе травления в плазме в смеси C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> с Ar и последующем травлении в плазме SF<sub>6</sub> в зависимости от времени обработки на стадии процесса получения ФУП. Исследование формирования наноструктур на поверхности SiO<sub>2</sub> в циклическом двухстадийном процессе травления в плазме C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/SF<sub>6</sub> проводили в зависимости от его длительности.

Эксперименты проводили в реакторе плотной плазмы ВЧ индукционного разряда, конструкция которого приведена в [2]. В таком реакторе можно было независимо управлять плотностью ионного потока и энергией бомбардирующих ионов. Образцами

служили пластинки окисленного и не окисленного монокристаллического Si КДБ -1 (100) размером 10x10 мм, вырезанные из пластины Si диаметром 100 мм. Контроль морфологии поверхности пленок проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss). Химический состав образцов контролировали методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) с использованием приставки INCAx-act (Oxford Instruments) к установке Supra 40.

Первая стадия получения ФУП пленки на поверхности образцов осуществляли в плазме в смеси  $C_4F_8$  +70% Ar при повышенной энергии ионов (~200 эВ). Другие условия обработки были следующими:  $P=0,3$  Па,  $W=600$  Вт. При таких условиях происходило травление Si с образованием на поверхности фторуглеродной пленки (ФУП) толщиной 2-50 нм. Толщина и морфология ФУП определялась временем травления. Поверхность ФУП после 30 с обработки (рис. 1а) была зернистой, с нанометровыми включениями. Предположительно, они являлись узлами сетчатой

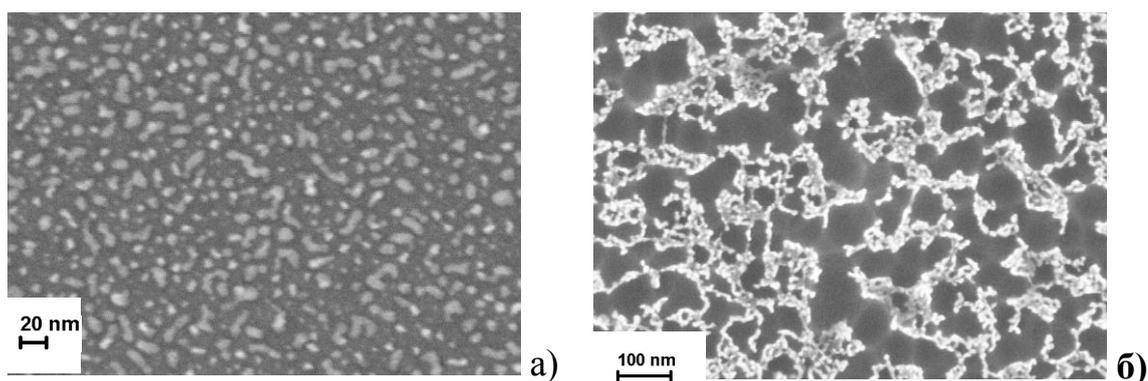


Рис.1. Вид поверхности Si после осаждения ФУП -а) и после травления в плазме  $SF_6$  - б).

фторуглеродной полимерной пленки. Микроанализ состава пленки показал, что относительное содержание C/F было большим (>5). Эти данные свидетельствуют, что при интенсивной ионной бомбардировке на поверхности Si образуется преимущественно углеродная фторированная пленка. После дальнейшей обработки такой пленки в плазме  $SF_6$  на поверхности образуется НСФУС с толщиной сетки ~10 нм и размером ячейки ~100 нм (рис. 1б). Кратковременная обработка поверхности ФУП в плазме  $SF_6$  приводила проявлению и, возможно, инициированию образования НСФУС. Относительное содержание C/F в ней после обработки в плазме  $SF_6$  уменьшалось до 2-3.

На поверхности  $\text{SiO}_2$  в циклическом процессе в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$  (Bosch-процесс) после ~25 минут травления образовывался сравнительно толстый нарушенный слой из пирамидальных наноструктур (рис. 2а). В таком процессе травление  $\text{SiO}_2$  происходило как на стадии пассивации (плазма  $\text{C}_4\text{F}_8$ , энергия ионов ~ 90 эВ, длительность стадии 5 с), так и на стадии травления (плазма  $\text{SF}_6$  длительность стадии 5 с). Высота пирамидальных наноструктур равнялась 80 нм. Скорость травления  $\text{SiO}_2$  равнялась 0.4 нм/с. Вид поверхности сверху показал, что пирамидальные структуры разделены на блоки с характерным размером 100 нм. Похожая блочная пирамидальная структура на поверхности  $\text{SiO}_2$  образуется при его травлении в течение приблизительно 10 минут. Размеры блоков в этом случае были больше.

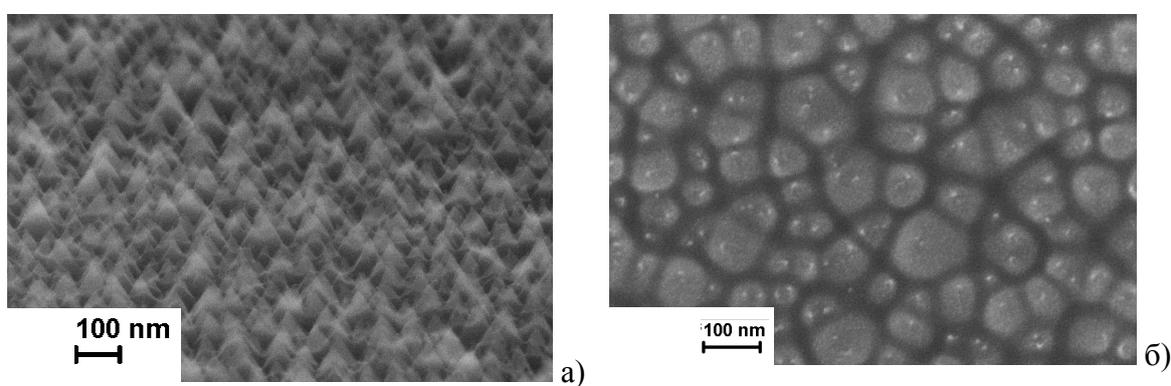


Рис. 2. Вид поверхности  $\text{SiO}_2$  после циклического травления в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$  под углом  $70^\circ$  -а) и сверху – б).

Таким образом, показано, что при определенных условиях при двухстадийном травлении Si в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$  на их поверхности происходит самоформирование наносетчатой, углеродной фторсодержащей наноструктуры. На поверхности  $\text{SiO}_2$  в циклическом режиме травления в плазме  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{SF}_6$  при интенсивной ионной обработке поверхности на стадии пассивации возникают устойчивые нанопирамидальные структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект №17-07-00657).

1. H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow1, P. Ortega, E.Calle, M. Garnn, R. Alcubilla. Nature Nanotechnology. 10 (2015) 624.
2. H.V. Jansen, M. J. de Boer, S. Unnikrishnan, M.C. Louwerse, M. C. Elwenspoek. J. Micromech. Microeng. 19 (2009) 033001.
3. И.И. Амиров, А.С. Шумилов. Химия высоких энергий. 42 (2008) 446.

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПЛАЗМЕННО-  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ**  
**THE PROPERTIES OF THERMAL CONTROL COATINGS PRODUCED  
BY PLASMA ELECTROLYTIC METHOD ON ALUMINUM ALLOY**

К.А. Аникин<sup>1</sup>, А.М.Борисов<sup>1</sup>, А.В.Желтухин<sup>1</sup>, А.А.Жуков<sup>1</sup>, Б.Л.Крит<sup>1</sup>, С.В.Савушкина<sup>2</sup>,  
И.Д. Федичкин<sup>1</sup>, А.В.Эпельфельд<sup>1</sup>  
К.А. Anikin<sup>1</sup>, А.М. Borisov<sup>1</sup>, А.В. Zheltukhin<sup>1</sup>, А.А. Zhukov<sup>1</sup>, В.Л. Krit<sup>1</sup>, S.V. Savushkina<sup>2</sup>,  
I.D. Fedichkin<sup>1</sup>, A.V. Apelfeld<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),  
125993, Москва, Россия, e-mail: [airgear12@mail.ru](mailto:airgear12@mail.ru)

<sup>2</sup>ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», 125438, Москва, Россия

The thermal control properties (solar absorbance  $A_s$  and emissivity  $\epsilon$ ) and specific electrical resistance of the coatings formed by plasma electrolytic method of microarc oxidation (MAO) were investigated. It was established that the requirements for the optical properties of MAO coatings and their specific electrical resistance are not inferior to those for the currently used ECOM thermal control coatings with a number of other advantages.

Терморегулирующие покрытия (ТРП) применяются для блоков бортовой аппаратуры и узлов космических аппаратов, на поверхность которых воздействует электромагнитное излучение Солнца, включающее дальнее и ближнее ультрафиолетовое излучение, а также потоки заряженных частиц. Примерами таких изделий являются бленды, тубусы и шторки телескопов, элементы оптико-электронных приборов, аппаратуры дистанционного зондирования Земли, солнечных коллекторов, систем пассивной термической защиты космических аппаратов и др. Для этих целей используют, в основном, специальные лакокрасочные терморегулирующие покрытия серии ЭКОМ производства ОАО «Композит» [1]. Однако эти покрытия имеют ряд недостатков, в частности, невысокую адгезию и значительное ухудшение функциональных свойств при длительной эксплуатации. В связи с этим актуальными являются поиски новых более радиационно-стойких ТРП. В последнее время появились публикации о применении плазменно-электролитического метода микродугового оксидирования (МДО) для получения терморегулирующих покрытий [2, 3]. МДО при относительно простой технологии позволяет формировать на сплавах Al, Ti, Mg, Zr и других вентильных металлов прочно сцепленные с металлом основы многофункциональные керамикоподобные покрытия со стабильными характеристиками.

Радиационное воздействие (как один из факторов космического пространства) на материалы, применяемые в конструкциях космических аппаратов, обусловлены способностью протонов, электронов и ионов с энергией выше  $10^5$ – $10^6$  эВ проникать в них, вызывая в объеме вещества ионизацию атомов, формирование локальных электрических

зарядов, образование дефектов, ядерные превращения и другие процессы. Основным фактором, приводящим к глубинным повреждениям материалов в космосе, являются ускоренные протоны. В работе [4] показано, что МДО-покрытия обладают высокой устойчивостью к воздействию ионов кислорода и радиационной стойкостью выше, чем ТРП покрытия, имеющие органическую природу.

Настоящая работа посвящена продолжению исследований актуальных для ТРП характеристик МДО-покрытий. Процесс МДО проводили в анодно-катодном режиме при суммарной плотности анодного и катодного токов около  $10 \text{ А/дм}^2$  на экспериментальном оборудовании МАИ [5]. Образцами служили прямоугольные пластинки  $20 \times 20$  мм толщиной 2 мм из алюминиевого сплава АМг3. Покрытия оптически белого цвета получали в силикатно-щелочном электролите, а для получения покрытий оптически черного цвета в такой электролит добавляли ванадат щелочного металла или аммония. Измерения коэффициента поглощения солнечного излучения  $A_s$  проводили на интегрирующем спектрофотометре ФМ-59М, а коэффициента теплового излучения  $\epsilon$  – на инфракрасном спектрофотометре ИКС-40. Толщину покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера ВТ-201.

Толщина МДО-покрытий составила 150 и 50 мкм соответственно для оптически белого и черного покрытий. На рис. 1 и 2 приведены спектры коэффициента отражения  $R$  покрытий в видимом и инфракрасном диапазонах. Установлено, что оптически белые МДО-покрытия имеют коэффициент поглощения солнечного излучения  $A_s = 0.28$  и коэффициент теплового излучения  $\epsilon = 0.93$ .

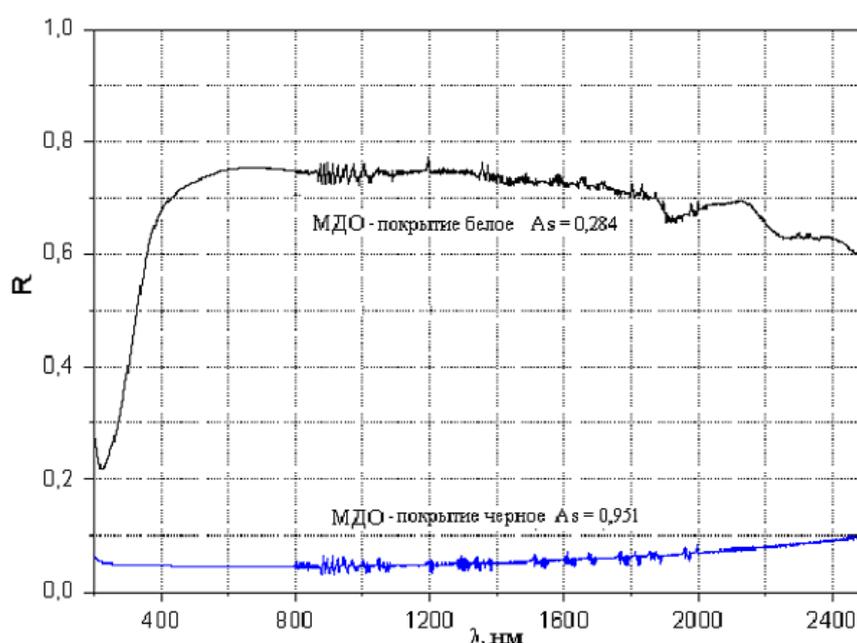


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения  $R$  покрытий в диапазоне длин волн  $\lambda = 200\text{--}2500$  нм

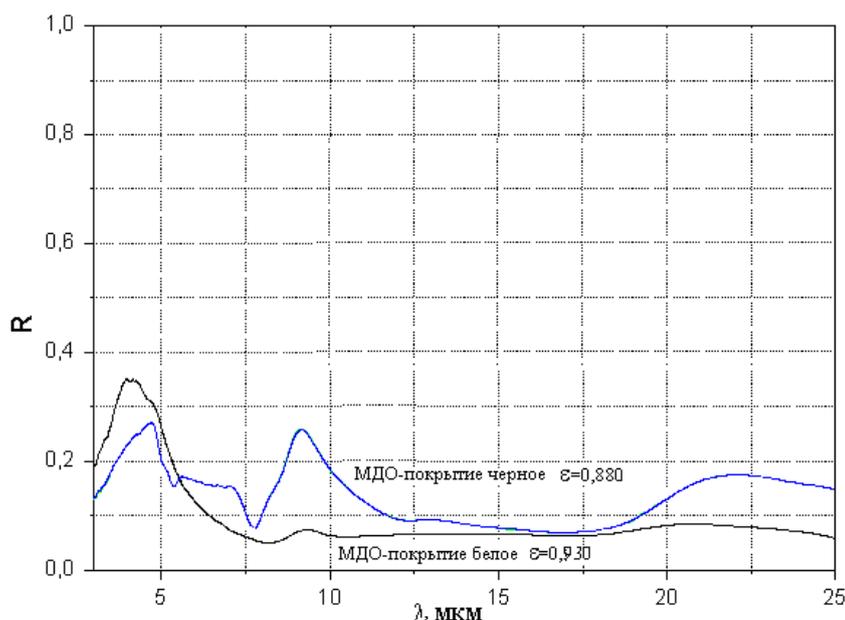


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения  $R$  покрытий в диапазоне длин волн  $\lambda = 3\text{--}25$  мкм

Оптически черные МДО-покрытия имеют коэффициент поглощения солнечного излучения  $A_s = 0.95$  и коэффициент теплового излучения  $\varepsilon = 0.88$ . Измеренные значения соответствуют требованиям, предъявляемым к ТРП [1].

Для оценки удельного электросопротивления с помощью гигаомметра Advatade измеряли сопротивление между металлической основой и проводящим углеродным скотчем площадью  $1\text{ см}^2$ , наклеенным на поверхность покрытий. Для сравнения брали покрытия белого (ЭКОМ-1) и черного (ЭКОМ-2) цветов. Удельные сопротивления МДО-покрытия белого цвета и ЭКОМ-1 были найдены приблизительно одинаковыми  $\sim 10^5$  Ом·м. Сопротивление МДО-покрытия черного цвета было в  $\sim 10^2$  раз меньше, чем у МДО-покрытия белого цвета. Таким образом, МДО-покрытия могут служить в качестве терморегулирующих с подходящими не только оптическими, но и электрическими характеристиками.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант № МК 524.2017.8).

1. <http://www.kompozit-mv.ru/>
2. Борисов А.М., Кирикова К.Е., Суминов И.В. Светотехнические свойства керамикоподобных покрытий на алюминиевых сплавах//Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 18–25.
3. Qixing Xia, Jiankang Wang, Guanjie Liu, HanWei, Dongqi Li, Zhongping Yao, Zhaohua Jiang. Effects of electric parameters on structure and thermal control property of PEO ceramic coatings on Ti alloys//Surface & Coatings Technology. 2016. V.307. P.1284–1290.
4. Борисов А.М., Жилияков Л.А., Кирикова К.Е., Новиков Л.С., Черник В.Н. Моделирование воздействия факторов космического пространства на керамические слои на алюминиевых сплавах // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 5. С. 27–30.
5. Эпельфельд А.В. Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин, В.А. Суминов И.В., Францкевич В.П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3 т. Т. I: Микродуговое оксидирование. – М.; СПб.: Реноме, 2017. – 648 с.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРУЕМОГО ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА  
ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА И НАНОСИМЫХ ПОКРЫТИЙ**  
**DETERMINATION OF THE PARAMETERS FOR THE FORMABLE PLASMA FLOW  
OF A VACUUM ARC AND DISTRIBUTION COATINGS**

В.Н.Арустамов, Х.Б. Ашуров, И. Х. Худайкулов  
V.N.Arustamov, K.B.Ashurov, I.Kh.Khudaykulov

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз.им. У.А.Арифова  
Ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; sciencev17@gmail.com

The work is devoted to the study of the spatial distribution of eroded flow components from an arc discharge cathode in a vacuum.

**Введение**

Исследование эродированного потока с катода дугового разряда в вакууме применялись электродные устройства из которого эродированный поток материала катода выбрасывается в определенном телесном угле. Состав и пространственное распределение компонент эродированного потока зависят от формы дугового разряда. Пространственное распределение эродированного потока изучалось методом осаждения материала эродированного потока на контрольные пластины, расположенные по дуге с радиусом 15-23 см, центр которой совпадал с центром рабочей поверхности катода. Скорость испарения материала катод  $\bar{\gamma}$  и его удельная эрозия  $w$  рассчитывались по формулам соответственно  $\gamma = \frac{\Delta m}{t} w = \frac{\Delta m}{It}$  где  $\Delta m$  - масса эродированного материала катода;  $\bar{J}$  -средний ток разряда;  $t$ - время экспозиции. Изучение пространственного распределения ионной составляющей эродированного потока дугового разряда проводилось на основе измерений электрическими зондами. Плотность эродированного потока можно определить из следующего соотношении:  $\Gamma = \frac{\Delta m}{S \Delta t m_a}$ , где  $S$  - площадь осажденного материала на подложке;  $\Delta t$ - время осаждения пленки;  $m_a$  - масса атома;  $\Delta m$  - масса осажденного материала на контрольной подложке.

**Пространственное распределение ионно-плазменного потока генерируемого вакуумно-дуговым источником.**

Распределение плотности ионно-плазменного потока, генерируемом вакуумно-дуговым источником, в зависимости от угла  $\alpha$  относительно оси катода представлена на рис 1. Как следует из рисунка, приведенная зависимость симметрична и имеет колоколообразную форму. С увеличением угла плотность эродированного потока

уменьшается и при  $\alpha = 25 \pm 1^\circ$  составляет 50% от максимального значения. Относительное распределение плотности эродированного потока определяется выражением:  $n_{\text{отн}} \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{\Delta m}{\Delta m_0}$ , где  $\Gamma_0$  - плотность эродированного потока по оси катода;  $\Delta m$  - масса осажденного материала на подложке, расположенной на оси катода. Пространственное распределение плотности эродированного потока в относительных единицах при различных расстояниях от катода приведено на рис.1. Полученная зависимость имеет характерный падающий вид и не соответствует закону косинуса. С увеличением расстояния от плоскости катода возрастает полуширина кривых распределения. Результаты получены для расстояния 220 мм от плоскости катода и тока разряда 150А. Пространственное распределение плотности эродированного потока не отличается от закона косинуса и возрастает для меди, то есть материала с меньшей температурой плавления, характеризующихся высокой концентрацией частиц в потоке, что и усиливает отклонение частиц от оси эродированного потока за счет столкновений. Столкновение частиц в потоке плазмы происходит при условии если длина свободного пробега частицы  $\lambda$  меньше, чем характерное расстояние  $L$ , например, расстояние от плоскости катода до подложки, то есть  $\lambda < L$ . Длина свободного пробега частиц определяется выражением  $\lambda = \frac{1}{n_a \sigma}$ , где  $n_a$  - концентрация частиц, а  $\sigma$  - газокинетическое сечение столкновений ( $\sigma = 10-16 \text{ см}^2$ ). Скорость испарения материала катода в дуговом разряде при токе разряда  $J_g = 300 \text{ А}$  составляет  $\frac{\Delta m}{\Delta t} = 2 * 10^{-2} \text{ г/с}$ . Поток испаренных атомов в плазменном потоке может быть представлен в виде  $G \approx n_a v_a m_a$  отсюда  $N_a \approx \frac{Q}{m_a v_a}$ .

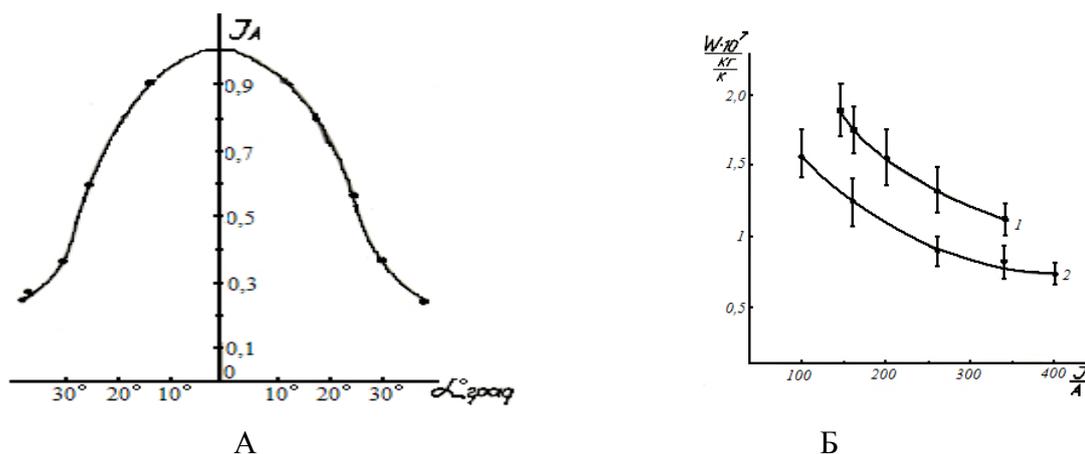


Рис 1 А- пространственное распределение плотности эродированного потока стали на расстоянии от плоскости катода  $R = 19 \text{ см}$  при токе дугового разряда 120 А. Б- зависимость удельной эрозии материала катода дугового разряда от тока разряда для различных материалов; Си- кривая 1 сталь кривая 2.

С учетом скорости атомов  $v_a = 5 \times 10^4 - 10^5 \text{ см/с}$  и ее массы  $m_a \approx 10^{-22} \text{ г}$  получим  $n_a \approx 2 \times 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^3$ . Отсюда следует, что длина свободного пробега составляет

$\lambda \cong 1-5$  см. и на расстояниях больших  $\lambda$  от плоскости катода частицы испытывают столкновения во время полета. Зависимость удельной эрозии материала катода дугового разряда от тока разряда для различных материалов представлена на рис.1Б.

### Пространственное распределение ионной компоненты эродированного потока

Наличие ионной составляющей, в плазменном потоке дугового разряда в вакууме обеспечивает широкие возможности его технологического применения. Исследование ионной компоненты эродированного потока разработанного вакуумного дугового источника плазмы разряда проводилось с помощью электрического вольфрамового зонда диаметром 0,6 мм, длиной 5мм. Зонд устанавливался на тех же расстояниях от плоскости катода, что и контрольные подложки при исследовании эродированного потока (8-28 см), что позволило провести сравнительный анализ пространственного распределения эродированного потока и его ионной компоненты. Зонд устанавливался в плоскостях, перпендикулярных оси эродированного потока и катода. Измерение распределения ионной составляющей эродированного потока проводилось в режиме насыщения ионного тока. В качестве опорного электрода в электрической схеме измерения использовался катод дугового разряда. Потенциал, подаваемый на электрические зонды, менялся в пределах 0 -100В. Регистрация ионного тока в эродированном потоке проводилась миллиамперметром. Вклад вторичных электронов, ввиду малого значения коэффициента ионно-электронной эмиссии в области энергии 100 - 200 эВ, незначителен и поэтому не учитывался. Зависимость плотности ионного тока на расстояния 15,0-23,см от плоскости катода для стали представлена на рис.2.



Рис.2 А- пространственное распределение плотности ионного тока в эродированном потоке стали на расстояниях 1 -15см, 2-19см 3- 23см от плоскости катода, ток разряда 150А; Б- зависимость плотности ионного тока в эродированном потоке стали от расстояния до плоскости катода вдоль его оси, ток разряда 150 А.

Согласно полученным результатам, 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. В сравнении с относительной плотность эродированного потока имеет большую полуширину

что по-видимому связано с амбиполярной диффузией заряженных частиц от оси катода. Полученные значения плотности ионного тока позволяют оценить степень ионизации  $f$  эродированного потока материала вакуумного дугового источника плазмы. 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, то степень ионизации определяется выражением  $f = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} = \frac{j_i S t m_a}{g_i \Delta m}$ , степень ионизации в предположении однозарядности ионов, при токе разряда 100А составляет 15% ,при увеличении тока до 150А возрастает до 30%. Высокая степень ионизации эродированного потока создает условия для управления структурой осаждаемого покрытия путем выбора оптимальной энергии конденсирующихся заряженных частиц скорости осаждения материала определяющих свободную энергию скопления новой фазы.

### Качественный состав капельной фракции эродированного потока

Формирования рабочих параметров вакуумного дугового источника осуществлялось при генерации плазменных потоков углеродистой стали и легкоплавкой меди. О одной стороны определились параметры эродированного потока с другой характеристики осаждаемых покрытий плазмы. На рис.3.приведено распределение по размерам различных типов капель, осажденных из эродированного потока дугового разряда в вакууме на расстоянии 230 мм от катода разряда  $I_g = 230A$ . Капли по форме близкой к тороидальной,

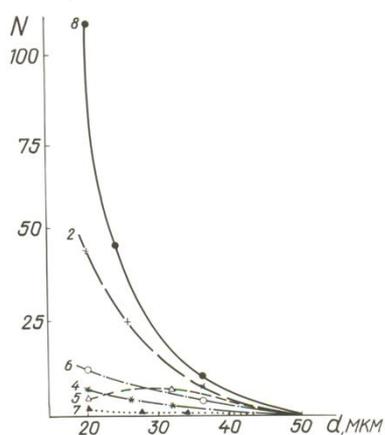


Рис.3.

отличаются незавершенность формы капли представлены кривыми 1-5,плоские однородные с бесформенными полостями- кривые 6-7 а капли сферические—кривая -8. Из приведенной зависимости следует, что число осажденных капель больших размеров уменьшается. С увеличением расстояния от катода число капель на контрольных пластинах, за исключением сферических капель (тип – 8). Число сферических капель на расстоянии сферических капель на расстоянии, большем 180 мм,

возрастает. Это указывает на то, что капли, покидающие дуговой промежуток, в процессе полета происходит изменение формы до оптимальной. Изначальная нестационарность процесса образования капли вызывает изменение ее формы под действием сил поверхностного натяжения. С течением времени, ввиду уменьшения температуры капли, происходит затухание процессов трансформации, ее формы.

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ТОКА КАТОДА НА ПЕРЕМЕЩЕНИЕ  
КАТОДНЫХ ПЯТЕН ВАКУУМНОЙ ДУГИ**  
**THE INFLUENCE OF THE MAGNETIC FIELD OF CATHODE CURRENT ON THE  
MOVEMENT OF CATHODE SPOT VACUUM ARC**

Н.Арустамов, Х.Б. Ашуров, И. Х. Худайкулов  
V.N.Arustamov, K.B.Ashurov, I.Kh.Khudaykulov

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, АН РУз.им. У.А.Арифова  
ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; sciencev17@gmail.com

Work is sanctified to the study of influence of magnetic-field of current of cathode in totality with the gradient of potential in a cathode on forming of direction of primary formation of new cathode spots (moving) on the surface of cathode, that will extend, both idea about processes in cathode plasma of a vacuum arc and will assist forming of effective methods of management their moving.

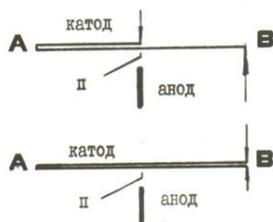
**Введение**

Среда для горения вакуумного дугового разряда генерируется в катодных плазменных привязках–катодных пятнах (КП), время жизни которых составляет  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  с. Процесс отмирания и образование новых микропятен на поверхности катода, носит случайный характер, формирует хаотическое перемещение КП на поверхности «холодного» катода со скоростью  $v \approx 10^4$  см/с. В формировании новых КП непосредственно на краю исходного решающую роль играет повышенная концентрация плазмы на краю КП, следовательно большая плотность ионного тока на катод. Работа посвящена изучению влияния градиента потенциала, магнитного поля тока в катоде, на формирование направленного перемещения катодных пятен под их воздействием. Что позволит сформировать эффективные методы управления перемещением КП на рабочей поверхности для успешного применения ионно-плазменного воздействия вакуумного дугового разряда на поверхность металлического изделия – катода.

**Методика эксперимента**

Исследование перемещения катодных пятен дугового разряда в вакууме проводилось в режиме импульсного разряда длительностью 2 мс, ток разряда варьировался в пределах 0,4 - 1,0 кА. Исследование перемещения катодных пятен дугового разряда в вакууме проводилось в режиме импульсного разряда длительностью 2 мс, ток разряда варьировался в пределах 0,4 - 1,0 кА. Исследование проводилось на медных и молибденовых катодах. В качестве катода использовалась фольга указанных материалов толщиной 0,04 - 0,2 мм и массивные плоские электроды сечением 10 x 10

мм<sup>2</sup> (Mo) и 3,5x40 мм<sup>2</sup> (Cu). Межэлектродное расстояние составляло 10 мм. Давление остаточной среды составляло 10<sup>-2</sup> Па. Изучение влияния магнитного поля, градиента потенциала тока катода на характер перемещения КП осуществлялось в электродной системе, схема электродной системы представлена на Рис.1 с бифилярным катодом и стержневым анодом установленным в центральной части



катода (место инициирования разряда) при различной схеме его подключения к источнику питания импульсного вакуумного дугового разряда. Что позволяет изучать перемещение КП в условиях существенного уменьшения действий магнитного поля тока в катоде и наоборот –

Рис.1 усиленного его действия, в суперпозиции

а) магнитное поле тока катода существенно меньше, чем в нормальных условиях, б) отсутствуют действия как электрического так и магнитного полей тока катода, в) минимального воздействия магнитного поля тока катода - нормальная суперпозиция действия электрического и магнитного поля - минимуму действия магнитного поля на участке катода от места инициирования разряда- усиленное магнитное поле. Конструкция бифилярного катода позволяет свести к минимуму действие магнитного поля на КП при протекании тока в противоположных направлениях от места инициирования разряда и, при совпадении направления токов катода воздействию на КП усиленного магнитного поля. поле.

### Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, что относительное превышение длины следа  $\frac{\Delta L}{L}$  составляет  $0,32 \pm 0,07$ .  $\Delta L$ . в области действия электрического поля катода и минимального действия магнитного поля тока катода направлении - (А) существуют более благоприятные условия для образования новых КП по отношению к противоположному направлению - (В). Изучение перемещения катодных пятен в электродной системе по схеме б показало, что в условиях минимизации действия магнитного поля тока катода - направление (А) и нормальной суперпозиции электрического и магнитного полей тока катода - направление (В) длина следа КП несколько больше, чем в направлении (А). Относительное превышение длины следа в этом направлении составляет  $0,09 \pm 0,018$ .  $\Delta L$ . Таким образом, развитие КП в направлении действия нормальной суперпозиции электрического и магнитного полей тока катода имеет некоторое преимущество по сравнению с областью, в

которой основное действие оказывает только электрическое поле тока катода, а магнитное поле минимально. Сравнение результатов, полученных в экспериментах с электродной системой по схеме В, длина пробега катодных пятен в направлении (В) превышает длину пробега пятен в обратном направлении (А). С ростом тока разряда сохраняется преимущественное развитие катодных пятен в направлении (В), причем длина следа несколько возрастает. Следовательно, преимущественное образование КП практически не зависит от расположения токосъемных проводников у катода, а значит и их магнитного поля. Изучение перемещения КП в условиях усиленного действия магнитного поля тока катода - направление (В) и минимального его действия -направление (А) показало что длина следа КП в направлении (В) несколько превышает длину следа в противоположном направлении (А) (область минимального действия магнитного поля). С ростом тока разряда от 400 А до 1,0 кА е возрастает, как общая длина следа, так и величина превышения длины следа в направлении В. Относительное превышение длины следа в области усиленного действия магнитного поля (В) составляло  $0,16 \pm 0,03$ . Полученные результаты указывают, что магнитное поле тока катода играет определенную роль в формировании преимущественного перемещения катодных пятен по направлению к токосъему. Однако, решающее влияние на этот процесс оказывает электрическое поле тока катода.

### **Влияния градиента потенциала в катоде на перемещение катодных пятен**

Исследование влияния градиента потенциала в катоде на перемещение катодных пятен проводилось в условиях асимметричного расположения точки съема тока с катода относительно места инициирования разряда. Точка съема тока с катода располагалась на торце катода, а инициирование разряда осуществлялось в его центральной части на одной оси с анодом. При этом вокруг пятна в катоде формируется асимметричное электрическое поле с максимумом напряженности у передней (со стороны точки съема тока) кромки пятна. На рис.2 представлена зависимость длины пробега КП  $L_p$  по направлению к точке съема тока с катода от величины тока разряда. Как следует из рис.2, с возрастает. Причем существенное влияние на длину пробега катодных пятен оказывает толщина катода. При толщине молибденового катода 10мм, длина пробега катодных пятен  $L$ , с ростом тока разряда от 400А до 1000А возрастает от ~ 4,0 см до ~ 7см, а при толщине катода 0,2 от ~ 7,0 см до ~11 см. Аналогичная зависимость имеет место для медного катода.

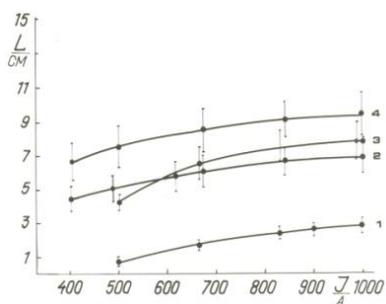


Рис.2

Однако на молибденовом катоде длина пробега КП существенно больше (на 4-5 см). Полученные результаты показывают, что на катоде различных материалов (Си, Мо) при асимметричном электрическом поле в катоде длина пробега катодных пятен  $L$  в направлении токосъема возрастает с ростом тока разряда и уменьшением толщины электрода.

Приведенные закономерности указывают, что с увеличением тока разряда, удельного сопротивления и уменьшения площади поперечного сечения катода длина следа катодных пятен, значение  $\Delta L$  (превышение длины пробега пятен в направлении токосъема) возрастает. Электрическое поле в теле катода при протекании тока разряда определяется соотношением  $\frac{I_g \rho}{S} = E_m$  где  $J_g$ - сила тока разряда, А ;  $\beta$  - удельное сопротивление материала катода, (ом•см);  $S$  - площадь поперечного сечения катода. Что позволяет сделать вывод, о влиянии градиента потенциала катода на формирование направленного перемещения КП. Таким образом под действием электрического поля в катоде наблюдается устойчивый эффект формирования преимущественного перемещения КП в направлении к точке съема тока с катода.

### Выводы

Преимущественное перемещение КП по направлению к точке съема тока с катода при асимметричном распределении тока в электроде относительно катодных пятен обусловлено действием электрического и магнитного полей тока в катоде. Решающее влияние на этот процесс оказывает электрическое поле катода. Основой направленного перемещения катодных пятен является превышение электрического поля (а следовательно и плотность тока) на передней кромке микропятна обеспечивающее лучшие условия существования и образования новых активных центров в направлении к точке съема тока с катода. 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.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙТЕРИДА БЕРИЛЛИЯ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

## INVESTIGATION OF BERYLLIUM DEUTERIDE BY ELECTRON SPECTROSCOPY

В.П. Афанасьев<sup>1</sup>, А.С. Грязев<sup>1</sup>, П.С. Капля<sup>2</sup>, М. Кёппен<sup>3</sup>, О.Ю. Ридзель<sup>1</sup>,  
Н.Ю. Субботин<sup>1</sup>, П. Хансен<sup>4</sup>  
V.P. Afanas'ev<sup>1</sup>, A.S. Gryazev<sup>1</sup>, P.S. Kaplya<sup>2</sup>, M. Köppen<sup>3</sup>, O.Yu. Ridzel<sup>1</sup>, N.Yu. Subbotin<sup>1</sup>,  
P. Hansen<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Национальный Исследовательский Университет «МЭИ», 111250 Москва, Россия, e-mail: v.af@mail.ru;*

<sup>2</sup> *Москва, Россия, e-mail: Pavel@Kaplya.com;*

<sup>3</sup> *Berlin, Germany, e-mail: martin\_koeppen@gmx.de;*

<sup>4</sup> *Forschungszentrum Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung - Plasmaphysik, 52425 Jülich, Germany, e-mail: p.hansen@fz-juelich.de*

Deuterium concentration after implanting D ions into a beryllium sample is measured by elastic peak electron spectroscopy. Reflected electron energy loss spectra are measured for clean beryllium and after implantation of deuterium ions at 3 keV with fluences of  $5.5 \cdot 10^{21}$  and  $20.1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ . The determined atomic ratio of D to Be is 0.18 for the sample irradiated with a D-fluence of  $5.5 \cdot 10^{21}$  and 0.26 for the sample irradiated with a D-fluence of  $20.1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$ .

Одной из наиболее сложных инженерных проблем, возникающих при создании термоядерных реакторов, является задача определения материала, обращенного к плазме. В качестве такового в ИТЭР выбран бериллий. Возникает задача изучения поведения изотопов водорода в бериллии, исследование проблем удержания и рециклинга. Измерение процентного содержания дейтерия в бериллии в настоящей работе будет основано на спектроскопии пиков упруго отраженных электронов. Данная методика является электронным аналогом методики обратного резерфордовского рассеяния [1, 2]. Энергетический спектр электронов, упруго отраженных от мишени, с хорошей точностью можно описать функцией Гаусса:

$$G(\Delta, \psi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\Sigma} \exp \left[ -\frac{(\Delta - \Delta_k(\psi))^2}{2\sigma_\Sigma^2} \right], \quad (1)$$

где  $\Delta = E_0 - E$  – потеря энергии,  $E_0$  – начальная энергия электронов,  $E$  – энергия электронов,  $\Delta_k(\psi)$  – энергетическое смещение пика,  $\psi$  – угол рассеяния,  $\sigma_\Sigma$  – полуширина на полувисоте сигнала упруго рассеянных электронов. Таким образом, спектр упруго рассеянных электронов от одного типа атомов характеризуется тремя основными параметрами [3].

1. Смещение пика  $\Delta_k(\psi)$  относительно начальной энергии  $E_0$  в область меньших, чем  $E_0$  энергий. Величина смещения хорошо соответствует формуле, следующей из законов сохранения энергии и импульса:

$$\Delta_k(\psi) = E_0 - k(\psi)E_0 = \frac{2m}{M}(1 - \cos\psi)E_0, \quad (2)$$

где  $m$  – масса электрона,  $M$  – масса атома мишени,  $k(\psi)$  – кинематический фактор.

2. Уширение пика упруго отраженных электронов  $\sigma_\Sigma = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_A^2 + \sigma_E^2}$ : а) связано с тепловым движением ядер мишени, от которых отражаются электроны –  $\sigma_T$ , б) вызываемое аппаратной функцией энергоанализатора –  $\sigma_A$ , в) вызываемое энергетическим разбросом зондирующего пучка –  $\sigma_E$ . Величины  $\sigma_A$  и  $\sigma_E$  являются характеристиками аналитического прибора, с помощью которого снимается спектр.

3. Интенсивность сигнала, или площадь под пиком упруго рассеянных электронов, отражённых от слоя, определяется функцией отражения:

$$R_0(\Delta, \mu, \mu_0, \varphi - \varphi_0) = R_{0D}(\Delta, \mu, \mu_0, \varphi - \varphi_0) + R_{0Be}(\Delta, \mu, \mu_0, \varphi - \varphi_0). \quad (3)$$

Функция  $R$  определяет поток электронов, упруго отраженных от ядер дейтерия и бериллия. Для расчета  $R$  воспользуемся малоугловой теорией, представленной в работах [4, 5]. Для оценки можно воспользоваться приближением, в котором игнорируется искривление траекторий в восходящем и нисходящем потоках:

$$R_0(\Delta, \mu, \mu_0, \varphi - \varphi_0) = \lambda \frac{\mu\mu_0}{\mu + \mu_0} \frac{1}{1 - \lambda} \left[ \frac{l_{el}}{l_{elD}} x_{elD}(\mu, \mu_0, \varphi - \varphi_0) G_D(\Delta, \psi) + \frac{l_{el}}{l_{elBe}} x_{elBe}(\mu, \mu_0, \varphi - \varphi_0) G_{Be}(\Delta, \psi) \right], \quad (4)$$

где  $\mu_0, \mu$  модули косинусов углов влета и вылета, отсчитанных от нормали к

поверхности,  $\lambda = \frac{l_{in}}{l_{el} + l_{in}}$  – альбеда однократного рассеяния электрона,  $l_{el} = \frac{l_{elBe}l_{elD}}{l_{elBe} + l_{elD}}$  –

средняя длина свободного пробега между двумя последовательными упругими

рассеяниями,  $l_{in} = \frac{l_{inBe}l_{inD}}{l_{inBe} + l_{inD}}$  – средняя длина свободного пробега между двумя

последовательными неупругими рассеяниями.

Более точный расчет выполняется с использованием теории представленной в работе [6]. Формула (4) определяет только упруго отраженные электроны, но для определения площади под пиком электронов, отраженных от дейтерия, необходимо

вычесть фон неупруго рассеянных электронов. Процедура вычитания фона, в общем случае, потребует использования метода парциальных интенсивностей [8, 9], представляющего функцию отражения в виде суммы

$$R(\Delta, \mu, \mu_0, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} R_k(\mu, \mu_0, \varphi) x_{in}^k(\Delta), \quad (5)$$

где  $R_k(\mu, \mu_0, \varphi)$  определяет вклад в функцию отражения электронов, которые испытали  $k$ -кратное неупругое рассеяние,  $x_{in}^k(\Delta)$  определяет спектр потери энергии  $\Delta$ , фиксируемый после  $k$  последовательных актов неупругого рассеяния. В рассматриваемой ситуации, благодаря наличию спектра характеристических потерь энергии (ХПЭ) чистого бериллия, измеренного при тех же условиях для образца, который в последствии подвергся имплантации дейтерия, процедура вычитания фона не потребовала дополнительных расчетов.

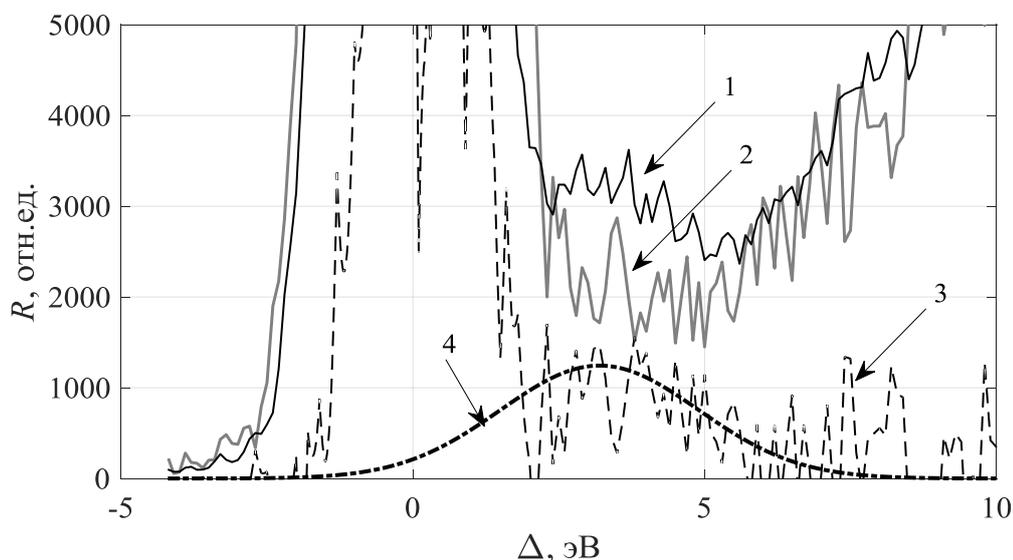


Рис. 1. Спектры характеристических потерь энергии электронов, отраженных от бериллия, имплантированного дейтерием дозой  $20,1 \cdot 10^{21} \text{ D/m}^2$  (1) и образца из чистого бериллия (2).

Разность спектров (3) позволяет определить пик упруго отраженных от дейтерия электронов (4).

Для экспериментальных исследований использовались образцы бериллия от MaTecK с содержанием 99,8 % Be. Чистка поверхности ионами  $\text{Ar}^+$  (5 кэВ) в вакууме с последующим отжигом при температуре 900 К позволила получить образцы, РФЭС анализ которых не зафиксировал наличия пика кислорода. Ионы дейтерия имплантировались в чистый образец Be с ускоряющим напряжением 3 кВ и флюенсом  $5,5 \cdot 10^{21}$  и  $20,1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$ , используя источник ионов Prevac IS 40E1. Спектры ХПЭ отраженных электронов, включающие пики упруго отраженных электронов,

измерялись полусферическим энергоанализатором HSA R4000 фирмы Scienta-Omicron. ХПЭ спектры измерялись в двух геометриях и различных энергиях зондирующего пучка (1500 эВ, 3000 эВ и 5000 эВ).

Результаты измерений при энергии зондирующего пучка 5000 эВ представлены на рис. 1.

Из результатов, представленных на рис. 1, следует, что отношение концентраций  $n_D/n_{Be}$  в приповерхностном слое размером порядка  $l_{in} \sim 8,5$  нм для энергии зондирующего пучка  $E_0 = 5000$  эВ, составляет  $0,18 \pm 0,05$  при дозе  $5,5 \cdot 10^{21}$  D/м<sup>2</sup> и  $0,26 \pm 0,06$  при дозе  $20,1 \cdot 10^{21}$  D/м<sup>2</sup>.

Экспериментальные данные по ХПЭ спектрам, измеренным при энергиях зондирующего пучка 1500 и 3000 эВ, открывают, на первый взгляд, возможность энергетического сканирования или определения среднего содержания дейтерия в слоях толщиной:  $l_{in} \sim 2,8$  нм (1500 эВ) и  $l_{in} \sim 5,2$  нм (3000 эВ). При указанных энергиях зондирующего пучка максимум пика электронов, упруго отраженных от бериллия будет составлять величины 1,0 и 1,9 эВ. В данной ситуации разность ХПЭ спектров чистого и имплантированного дейтерием бериллия не позволит зафиксировать особенность, соответствующую пику электронов, упруго отраженных от бериллия.

#### **Благодарности.**

Работа была выполнена в рамках государственного задания № 3.1414.2017.

1. M. Vos, M.R. Went, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.: Sect. B. 266 (2008) 998.
2. M. Vos, Ultramicroscopy. 92 (2002) 143.
3. В.П. Афанасьев, М.В. Афанасьев, А.А. Лисов, А.В. Лубенченко // Журнал техн. физики. 79, вып. 11 (2009) 106.
4. I.A. Kostanovskiy, V.P. Afanas'ev, D. Naujoks, M. Mayer, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 202 (2015) 22.
5. В.П. Афанасьев, П.С. Капля, Е.Д. Лисицына, Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. №3 (2016) 66.
6. V.P. Afanas'ev, D.S. Efremenko, P.S. Kaplya, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 210 (2016) 16.
7. V.P. Afanas'ev, P.S. Kaplya, J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotr. Neutron Tech. 9 (2015) 715.

**РАСПЫЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ НАНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗЛИЧНЫМ  
СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА ПРИ АНАЛИЗЕ ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИЕЙ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

**SPUTTERING OF PROTECTIVE NANO-LAYER COATINGS WITH DIFFERENT  
CONCENTRATION CARBON AT ANALYSIS OF GLOW DISCHARGE OPTICAL-  
EMISSION SPECTROSCOPY**

Батраков А.А., Зилова О.С., Качалин Г.В., Бурмистров А.А., Лепехов А.П.,  
Андрянова Ю.Н.

Batrakov A.A., Zilova O.S., Kachalin G.V., Burmistrov A.A., Lepekhov A.P.,  
Andriyanova Y.N.

*ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250,  
Красноказарменная улица, дом 14, г. Москва, Россия, e-mail: [BatrakovAA@mpei.ru](mailto:BatrakovAA@mpei.ru)*

The influence of the regime parameters (operating pressure and applied power) on the nature of the spraying of coatings with different carbon contents was investigated. The shape and roughness of the bottom of the crater formed during layer analysis of the coating on a glow discharge spectrometer were determined.

Широкое распространение защитных нанослойных покрытий в самых различных областях промышленности обуславливает необходимость развития методов контроля их характеристик, в том числе состава и равномерности нанесения. Метод атомно-эмиссионной (или оптико-эмиссионной) спектроскопии тлеющего разряда является перспективным с точки зрения промышленного контроля покрытий, поскольку отличается относительной простотой и высокой скоростью измерения, для него характерна высокая чувствительность ко всем элементам, точность анализа, способность определять одновременно состав и профиль по глубине даже для многослойных образцов (количественное профилирование элементов), возможность детектировать легкие элементы (такие как азот, кислород, водород).

Разрешение по глубине при анализе состава методом спектроскопии тлеющего разряда будет зависеть от исследуемого материала и от того, как протекает процесс распыления, и может существенно изменяться в зависимости от режимов и требуемой глубины анализа. В связи с чем, для нанослойных покрытий и тонких пленок требуется оптимизация режимов измерения. Выбор условий распыления во многом определяет достигаемое разрешение метода спектроскопии тлеющего разряда по глубине. Для отдельных видов материалов (нержавеющей и электротехнической сталей [1], стекла [2]) и покрытий (на основе Cu, Zn, Si, P, Ni, Ti) [3-6] существуют литературные данные по форме дна «кратера» при различных режимах работы спектрометров тлеющего разряда и общие рекомендации по выбору значений режимных параметров. Частично

проблемы количественного послойного анализа покрытий на основе нитридов, карбидов и карбонитридов металлов затронуты в [7].

В рамках настоящей работы проводилось исследование влияния режимных параметров (рабочего давления и прикладываемой мощности) на характер распыления покрытий с различным содержанием углерода. При этом определялись форма и шероховатость дна «кратера», формируемого в процессе «прожига» при послойном анализе покрытия на спектрометре тлеющего разряда.

Рассматривалось несколько типов покрытия: нанослойные покрытия различной толщины (от 1 до 20 мкм) на основе TiC, TiCN, CrC, TiCrC и WC. Толщина и структура покрытий определялись на поперечных шлифах методом электронной микроскопии. Шлифы изготавливались с использованием комплекса оборудования для пробоподготовки Buehler GmbH. Исследование структуры покрытий проводилось на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira 3 LMU (Tescan). Экспериментальные исследования покрытий методом спектроскопии тлеющего разряда проводились на спектрометре GD-Profilier 2 (Horiba Jobin Yvon) в режиме послойного анализа при различных условиях распыления (рабочее давление варьировалось от 400 до 850 Па, прикладываемая мощность – от 20 до 85 Вт) с оценкой происходящего изменения интенсивности сигналов от различных элементов, а также при различной длительности измерения. Последующее определение формы и морфологии дна «кратера», а также скорости распыления проводилось с использованием профилометра Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

Как показали результаты исследований, при анализе покрытий, имеющих малую толщину (в пределах 1 мкм) и высокую шероховатость, варьирование условий распыления в широких пределах (давление  $P$  изменялось от 400 до 800 Па, мощность  $W$  – от 20 до 80 Вт) не приводит к значительному изменению шероховатости и существенным различиям в форме «кратера» (рис. 1). При более длительном распылении (при анализе покрытий с большей толщиной) форма дна кратера будет существенно зависеть от режима распыления. При малой мощности и большом давлении получается вогнутая форма дна «кратера», при больших мощностях - выпуклая (рис. 2). Шероховатость дна кратера также будет зависеть от условий распыления - увеличение шероховатости по сравнению исходным уровнем может составлять от 1,5 раз (при мощности 20 Вт) до 8 раз (при 85 Вт). Уменьшение мощности приводит к увеличению длительности измерения и уменьшению интенсивности сигналов от элементов. Уменьшение давления на длительность

«прожига» влияет в меньшей степени, но также приводит к увеличению длительности измерения и уменьшению интенсивности сигналов от элементов. В целом скорость распыления рассмотренных материалов увеличивалась прямо пропорционально увеличению значения параметров рабочего давления и прикладываемой мощности.

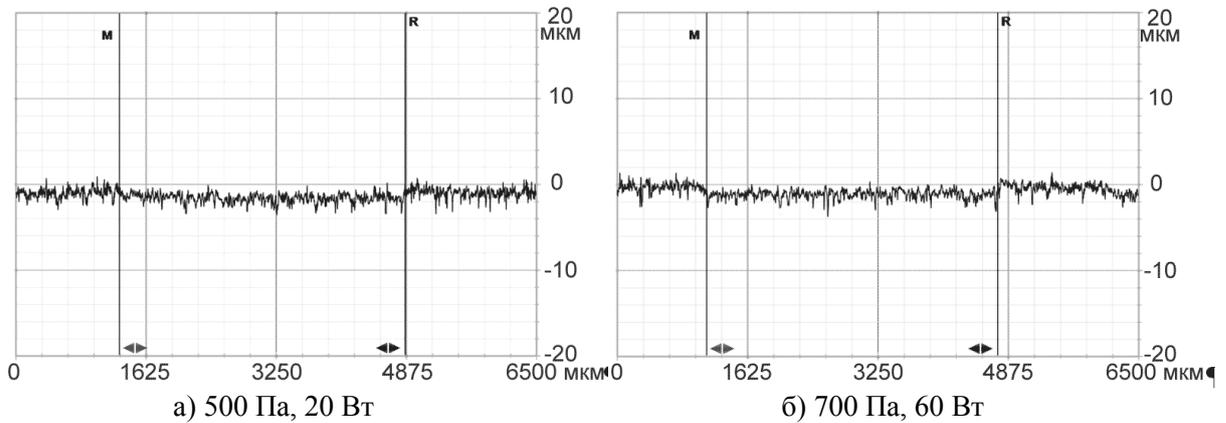


Рис.1 - Профиль «кратеров», полученных при «прожиге» на спектрометре тлеющего разряда GD-Profilер 2 при различных условиях разряда образца с тонким слоем Cr-C

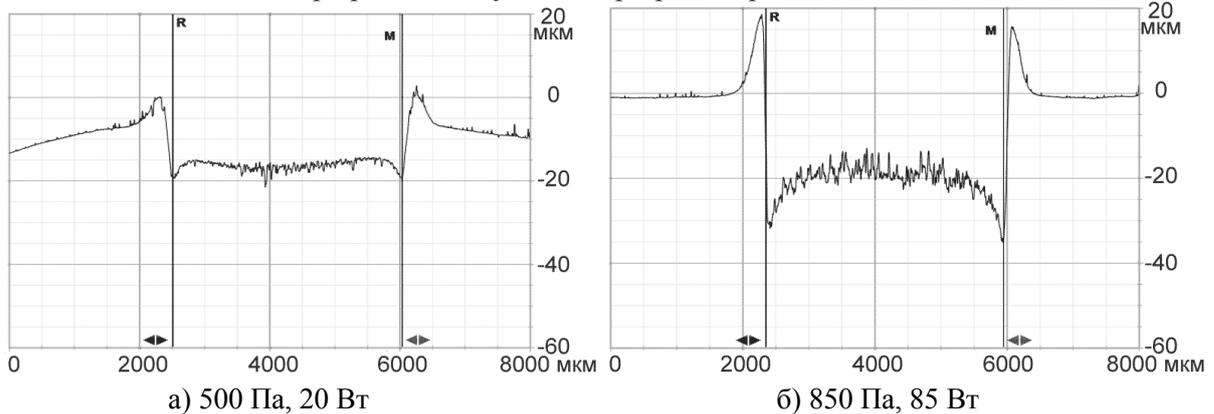


Рис.2 - Профиль «кратеров», полученных при «прожиге» на спектрометре тлеющего разряда GD-Profilер 2 при различных условиях разряда образца с покрытием Ti-C-N

Поскольку снижение интенсивности сигналов от элементов может затруднить анализ элементов, содержащихся в материале в небольшом количестве, этот фактор также должен учитываться при выборе режима. Проведенные измерения показали, что сочетание приемлемых интенсивностей от анализируемых элементов, шероховатости и относительной плоскостности дна «кратера» достигается при давлении 600-650 Па и мощности 40 Вт, данные значения являются оптимальными режимными параметрами. На рис. 3а показан пример анализа нанослойного покрытия на основе Ti-Cr-C, общая толщина которого составляет 2 мкм, выполненного при оптимальных режимных параметрах. По данным электронной микроскопии поперечного шлифа толщина отдельных слоев покрытия составляет 10-15 нм (рис. 3б), а по данным оптико-

эмиссионной спектроскопией толщина отдельных слоев покрытия составляет приблизительно 15 нм (рис. 3а).

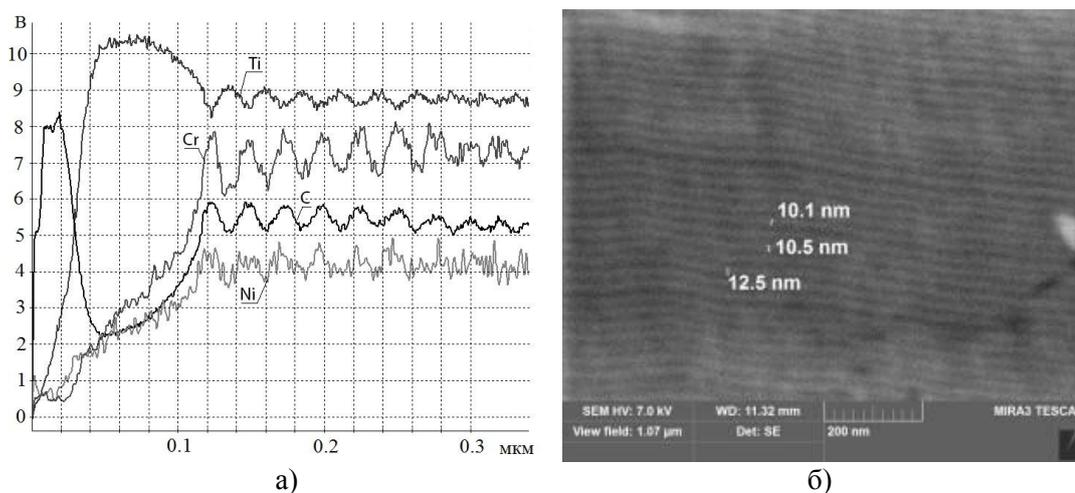


Рис. 3 – Анализ покрытия Ti-Cr-C: а) профили распределения элементов в верхнем слое покрытия, полученные на спектрометре тлеющего разряда GD-Profilер 2, б) SEM изображения структуры покрытия Ti-Cr-C

Анализ результатов проведенных исследований показали, что подобранные оптимальные режимные параметры позволяют проводить исследование нанослоистых покрытий с различным содержанием углерода.

1. Спрыгин Г.С. Особенности количественного послойного анализа тонких покрытий на спектрометрах тлеющего разряда // Перспективные материалы. - 2010 – №9 - С. 242-246.

2. P. Sanchez, B. Fernandez, A. Menendez, R. Pereiroa, A. Sanz-Medel. Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film silicon solar cells. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2010 – V. 25 – N3. – P.370-377.

3. D. Alberts, B. Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. Analytical performance of pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for bulk and in-depth profile analysis of conductors and insulators. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry – 2011 – V. 26 – P. 776–783.

4. D. Alberts, B. Fernández, T. Frade, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, R. Pereiro, A. Sanz-Medel. Depth profile characterization of Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films by pulsed radiofrequency glow discharge-optical emission spectrometry. // Talanta 84 (2011) - P.572–578

5. Кирюханцев-Корнеев Ф. В. Возможности метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда gdoes при исследовании покрытий. // Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия. – 2013 - № 2 – С.60-70

6. Чичерская А.Л., Пупышев А.А. Определение характеристик распыления электролитического покрытия Ni-P с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с тлеющим разрядом GDS 850 A // Аналитика и контроль. – 2014 – Т.18. - №1 – С.50-57.

7. Рыженков А.В., Зилова О.С., Качалин Г.В., Батраков А.А., Бурмистров А.А., Лепехов А.П. Проблемы количественного послойного анализа модифицированных поверхностных слоев и защитных покрытий на основе нитридов, карбидов и карбонитридов металлов, применяемых в энергетике. // Надежность и безопасность энергетики. - 2014. - № 2 (25). - С. 46-51.

## **PULSED ABNORMAL GLOW DISCHARGE WITH HOLLOW CATHODE FOR NITRIDING OF INTERNAL CYLINDRICAL SURFACES**

Yu.V. Borisyuk, V. V. Kozlova, D. V. Mozgrin, N.M. Oreshnikova, T.V. Stepanova, and A.A. Pisarev

*National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe shosse, 31, Moscow 11540, the Russian Federation, e-mail: yvb65@mail.ru*

Plasma nitriding is a method of thermochemical treatment, which is widely used to enhance surface hardness, fatigue strength, and corrosion resistance of steels [1,2]. In industry, glow discharge is commonly used for this purpose. A specific task of plasma technologies is treating of cavities, which are usually inaccessible for plasma. Still, the need to modify cavities and tubes of small diameters and large aspect ratios exists. Abnormal glow discharge with hollow cathode in the pulse-periodic mode was proposed for this purpose in [3]. This work is devoted to investigation of ignition and properties of the abnormal glow discharge in tubes and demonstration of nitriding of internal surfaces of the tubes.

The experiments were performed on the home-made experimental installation AGD described in details in [4]. The treated sample was a cathode, and vacuum wall was an anode. Nitriding was performed in plasma of the abnormal hollow cathode discharge. Tubes with the internal diameter of 6, 8, and 9 mm and with the aspect ratio from 12 to 50 were used as the cathode, which was made of Russian low carbon steel 30XH2MΦA (analogues in Poland and Bulgaria are 30HN2MFA and 30ChN2MFA, respectively). Before nitriding, the samples were cleaned in an ultrasonic bath, and then in a glow discharge plasma to remove oxides (gas argon, pressure 0,5-0,8 mbar, voltage 250-500 V, duration 15-30 minutes). Plasma nitriding was carried out in the mixture of nitrogen and hydrogen 50%N<sub>2</sub>-50%H<sub>2</sub>. Plasma parameters during nitriding were: voltage 450-650 V, frequency 1-100 kHz, duty cycle 25-85%, pressure 0,5-5 torr (0,6-6,6 mbar), duration 4-4,5 hours. In the process of hardening of internal surfaces of tubes, voltage and discharge current were monitored, as well as the temperature of samples and the elemental composition of the plasma discharge.

The discharge was initiated on the outer surface of the tube, and then it was moved into the tube. Penetration into the tube was accompanied by sharp increase of the discharge current. Typical final volt-ampere characteristics of the discharge are shown in Fig. 1. The rising dependence is typical for abnormal discharge.

To investigate the elemental composition of plasma, a technique of optical emission spectroscopy was used with a 3-channel spectrometer AvaSpec-ULS2048L-USB2-RM

operating range from 200 to 810 nm and the optical resolution from 0.12 to 0.18 nm depending on the channel. Fig. 2 shows typical optical spectra of radiation from the abnormal hollow cathode discharge plasma inside the tube of 8 mm in internal diameter and 100 mm in length.

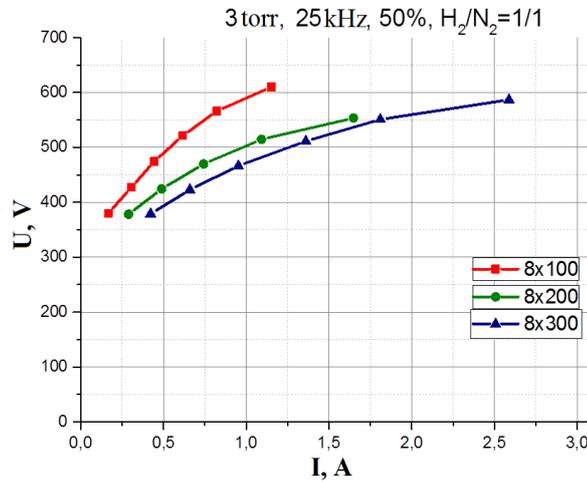


Fig. 1 Volt-ampere characteristics of the discharge in mixture of nitrogen and hydrogen 50%-50% at a pressure of 3 torr, frequency of 25 kHz, and duty cycle of 50%

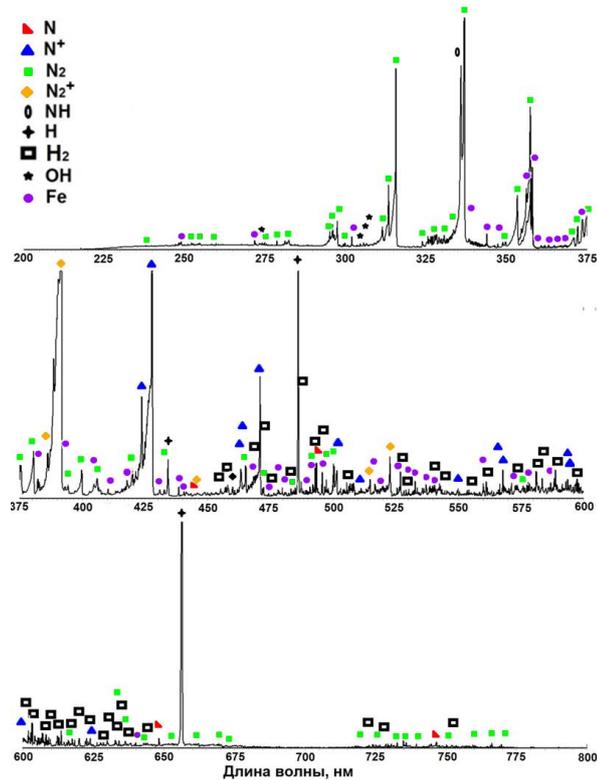


Fig. 2 Optical spectra of pulse-periodic abnormal glow discharge with hollow cathode in the mixture of hydrogen and nitrogen 50%-50% at a pressure of 3 torr, voltage of 500 V, frequency of 3,0 kHz and duty cycle of 35 %.

The spectra of Fig.2 demonstrate the presence of N, N<sub>2</sub>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> and NH in hydrogen-nitrogen plasma. These elements are of exceptional importance because they are considered to be active species that promote the process of nitriding. It should be noted that the plasma contains mainly neutrals and single ionized atoms and molecules of the gases in use. The presence of Fe lines in the spectra is presumably connected with sputtering of the cathode material. Also there are small hydroxyl lines in the spectra.

After nitriding, the samples were cut perpendicular to the axis on several parts, the cross sections were polished and investigated in the electron microscope; also microhardness over the cross-section was measured using a testing system Future Tech TM-9000. The load to the indenter was 10 g, and it was applied perpendicular to the surface of the cross section as a function of the radius. The respective depth profiles are shown in Fig. 3 for the cross section near the central part of the tube and that near the tube edge.

Microstructure of samples was analysed in a scanning electron microscope TESCAN VEGA3. Polished cross sections were chemically etched in the solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+HF (16:3:1) prior the analyses. Elemental composition in the cross section was measured by energy dispersive analyses EDS.

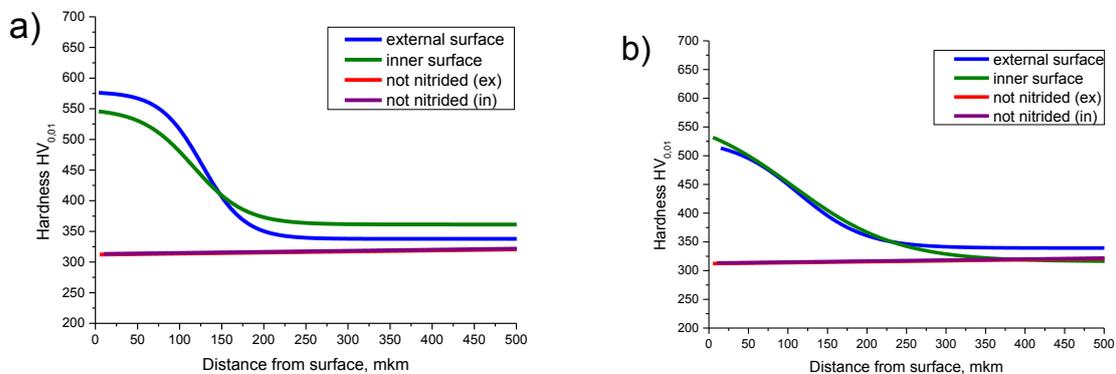


Fig. 3 Hardness as a function of the distance from the internal and external surfaces of the tube measured in cross sections in the middle area (a) of the tube and at the edge (b) of the tube 8 mm in internal diameter and 100 mm in length nitrided at 450°C

Fig. 4 shows SEM images of the cross-sections of treated samples. The samples were nitrided at a temperature of 450°C. After plasma nitriding at temperatures below 500°C the samples still have their original ferrite-pearlite structure with distinct grain boundaries. Fig. 5 shows the distribution of elements through the depth near the internal surface of samples after the plasma modification. The nitrogen concentration is high within 5 μm, which correlates with the thickness of the compound layer. Though the hardness is high within 150-200 μm,

the nitrogen concentration is small and only slightly exceeds the background level at these depths. Hardening at large depths is due to nitrogen in solid solution.

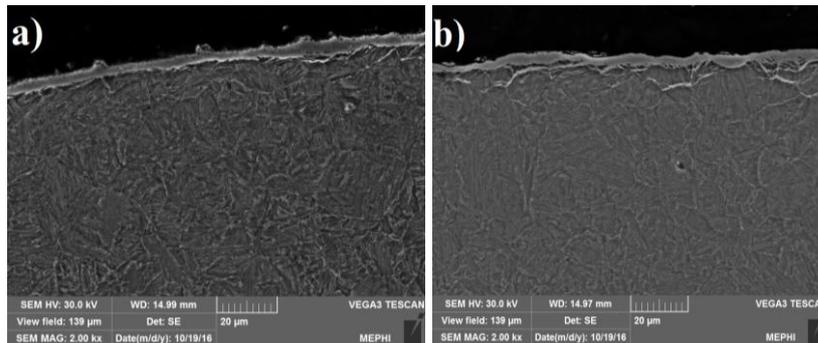


Fig. 4 The microstructure of a cross-section in the middle area of the tube nitrided at 450°C. The cross sections are shown near: a) internal surface, б) external surface

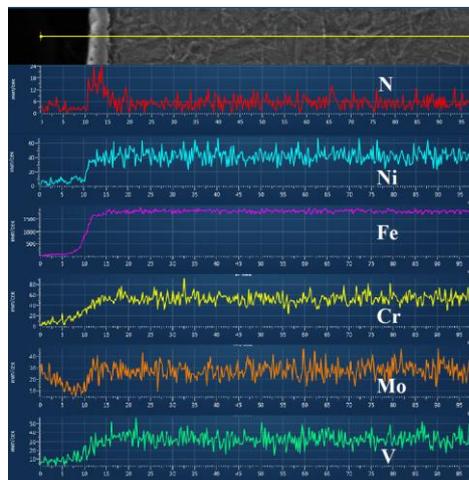


Fig. 5 EDS measured distribution of elements as a function of the distance from the internal surface of the sample nitrided at 450°C

Hardening of the internal surfaces by nitriding at 400-550°C in abnormal glow discharge was found for various tubes with the internal diameter from 6 to 9 mm and the aspect ratio from 50 to 12, respectively. The modified layer was of about the same thickness inside and outside the tube both in the middle and the end of the tube. The hardness increased 1,5-2,5 times, and it was higher in the middle part of the tubes than near their open ends.

1. N.Kashaev, H.-R.Stock, P.Mayr, J. Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 502–506
2. K.N.Ramazanov, D.Z.Ishmukhametov, N.S.Sadkova, Vestnik UGATU 15 3 (43) (2011) 67-71
3. Z.Pokorný, V.Hrubý, K.Stránský, J.Kadlec, Metal, Materials of Conference 18-20 May 2011, Brno, Czech Republic (2011)
4. Yu.V.Borisyuk, N.M.Oreshnikova, M.A. Berdnikova, A.V.Tumarkin, G.V.Khodachenko, A.A.Pisarev, Phys. Procedia 71 (2015) 105-109

## ANALYTICAL EXPRESSION FOR THE SHEATH ELECTRIC FIELD FOR SPUTTERING MODELLING AT JET ILW EXPERIMENTS

I. Borodkina<sup>1</sup>, D. Borodin<sup>a</sup>, S. Brezinsek, I.V. Tsvetkov, V.A. Kurnaev, C.C. Klepper<sup>5</sup>, A. Lasa<sup>5</sup>, C. Guillemaut<sup>6,7</sup>, P. Jacquet<sup>7</sup>, M.F. Stamp<sup>7</sup>, C. Giroud<sup>7</sup> and JET Contributors<sup>\*</sup>

*EUROfusion Consortium, JET, Culham Science Centre, Abingdon, OX14 3DB, UK*

<sup>1</sup>*National Research Nuclear University (Mephi), Kashirskoe sh., 31, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung - Plasmaphysik, 52425 Jülich, Germany*

<sup>c</sup>*Instituto de Plasmas e Fusão Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Lisboa, Portugal*

<sup>d</sup>*CCFE, Culham Science Centre, Abingdon OX14 3DB, UK*

*\*\*See the author list of "Overview of the JET results in support to ITER" by X. Litaudon et al. to be published in Nuclear Fusion Special issue: overview and summary reports from the 26th Fusion Energy Conference (Kyoto, Japan, 17-22 October 2016)*

The study of plasma–surface interaction processes is important for a successful realization of the international ITER project. The JET ITER-like wall (ILW) [1] comprises a tungsten (W) divertor and beryllium (Be) main chamber wall thus matching the material configuration planned for ITER. Estimating plasma facing component (PFC) sputtering by plasma ions is an important issue for ITER as erosion determines the life time of PFC, impacts on the tritium retention by co-deposition with Be and leads to an increase of impurities in core plasma and the consequent reduction in fusion plasma performance. For correct calculation of the sputtering yields for PFCs the accurate expression for the sheath electric field must be included. This work represents the review of our previous works devoting to the development of analytical expressions for the sheath electric field taking into account the presence of an oblique magnetic field, secondary electron–electron emission and surface biasing.

The analytical expression for the sheath electric field was suggested in [2]. It mimics the potential dependence on magnetic field angle and allows to avoid solving the complex integral equations given in [3, 4]. For a potential profile description in a magnetic presheath (mps) we have made two assumptions. Firstly, as the mps is quasineutral, the ion and electron density difference related to the electric field potential is small. This allows assuming a linear density difference dependence on potential as a first order approximation. Secondly, we assumed the electric field is equal to the value of average electric field in the mps at the half of potential drop in the mps. The potential profiles calculated using this analytical expression are in good agreement with the Chodura and Stangeby potential distributions [3, 4] and respective particle-in-cell (PIC) simulations performed with the SPICE2 code [5].

One of the important effects is that the angle and energy of the plasma ions impinging on the PFC surface have a strong influence on the physical sputtering. A numerical calculation of the incident particles trajectories was very effort and CPU time consuming, however the acceleration of ions in the sheath driven by the rising E-field to surface necessitated to reduce dramatically the calculation step causing certain numerical issues. In our work [6] the analytical expressions for the very last part of the trajectory just before the ions impact on the surface was suggested. The angular distribution calculated by these analytical expressions match nearly perfectly the PIC simulations [5] and [7]. Using the obtained angular and energy distributions of the incident ions the dependence of the effective sputtering coefficient of PFC materials on the magnetic field angle was calculated by the respective numeric averaging of the Eckstein formula [8]. It was shown that the effective sputtering yield considerably increases at magnetic field inclination angle about  $80^\circ$  within the considered plasma parameters.

The influence of plasma temperature, density and magnetic field strength and angle on the potential profile, incident ion energy and angle distributions and the Be effective sputtering yield by  $D^+$  ions were analyzed using the suggested analytical expressions. It was found that magnetic field angle increase leads to a stronger temperature dependence of effective sputtering yield. However, plasma density and magnetic field strength within the considered limits do not significantly affect the incident ion angular and energy distributions and therefore the effective sputtering yield.

It is known that secondary electron emission (SEE) strongly influences the plasma–surface interaction processes [9, 10]. It is experimentally confirmed that SEE reduces the sheath potential drop [11], decreasing the energy of ions incident on the surface and thus suppressing sputtering and plasma contamination. On the other hand, a certain fraction of secondary electrons returns to the surface due to Larmor gyration in an oblique magnetic field, thereby reducing the effective SEE yield. In our work [12] the influence of SEE on the sheath electric field potential distribution in an oblique magnetic field was investigated taking into account the above processes. Simple and useful analytical expression for the potential distribution in the Debye sheath in the presence of SEE and an oblique magnetic field was derived. It was shown that the potential distributions calculated with the proposed model are in good agreement with the profiles obtained by a combined PIC and Monte Carlo code ELECTTRAN [13]. It was found that SEE had almost no effect on Be sputtering, but significantly suppressed W sputtering at magnetic field angles below  $80^\circ$ .

In a number of experiments surface biasing (SB) up to several hundred Volts is applied to the PFC (e.g. to study the effect of ion impact energy influence), which also influences greatly the sheath potential distribution. In our work [14] the simplified analytical expression for the electric field suggested in [6] is updated to include the SB effect and an oblique magnetic field. The energy and angular impact distributions and surface sputtering yields were computed in the presence of an oblique magnetic field and surface biasing. Two opposite trends of the mean ion impact angle shift with surface biasing are revealed: in most cases, the mean impact angle decreases with biasing, however, under strong magnetic fields and at grazing angles the mean angle increases. The latter leads to the significant increasing up to 10 times of the effective sputtering Be yield by incident D due to the angular factor.

In the last part of this work the results of the erosion modelling at JET ILW using the described analytical expressions are presented. In [14] the analytical expression for electric field potential in the presence of surface biasing has been applied for improving the earlier estimates [15] of localized RF-enhanced, Be outer limiter erosion, modulated by toggling of the remote ICRH antenna “C”. The effect of RF-enhanced erosion has been associated with self-biasing by the intense RF electric fields at the corners of the antenna magnetically connected to the affected limiter. In the modelling, the effect has been represented by an additional negative SB up to -200V, allowing to interpret the measurements [16]. Figure 1 presents the effective Be sputtering coefficients due to D+ ions in the assumption of the low-recycling plasma scenario calculated with the analytical expression and obtained in the earlier simulations which did not account for the influence of the oblique magnetic field [15]. These effective sputtering coefficients were calculated assuming 50% D concentration in the Be surface interaction layer (‘ERO-min’) [17]. For comparison the case of a pure Be target (‘ERO-max’) was also calculated with the analytical expression. It is shown that for ‘ERO-min’ fit, the properly treated angular factor in the sputtering yield leads to reproducing the 2-3 times erosion increase observed in experiment.

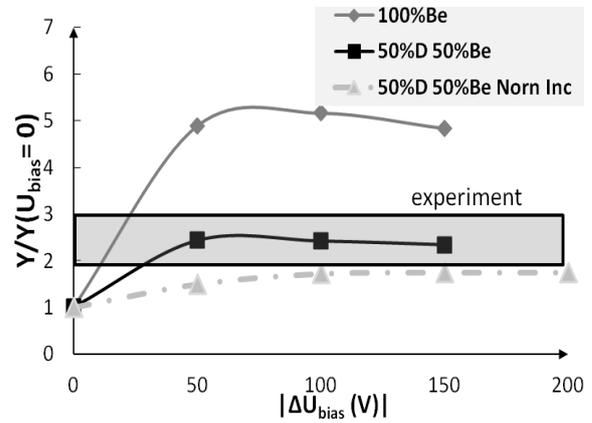


Figure 1. Comparison of the simulation with analytical expression for different surface content, the earlier modeling (normal incidence) and experimental observations (rectangle) of Be limiter erosion ( $\alpha=85.8^\circ$ ,  $B=1.9$  T,  $n=10^{12}$  cm $^{-3}$ ,  $T_i=T_e=5$ eV).

Figure 1 presents the effective Be sputtering coefficients due to D+ ions in the assumption of the low-recycling plasma scenario calculated with the analytical expression and obtained in the earlier simulations which did not account for the influence of the oblique magnetic field [15]. These effective sputtering coefficients were calculated assuming 50% D concentration in the Be surface interaction layer (‘ERO-min’) [17]. For comparison the case of a pure Be target (‘ERO-max’) was also calculated with the analytical expression. It is shown that for ‘ERO-min’ fit, the properly treated angular factor in the sputtering yield leads to reproducing the 2-3 times erosion increase observed in experiment.

The estimates of W sputtering flux due to D<sup>+</sup> and Be<sup>2+</sup> ion impacts at the horizontal outer divertor target during Type-I ELMs and inter-ELM conditions in JET-ILW unseeded H-

mode experiments [18] were improved in [19]. The analytical approach for reproduction of initial velocity distribution of ions leaving pedestal during ELMs, based on the “Free-Streaming” model and experimental results was suggested. The W sputtered flux retrieved from Langmuir Probe (LP) measurements and from the analytical approach in Type-I ELM and inter-ELM conditions is in good agreement within a factor of 2 with the estimates made with W I spectroscopy [20]. It is also shown that Type-III ELM discharges follow the linear dependence of the ELM target ion impact energy on the pedestal electron temperature. In the presence of the analyzed Type-I and Type-III ELMs, the W sputtering flux increases 10 times in comparison to the inter-ELM conditions. Thus, the coupled analytic approach and LP measurements allow estimating W sputtering fluences in unseeded JET-ILW Type-I and Type-III ELMy H-mode experiments.

Thus, the derived and validated in the process of their application analytical expressions serve to increase the understanding of the PSI processes. In addition they allow saving computation power in the most modeling cases presented.

This work has been carried out within the framework of the EUROfusion Consortium and has received funding from the Euratom research and training programme 2014-2018 under grant agreement No 633053 and was supported by contract №14.Y26.31.0008 with the Ministry of Education and Science of the Russian Federation. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. This work has been initiated within the MEPhi – FZJ strategic partnership.

- [1] G.F. Matthews et al., Phys. Scr. 2011 014001.
- [2] I.Borodkina, M. Komm, I.V. Tsvetkov, Russian Physics Journal 58 №4 (2015) 438-445.
- [3] R. Chodura, Phys. Fluids 25, (1982) 1628.
- [4] P.C. Stangeby, Nucl. Fusion 52, (2012) 083012
- [5] R. Dejarnac et. al, J. Nucl. Mater. 382 (2008) 31-34.
- [6] I. Borodkina, D. Borodin, A. Kirschner et.al., Contrib. Plasma Phys. (2016) 1–6 doi 10.1002/ctpp.201610032.
- [7] G. Kawamura, A. Fukujama, Y.Tomita, J. Nucl. Mater. 390-391(2009) 172.
- [8] R. Behrisch, W.Eckstein, Topics Appl.Physics 110 (2007) 33-187.
- [9] I.V. Schweigert, S.J. Langendorf, M.L.R. Walker and M. Keidar, Plasma Sources Sci. Technol. 24 (2015) 025012.
- [10] J.P. Gunn, Plasma Phys. Control. Fusion, 54 (2012) 085007.
- [11] S. Takamura, S. Mizoshita and N. Ohno, Phys. Plasma, (1996) 3(12) 4310.
- [12] I.E. Borodkina, I.V. Tsvetkov, Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics 80 (2016) 2 120–124.
- [13] K. Inai, K. Ohya, G. Kawamura, Y. Tomit, Contrib. Plasma Phys., 50 (2010) 3-5 458-463.
- [14] I. Borodkina, D. Borodin, S. Brezinsek, I.Tsvetkov, V. Kurnaev, C.C. Klepper, A. Lasa, A. Kreter and JET Contributors // Journal of Physics: Conference Series 748 (2016) 012002
- [15] C.C. Klepper, D. Borodin, M. Groth et al., Phys. Scr. (2016) 014035
- [16] V.V. Bobkov et al., Nucl. Fusion 50 (2010) 035004.
- [17] D. Borodin, M.F. Stamp, A. Kirschner et al., J. Nucl. Mater. 438 (2013) 267–271.
- [18] C. Guillemaut, A. Jardin, J. Horacek et al, Phys. Scr. T167 (2016) 014005.
- [19] I. Borodkina, D.Borodin, S.Brezinsek et.al., Nuclear Materials and Energy, 2017 doi: 10.1016/j.nme.2017.03.031.
- [20] G.J. van Rooij, J.W. Coenen, L. Aho-Mantila et al., J. Nucl. Mater. 438 (2013) S42–47.

## REACTIVE MECHANISMS OF F ATOMS INTERACTIONS WITH SiCF<sub>3</sub> SURFACE GROUPS

E.N. Voronina<sup>\*,#</sup>, Yu.A. Mankelevich<sup>\*</sup>, and T.V. Rakhimova<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> *Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia; e-mail: voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru;*

<sup>#</sup> *Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*Ab initio* approach with density functional theory (DFT) method is used to study F atom reaction with SiCF<sub>3</sub> surface group. This reaction is a part of the multi-step mechanism of organosilicate glass OSG low- $k$  films damage by F atoms. The calculated potential energy surface (PES) show the only relevant channel of carbon removal with production of a CF<sub>3</sub> volatile molecule and SiF surface group. The pathway with CF<sub>4</sub> volatile product has a prohibitive barrier about 1.5 eV.

Organosilicate glass (OSG) based porous low dielectric constant (low- $\kappa$ ) films are used in advanced interconnects of ULSI devices. Plasma processing carried out in fluorine-based plasmas is one of the most critical steps during the integration of these materials. The reactions of plasma active species with the surface groups on pores walls could cause dramatic degradation of low- $\kappa$  materials reliability and increase of its  $\kappa$ -value [1,2].

Previous experimental and theoretical study of F atoms interactions with various OSG low- $\kappa$  films allows us to reveal three main reactive stages: fast fluorination stage (F atoms quasi-chemisorption on surface Si atoms), second stage (SiCH<sub>3</sub> surface groups damage by H Abstraction followed by F Addition (HAFA) reactions and production of volatile CF<sub>y</sub> molecule) and third stage (etching of fluorinated SiO<sub>x</sub> matrix by F atoms) [3–5]. At low F atoms doses  $F_{\text{dose}}$ , no changes in carbon concentrations with appearance of C–F bonds in the treated low- $k$  films were detected by FTIR and XPS techniques [3, 4]. Further treatment resulted in appearance of C–F<sub>y</sub> features (up to CF<sub>3</sub> groups) in XPS spectra and progressive carbon content depletion. On the base of Monte Carlo & gas-surface kinetics modeling and DFT simulations we have described the observed modifications of OSG films in the frame of the detailed multi-step mechanism [5]. In this report, we focus on the detailed description of the CF<sub>3</sub> removal reactions on the base of density functional theory (DFT).

Our calculations with VASP code [6] are performed for two relatively small models of macromolecules that contain essential bonding of OSG films. These models are as follows:

- 1) a trimethylcyclotrisiloxane (TMCTS) molecule which has a 6-atoms ring (Si–O–Si–O–Si–O–); each Si atom has an additional Si–C bond and a Si–H bond.
- 2) a polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) particle with a cage-shaped 3D structure (the general formula R<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>, in our case, R is a –CH<sub>3</sub> group).

F atoms interactions with SiCF<sub>3</sub> group were simulated with the use of the modified POSS molecule in which one methyl group was replaced by CF<sub>3</sub> group and other CH<sub>3</sub> groups were replaced by fluorine atoms. Reactive energy was determined as a total energies difference of the products and reactants.

As it was shown by the DFT simulations initial SiCH<sub>3</sub> groups are replaced by SiCF<sub>2</sub> surface groups due to HAFA reactions [7]. Dynamic simulation of the F atom interaction with O<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub> group showed that impact of thermal F atoms (with kinetic energy ≤0.1 eV) results in radical addition reaction with O<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub> surface group production.

Here possible reaction pathways of CF<sub>3</sub> removal from O<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub> surface groups by F atoms and potential energy surface (PES) of this process are calculated and analyzed. Due to the strong mutual repulsion between incident F atoms and SiCF<sub>3</sub> groups, the probability of non-reactive scattering of incident F atoms could be quite high. However, the following reactions with the volatile CF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> products should be considered:



The reactive energies were calculated for the TMCTS molecule and POSS/7F/CF<sub>3</sub> model. Both reactions (1) and (2) are exothermic with reactive energies of about ΔH<sub>1</sub>= -3.6 and ΔH<sub>2</sub> = -2.2 eV, respectively. However, we have not observed these reactions in AIMD simulations with the TMCTS molecule and the model SiOCH surface [5]. To shed light on the reasons of this non-reactive behavior we have calculated and analyzed the potential energies for these interactions. For illustration the DFT results for the POSS/7F/CF<sub>3</sub> + F interactions are presented below.

Fig. 1 shows the calculated potential energies of O<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub> groups interactions with F atoms incident along the Si–C bond and under angle of 60° to this bond are shown in Fig. 1 as functions of C–F and Si–F distances. In the first case, the Si–C bond break could occur only through the high entrance barrier of ~1.4 eV for production of the CF<sub>4</sub> volatile molecule (reaction 2). In the second case, the F atom attack causes also the Si–C bond break, but here CF<sub>3</sub> volatile radical and new bond (Si–F) are appeared due to attraction of the incident atom F to the Si surface atom (reaction 1). Much lower energy barrier (<0.15 eV) is predicted for this collision direction.

DFT search of a transition state confirms that reaction (1) can be realized easily when the incident F atom approaches the Si–C bond laterally similar to reaction O<sub>3</sub>SiCF<sub>2</sub> + F<sub>gas</sub> → O<sub>3</sub>SiF + CF<sub>2</sub><sub>gas</sub> [5]. For the TMCTS model we have not managed to locate a transition state

for this mechanism because of the complicated structure of this molecule and the presence of H atom in the close vicinity of Si–C bond.

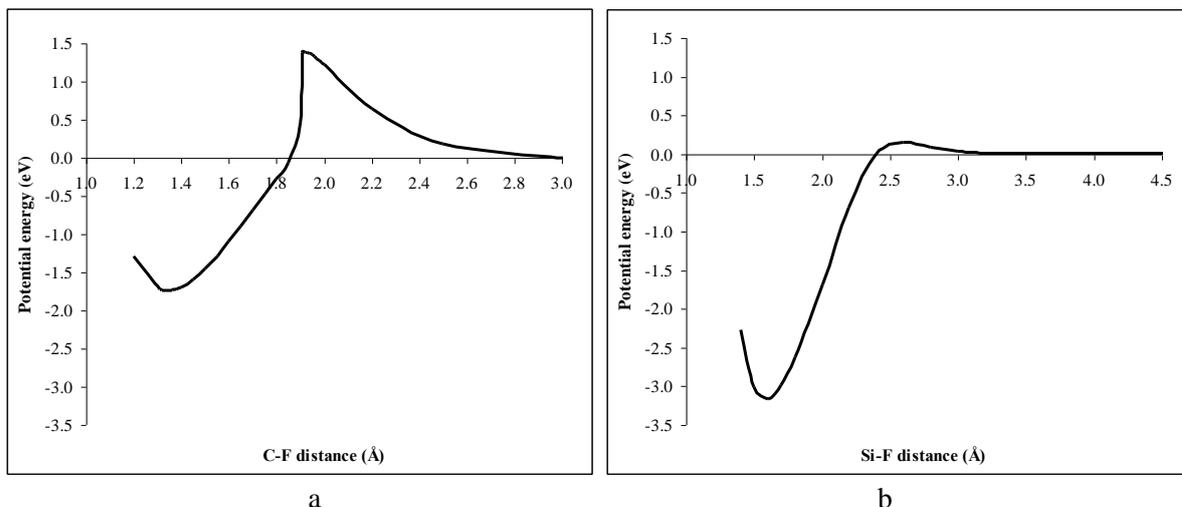


Fig. 1. Potential energy of  $O_3SiF_3 + F$  interaction as a function of internuclear distances (C–F and Si–F) for two different incident angles: the F atom approaches the  $SiCF_2$  group along the Si–C bond (a) and under  $60^\circ$  to this bond (b).

However, even if an activation barrier for reaction (1) exists, it will be small enough. The main reason of the low probability of this reaction is considered to be the geometry of the system under study, so this reaction pathway can be realized if there are large gaps between  $O_3SiCF_3$  groups on the pores surface. Reaction (2) is exothermic, but a  $CF_4$  molecule can be produced only when the F atom goes along the Si–C line: at lateral attacks of  $CF_3$  group the incident atom F easily breaks the Si–C bond and, after  $CF_3$  detachment, forms the bond with the Si atom. This scenario results in reaction (1). For the direct attack the calculated activation barrier for  $CF_4$  removal is about 1.4 eV. This high barrier suppresses the possibility of reaction (2) and explains the lack of this pathway in our AIMD calculations with the F atom incident on the  $CF_3$  group along the Si–C line.

We have also calculated the potential energy surface (PES) for F atom interaction with the fluorinated POSS/7F/ $CF_3$  molecule. Fig. 2 shows this PES in Si–F/Si–C bonds coordinates. Initial position (5 Å; 2 Å) of the collision partners corresponds to the right-bottom area marked by number 1. The calculated results show the presence of small minimum in the vicinity of the point (3; 3) (area 3). This area of the products of reaction (2) is separated from the initial reagents area by the barrier of about 1.5 eV. This barrier is high enough to make reaction (2) practically impossible and unimportant for the OSG films damage processes. The deep minimum (area 2 elongated along Si–C coordinate) in the left part of Fig. 2 corresponds to SiF +  $CF_3$  products of reaction (1). The pathway of this basic reaction from area 1 to area 2

shown in Fig. 2 could realize conversion  $\text{O}_3\text{SiCF}_3 + \text{F}_{\text{gas}} \rightarrow \text{O}_3\text{SiF} + \text{CF}_3_{\text{gas}}$  as an important step of carbon removal from the OSG films under F atoms flux.

The calculated PES also has a minimum of about  $\sim 0.9$  eV in the vicinity of point (3.2; 2.0). This state appears in the case of the F atom that approaches along the Si-C bond and then deviates (due to the repulsion from  $\text{CF}_3$  group) to the neighbor Si atom of POSS molecule.

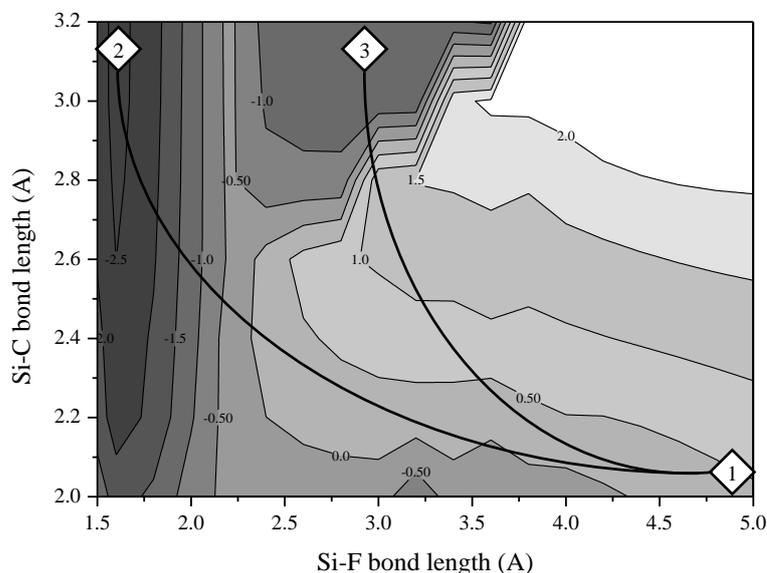


Fig. 2. Potential energy surface for  $\text{O}_3\text{SiF}_3 + \text{F}$  interaction as a function of Si-C and Si-F(incident) distances

The static and dynamic DFT methods were used to study two exothermic pathways for  $\text{SiCF}_3 + \text{F}$  reactions as a part of the whole multi-step mechanism of OSG low- $\kappa$  films damage and etching. The calculated PES shows the high entrance barrier ( $\sim 1.4$  eV) for conversion  $\text{O}_3\text{SiCF}_3 + \text{F}_{\text{gas}} \rightarrow \text{O}_3\text{Si} + \text{CF}_4_{\text{gas}}$  and thus irrelevance and unimportance of this reaction for the processes of the OSG films damage by thermal F atoms. In contrast, the lateral attacks of Si-C bonds by F atoms could realize conversion  $\text{O}_3\text{SiCF}_3 + \text{F}_{\text{gas}} \rightarrow \text{O}_3\text{SiF} + \text{CF}_3_{\text{gas}}$  which constitutes a final step of carbon removal from the OSG films under F atoms flux.

This work is supported by the Russian Scientific Fund (RSF), Grant №16-12-10361. The calculations carried out on Lomonosov supercomputer of the Lomonosov Moscow State University Supercomputing Center.

1. M.R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryman, A.M. Urbanowicz, H. Shi, T.V. Rakhimova, H. Huang, P.S. Ho, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 041101.
2. H.F. Winters, J.W. Coburn, *Surf. Sci. Rep.* 14 (1992) 161.
3. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, S.M. Zyryanov, K.A. Kurchikov, N.N. Novikova, M.R. Baklanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 175203.
4. T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, Yu.A. Mankelevich, K.A. Kurchikov, S.M. Zyryanov, A.P. Palov, O.V. Proshina, K.I. Maslakov, M.R. Baklanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 175204.
5. Yu.A. Mankelevich, E.N. Voronina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, D.V. Lopaev, S.M. Zyryanov, M.R. Baklanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 345203.
6. G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
7. E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, *J. Eur. Phys. D* (submitted).

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ МЕТАЛЛА В ИМПУЛЬСНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

### **ELECTRIC EXPLOSION OF METAL IN THE IMPULSE MAGNETIC FIELD FOR COATINGS**

Г.П. Гололобов, А.Н. Власов, М.В. Дубков, М.А. Буробин, Д.В. Суворов, М.А. Серпова  
A.N. Vlasov, M.V. Dubkov, M.A. Burobin, G.P. Gololobov, D.V. Suvorov, M.A. Serpova

*Рязанский государственный радиотехнический университет, Гагарина 59/1,  
Рязань, Россия, gololobov.gennady@yandex.ru*

The formation of copper coatings on a nickel substrate obtained by the electric explosion method under the influence of a magnetic field was studied. The influence of the magnetic field on the morphological and structural characteristic of the coating is established. Dependences of the shape and size of the coating islands on the magnitude of the magnetic field are obtained.

Процессы, происходящие при электрическом взрыве проводников (ЭВП) представляют большой интерес для исследований физики конденсированного состояния, физики плазмы, высоковольтной электротехники и смежных областей науки. Среди практических применений взрывных технологий, можно выделить ряд направлений связанных с продуктами взрыва, таких как получение наноразмерных порошков различного фазового и химического составов и нанесение тонких пленок. В последнем случае метод имеет много достоинств, но есть и недостатки. Он позволяет с низкими энергозатратами получать беспористые покрытия обладающие адгезией с основой на уровне когезии и хорошими функциональными свойствами. К серьезным недостаткам можно отнести слабую управляемость структурой и качеством покрытия в процессе нанесения и повторяемость результатов. Нивелировать перечисленные недостатки можно путем изменения и отработки условий и параметров взрывного процесса. Исследованию большинства из них посвящено достаточное количество работ [1-3 и др.].

Наименее исследованным является ЭВП в условиях сильного магнитного поля. В данном направлении опубликованы единицы работ [4]. А, изучением влияния магнитного поля на структуру покрытий, наносимых методом ЭВП практически никто не занимался. Это обуславливает актуальность и новизну проведенной работы.

#### **Условия получения экспериментальных образцов и методика исследования**

Эксперименты по ЭВП проводились на экспериментальной установке для формирования импульсного индукционного разряда «ИНГИР-Мега-15». Ее упрощенная для настоящего исследования схема приведена на рисунке 1.

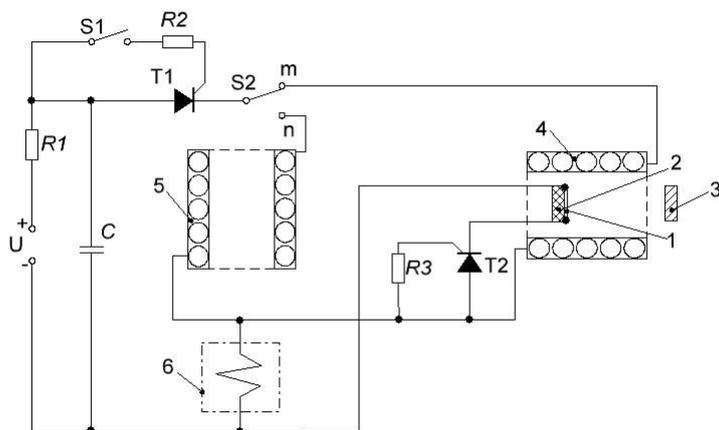


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки:  $C$  – конденсаторная батарея (0,18 Ф),  $R1$  – балластное сопротивление,  $R2$ ,  $R3$  – ограничительное сопротивление,  $T1$ ,  $T2$  – тиристоры,  $S1$  – кнопка открытия тиристора  $T1$ ,  $S2$  – переключатель режимов электрического взрыва фольги 1 (положение «m» - в магнитном поле, положение «n» - без магнитного поля), 2 – диэлектрический экран, 3 – напыляемая подложка, 4 – индуктор с помещенной внутрь взрываемой фольгой, 5 – индуктивность, эквивалентная индуктору, 6 – прерыватель тока (на основе электрически взрывааемых проволочек)

устройства 6, после срабатывания которого открывался тиристор  $T2$  и фольга 1 взрывалась. Взрываемым проводником служили соизмеримые никелевой подложке пластины из медной фольги квадратной формы размером  $2 \times 2$  см.

Исследования образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV, укомплектованным для элементного анализа энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA X-MAX производства Oxford Instruments.

### Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных структурно морфологических исследований поверхности образцов никелевой подложки с напылением продуктов электрического взрыва медных проводников были выявлены две характерные особенности локализации осаждаемого материала. К первой особенности можно отнести хаотично расположенные образования неправильной формы с латеральными размерами в диапазоне (единицы – десятки) микрометров которые являются «остаточными» каплями, образовавшимися непосредственно из жидкой фазы и сохранившими свой размер при разлете. Ко второй особенности относятся равномерно расположенные по поверхности частицы с размерами порядка десятков нанометров сформировавшиеся в процессе конденсации

Напыление проводилось при действии импульсного магнитного поля (положение «m» переключателя  $S2$ ) и без (положение «n» переключателя  $S2$ ). Пиковое значение токов варьировалось от 22 до 32 кА посредством варьирования напряжения заряда конденсаторной батареи от 280 до 340 В. Пиковое значение магнитного поля при этом составляло величину от 3,5 Тл до 5 Тл. Запуск процесса напыления производился кнопкой  $S1$ . Прерывание тока осуществлялось с помощью

разлетающегося пара. Отмеченные особенности соответствуют сложившимся представлениям о разлете частиц при электрическом взрыве проводников [3,5].

На первом этапе работы акцент был сделан на изучение поверхности микрометровых капель. Исследования выявили существенные различия структуры микрорельефа образцов полученных при влиянии электромагнитного поля величиной 5 Тл (рисунок 2,а) и без него (рисунок 2,б).

На рисунке 2,а представлено типичное СЭМ-изображение участка поверхности никелевой подложки, большую часть поверхности которого занимает равномерная по толщине (2-3 мкм) капля меди. Характерной особенностью здесь является наличие микрометровых в диаметре, сквозных пор. На рисунке 2,б представлено типичное СЭМ-изображение участка поверхности никелевой подложки в месте попадания медной капли. Как видно из рисунка в данном случае процессы остывания медной капли носят иной, чем в предыдущем случае характер. Можно предположить, что на температуру и, соответственно, энергию падающей жидкой частицы, а также время остывания оказывает воздействие присутствующее магнитное поле. Этот эффект в большей или меньшей степени проявляется у всех подобных образований на исследованных участках поверхности образцов полученных в условиях влияния поля.

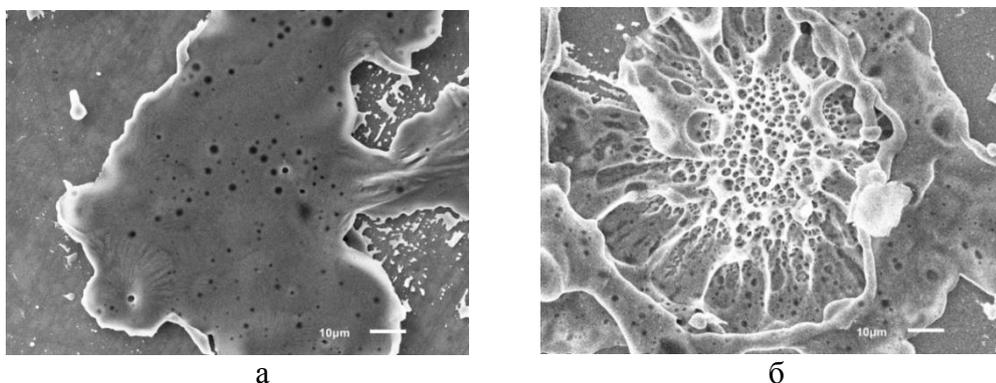


Рисунок 2. СЭМ-изображение участка поверхности капли меди на никелевой подложке полученной методом ЭВП: а - в обычном режиме и б - при влиянии электромагнитного поля величиной 5 Тл

На следующем этапе работы проведены исследования структуры осажденного на поверхности конденсата. В случае проведения ЭВП в обычном режиме (без магнитного поля) она представляет собой совокупность равномерно распределенных по подложке бесформенных островков-зародышей с размерами 10 – 100 нм и средней поверхностной плотностью расположения  $N_s$  порядка –  $10^8$  см<sup>-2</sup>.

Проведение ЭВП в условиях магнитного поля дает принципиально другой результат при формирования поверхностной островковой структуры. Как видно из рисунка 3 осаждаемый материал – медь распределен по поверхности никелевой

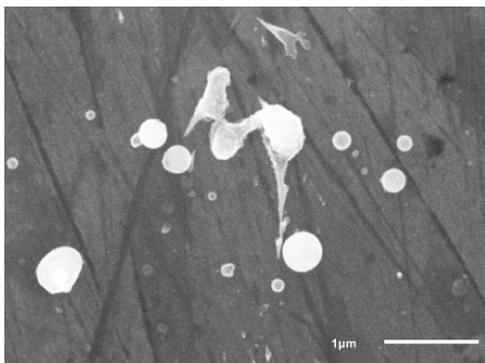


Рисунок 3. СЭМ-изображение поверхности никелевой подложки с полусферическими образованиями меди нанесенными методом ЭВП в условиях влияния магнитного поля

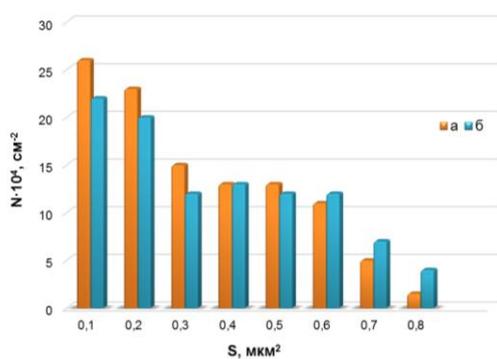


Рисунок 4. Распределение латеральных размеров островков меди при ЭВП с различными значениями индукции магнитного поля: а – 3,5 Тл; б – 5 Тл

покрытия. В случае остаточных капель микрометрового размера наличие магнитного поля приводит к увеличению энергии и температуры осаждаемого вещества. В случае частиц парогазового конденсата магнитное поле при напылении способствует коалесценции нанометровых островков меди на поверхности.

подложки в виде преимущественно полусферических образований с латеральными размерами 100 – 500 нм.  $N_s$  в сравнении с предыдущим случаем существенно уменьшилась с  $10^8 \text{ см}^{-2}$  до  $10^5 \text{ см}^{-2}$ . Проведение серии экспериментов при разных значениях магнитного поля 5 Тл и 3,5 Тл позволило установить зависимость размеров островков  $S$  и их количества  $N$  от величины магнитного поля. Эта зависимость представлена гистограммой (рисунок 4).

Анализ гистограммы позволяет сделать заключение о том, что в рассматриваемых условиях проведения ЭВП, увеличение магнитного поля способствует укрупнению и «большей выраженности» поверхностной островковой структуры.

Таким образом, проанализирован характер воздействия импульсного магнитного поля на выявленные особенности

#### Список используемых источников

1. Sedoi V.S., Ivanov Yu.F. Particles and crystallites under electrical explosion of wires // Nanotechnology – 2008. №19. 145710 (6pp).
2. Бурцев В.А. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках / В.А. Бурцев, Н.В. Калинин, А.В. Лучинский. -М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.
3. Котов Ю.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников. Физика и химия обработки материалов. 1978. №4.-С. 24-28.
4. Адамьян, Ю.Э. Электрический взрыв проводников в сильном продольном магнитном поле как источник горячей металлической плазмы высокой плотности: дис. канд. тех. наук: 01.04.13 Санкт-Петербург, 2000. – 138 с.
5. Глазунов Г.П., Корниенко Л.А., Косик Н.А., Митин Р.В., Шевтусев А.П. Некоторые свойства мелкодисперсных порошков, полученных электрическим взрывом проводников в газе высокого давления. Вопросы атомной науки и техники. Атомное материаловедение. 1978, (1), 21–24.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЧ- И ПТ-  
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИБОРИДА ТАНТАЛА**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFECT OF RF- AND DC- MAGNETRON  
SPUTTERING PARAMETERS ON THE STRUCTURE FORMATION OF  
TANTALUM DIBORIDE THIN FILMS**

*А.А. Гончаров*<sup>1</sup>, *А.Н. Юнда*<sup>1</sup>, *А.И. Бажин*<sup>2</sup>, *И.В. Шелест*<sup>1</sup>, *В.В. Буранич*<sup>1</sup>  
*A.A. Goncharov*<sup>1</sup>, *A.N. Yunda*<sup>1</sup>, *A.I. Bazhin*<sup>2</sup>, *I.V. Shelest*<sup>1</sup>, *V.V. Buranich*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кафедра прикладной математики и моделирования сложных систем, Сумский  
государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина,  
[o.goncharov@mss.sumdu.edu.ua](mailto:o.goncharov@mss.sumdu.edu.ua)*

<sup>2</sup>*Научный физико-технологический центр НАН и МОН Украины, пл. Свободы, 4, 61077  
Харьков, Украина*

A comparative analysis of the effect of magnetron sputtering parameters on the structure formation of tantalum diboride thin films deposited using an RF-magnetron sputtering system and a sputtering system with an unbalanced direct current magnetron was carried out in this paper. It was exhibited that the sign and magnitude of the substrate bias have a defining effect on the structure formation of tantalum diboride films.

## **1. Введение**

В настоящее время тонкие пленки диборидов переходных металлов интенсивно исследуются в связи с особенностями их физико-механических свойств, проявляющихся в наноструктурном состоянии [1,2].

Для получения высококачественных пленок с заданными свойствами необходимо регулировать параметры плазмы. Поэтому очень важным вопросом при нанесении пленок методом магнетронного распыления является влияние параметров плазмы на свойства покрытий. Метод магнетронного распыления позволяет контролировать изменение условий осаждения покрытия, определяющих электрофизические и структурные свойства пленок. Были выделены три основных параметра с помощью которых можно контролировать процесс осаждения пленок при использовании магнетронных распылительных систем: потенциал смещения подаваемого на подложку  $U_s$ , плотность ионного тока на подложке  $i_s$ , и температура подложки  $T_c$ ) [3].

В наших предыдущих исследованиях [4–7] изучалось влияние различных подложек на ориентацию и структуру пленок, а также влияние режимов напыления на рост пленок. Данные исследования показывают, что процесс формирования пленочных наноструктур зависит от нескольких факторов: структуры и температуры подложки, мощности распыления и потенциала смещения подаваемого на подложкодержатель.

Целью данной работы является сравнительный анализ влияния параметров магнетронного распыления на формирование структуры тонких пленок диборида тантала, полученных при помощи ВЧ-магнетронной распылительной системы и распылительной системы с несбалансированным магнетроном постоянного тока.

## **2. Методика получения и результаты**

Образцы были получены неактивным магнетронным распылением спеченной порошковой мишени  $TaB_2$  в среде  $Ar$  на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. ВЧ-распыление проводилось при следующих параметрах: давление рабочего газа 0.32 Па; мощность ВЧ генератора 500 Вт. При распылении на постоянном токе мощность разряда составляла 2500–2800 Вт, рабочее давление в камере распылительной системы составляло  $\sim 0.1$  Па, температура подложки изменялась от 200 до 300°C [8]. Напыление было проведено как при заземленном металлическом подложкодержателе, так и при подаче на него положительного или отрицательного потенциала смещения от +50 до –50 В. Рентгеноструктурные исследования полученных образцов проводились с использованием рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3 в  $Cu-K\alpha$  фильтрованном излучении).

### **2.1. ВЧ-магнетронное распыление**

Результаты рентгеноструктурных исследований показали влияние потенциала смещения на формирование пленок. При потенциалах смещения 0 и +50 В на подложкодержателе, формировались текстурированные пленки с преимущественным ростом к плоскости (00.1) (рис. 1 а, б). Наличие отрицательного потенциала (–50 В) приводило к образованию нетекстурированных нанокристаллических покрытий (рис. 1 в).

В случае заземленного подложкодержателя (потенциал смещения равен нулю) происходил рост текстурированных нанокристаллических пленок  $TaB_2$  (рис. 1 а). В процессе формирования покрытий участвовали все частицы, присутствующие в потоке массопереноса. Энергия частиц в потоке массопереноса была пропорциональна средней электронной температуре плазмы разряда.

В случае подачи на подложкодержатель потенциала смещения +50 В степень текстуры пленок увеличивалась (рис. 1 б), при этом происходило смещение положения линий (00.1) и (00.2). При подаче положительного потенциала смещения росла энергия

падающих частиц (ионов и электронов), стимулируя процесс кристаллизации что способствовало росту сильной текстуры.

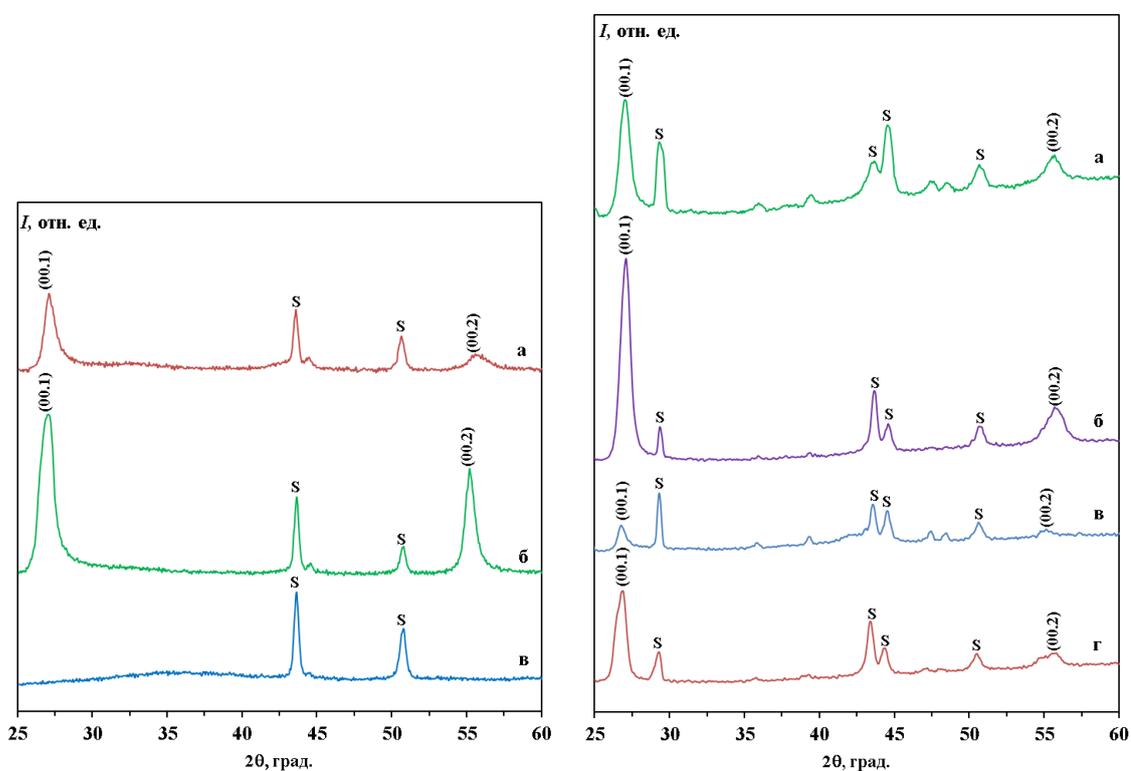


Рисунок 1 – Дифрактограммы нанокристаллических пленок  $TaB_2$ , полученных ВЧ-магнетронным распылением при потенциале смещения: а) 0 В; б) +50 В; в) –50 В. S – рефлексы подложки.

Рисунок 2 – Дифрактограммы нанокристаллических пленок  $TaB_2$ , полученных магнетронной распылительной системой на постоянном токе при потенциале смещения: а) 0 В; б) –50 В; в) плавающий потенциал; г) –50 В. S – рефлексы подложки.

Подача на подложкодержатель отрицательного напряжения смещения (–50 В) оказывает наиболее существенное влияние на механизм образования покрытий – формировалась аморфноподобная фаза  $TaB_x$  (рис. 1 в).

## 2.2. Распыление с помощью магнетронной системы на постоянном токе

Рентгеноструктурные исследования показали, что при заземленной подложке, плавающем потенциале и при подаче на нее положительного или отрицательного потенциала смещения формировались текстурированные пленки с преимущественным ростом нормали к плоскости (00.1), близкие по составу к стехиометрической фазе  $TaB_2$  (структурный тип –  $AlB_2$ , пространственная группа симметрии –  $R\bar{6}/mmm$ ) которой соответствует плоскость (00.1) (рис. 2).

При заземленном подложкодержателе формировались пленки с текстурой роста

плоскостью (001) (рис. 2 а). Подача отрицательного потенциала смещения  $-50$  В (рис. 2 б) приводит к усилению степени текстуры плоскостью (00.1). При плавающем потенциале, в отличие от отрицательного, степень текстуры существенно уменьшается (рис. 2 в). Подача положительного потенциала смещения, также приводит к значительному повышению степени текстуры, наблюдается существенная асимметрия пиков (001) и (002) (рис. 2 г), что указывает на дефекты упаковки.

### 3. Выводы

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что сильнотекстурированные нанокристаллические пленки диборида тантала с преимущественной текстурой роста плоскостью (00.1) формируются при различных потенциалах смещения подаваемых на подложку:  $+50$  В при ВЧ-магнетронном распылении и  $-50$  В при магнетронном распылении на постоянном токе (рис. 1б и 2б).

Результаты проведенных исследований показали, что знак и величина приложенного потенциала смещения имеет определяющее влияние на формирование структуры пленок диборида тантала, при использовании ВЧ- и ПТ-магнетронного распыления, что в конечном итоге, определяет их физико-механические и электрофизические свойства.

- [1] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, *Thin Solid Films* 475 (205) 208.
- [2] A.I. Bazhin, A.A. Goncharov, A.D. Pogrebnyak, V.A. Stupak, S.A. Goncharova, *Phys. Met. Metall.* 117 (2016) 594.
- [3] F. Kunc, J. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 744.
- [4] A.A. Goncharov, V.A. Konovalov, S.N. Dub, V.A. Stupak, V.V. Petukhov, *Phys. Met. Metall.* 107 (2009) 285.
- [5] A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov, *Phys. Met. Metall.* 114 (2013) 105.
- [6] A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov, V.V. Petukhov, *J. Superhard Mater.* 6 (2015) 76.
- [7] A.A. Goncharov, G.K. Volkova, V.A. Konovalov, V.V. Petukhov, *Phys. Met. Adv. Technol.* 28 (2006) 1621.
- [8] S. Yakovin, A. Zыkov, S. Dudin, V. Farenik, A. Goncharov, I. Shelest, V. Kuznetsov, *Probl. At. Sci. Tech.* 107 (2017) 187.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ  
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ**  
**NUMERICAL MODELING OF PLASMA-CHEMICAL ETCHING TECHNOLOGIES**

А.Г. Горобчук  
A.G. Gorobchuk

*Лаборатория анализа и оптимизации нелинейных систем,  
ФГБУН Институт вычислительных технологий СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева 6, Новосибирск, 630090, Россия,  
Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090, Россия, alg@eml.ru*

The technologies of plasma-chemical etching of silicon in  $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{H}_2$  RF discharge plasmas were simulated. The calculations were carried out based on generalized mathematical model, where the gas flow was described by the equations of multicomponent physical-chemical hydrodynamics. The effect of plasma kinetics on the production and mass transfer of active particles was studied.

Процессы плазмохимического травления получили широкое распространение в производстве изделий микроэлектроники. Обработка поверхностных слоев материалов осуществляется в реакторах плазмохимического травления. Под действием ВЧ-разряда исходные компоненты газовой смеси расщепляются с образованием химически активных атомов и радикалов, которые участвуют в многочисленных плазмохимических реакциях. В зависимости от обрабатываемого материала в качестве рабочих газов используются различные галогеносодержащие газы или их смеси, например, с  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др. Для получения качественного изделия в многооперационном технологическом процессе необходимо, чтобы однородность травления образцов была не хуже 99% на любых операциях. В связи с этим задачи исследования и оптимизации процессов плазмохимического травления, несомненно, являются важными и актуальными для развития технологий микроэлектроники.

Для исследования технологических процессов плазмохимического травления в работе предложена обобщенная физико-математическая модель [1], основанная на уравнениях многокомпонентной гидродинамики и включающая сложный теплообмен с учетом ИК излучения многоатомных молекул, эффекты разреженности, термодиффузию химически активных частиц, многокомпонентную кинетику газофазных и гетерогенных реакций. Наиболее общими моделями плазмохимических кинетик, использованными в расчетах, являются модели травления кремния в смесях  $\text{CF}_4$  с  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  [2, 3]. В них основными процессами принимались процессы диссоциации исходных компонент газовой смеси электронным ударом с образованием химически

активных частиц фтора и процессы объемной рекомбинации атомов и радикалов с участием третьего тела. Модель плазмы  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  включала 16 газофазных и 7 гетерогенных химических реакций на поверхности образца, в которых принимали участие 12 реагентов —  $\text{F}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COF}$ ,  $\text{COF}_2$ . Модель плазмы  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  включала 28 газофазных и 5 гетерогенных химических реакций на поверхности образца, в которых принимали участие 11 реагентов —  $\text{F}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . На поверхности образца рассматривались процессы адсорбции радикалов  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  и, кроме того, в  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  учитывалась хемосорбция кислорода. Распределения концентраций компонент находились из системы уравнений конвективно-диффузионного переноса. Правая часть данной системы уравнений содержала базовый набор газофазных химических реакций, которые устанавливали сложные взаимозависимости между скоростями генерации частиц. Скорость образования частиц  $i$ -го сорта записывалась в виде закона действующих масс, в котором дополнительно учитывалось неоднородное распределение плотности первичных электронов в разрядной плазме. Решение сформулированной задачи осуществлялось численно с использованием неявной итерационной схемы расщепления стабилизирующей поправки.

В расчетах рассматривался радиальный плазмохимический реактор, получивший широкое распространение в массовом производстве микросхем [2]. Рабочие режимы брались следующие: давление  $p = 0.5$  торр, расход газа при нормальных условиях  $Q = 100 - 800 \text{ см}^3/\text{мин}$ , средняя плотность электронов в ВЧ-разряде  $\bar{n}_e = 6 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ .

В плазме  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  в результате химических реакций атомарного кислорода с радикалами  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  высвобождаются дополнительные атомы фтора, что существенно увеличивает скорость травления (рис. 1, *a*). С увеличением содержания кислорода в газовой смеси все большая часть поверхности кремния становится пассивной из-за хемосорбированного кислорода (кривые 1-4 на рис. 1, *a*). Этот эффект усиливается с увеличением интенсивности процесса хемосорбции (увеличением параметра  $\alpha_o$ ) [2]. При этом среднее значение скорости спонтанного травления понижается, а ее максимальное значение смещается в область с низким содержанием кислорода (кривые 5, 6 на рис. 1, *a*). Одновременно растет расхождение максимальных значений нормированных средних скорости травления и концентрации фтора для их зависимостей от  $\text{O}_2$ , которое составляет величину 10–15%  $\text{O}_2$  при  $\alpha_o = 1$ , что подтверждает наблюдаемый в экспериментах сценарий процесса травления.

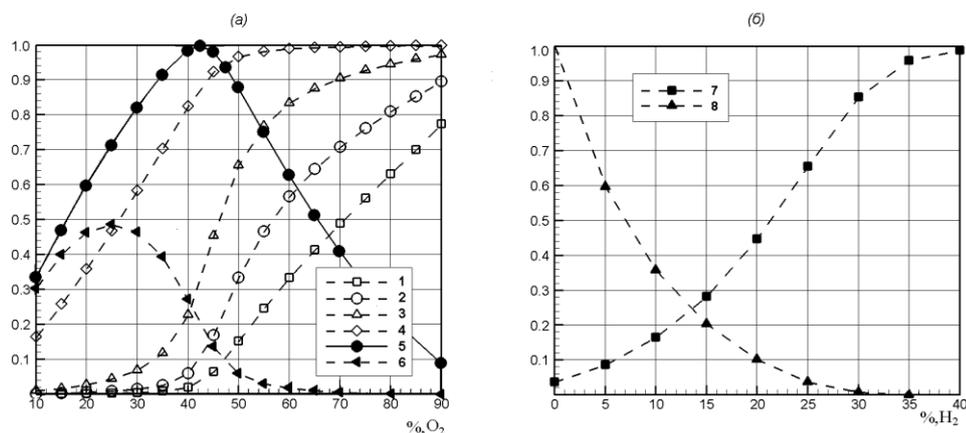


Рис. 1. Зависимости нормированной средней скорости травления и доли поверхности образца  $G_O$ , покрытой кислородом, от содержания  $O_2$  в  $CF_4/O_2$  (а); зависимости нормированной средней скорости травления и доли поверхности образца  $G_{CF_2}$ , покрытой  $CF_2$ , от содержания  $H_2$  в  $CF_4/H_2$  (б). Параметры:  $p = 0.2$  торр,  $Q = 200$  см<sup>3</sup>/мин. Обозначения: 1 - 4 –  $G_O$  при  $\alpha_O = 0.3, 1, 5, 100$ , соответственно; 5, 6 – скорость травления в  $CF_4/O_2$  при  $\alpha_O = 0.3, 100$ , соответственно; 7 –  $G_{CF_2}$ ; 8 – скорость травления в  $CF_4/H_2$ .

В плазме  $CF_4/H_2$  значительная часть фтора, которая образуется в результате диссоциации молекул  $CF_4$ , взаимодействует с атомарным водородом с образованием наибольшей компоненты смеси - фтористого водорода [3]. Одновременно на поверхности образца идут интенсивные процессы адсорбции радикалов  $CF_2$  (кривая 7 на рис. 1, б). С увеличением содержания водорода в газовой смеси доля поверхности образца, покрытая  $CF_2$ , быстро возрастает и достигает 100% при 40% добавке  $H_2$ . Процесс травления полностью прекращается при 35% добавке  $H_2$  в газовой смеси (кривая 8 на рис. 1, б). Основной канал снижения скорости травления кремния в  $CF_4/H_2$  связан с двумя процессами — уменьшением фтора в результате взаимодействия с водородом и интенсивной пассивацией поверхности кремния радикалами  $CF_2$ .

Таким образом, добавка компонент  $O_2/H_2$  во фторуглеродную  $CF_4$  позволяют эффективно управлять процессом травления кремниевых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-01-00209), гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ (проект № НШ-7214.2016.9.).

1. Yu.N. Grigoryev, A.G. Gorobchuk. Notes on numerical fluid mechanics and multidisciplinary design. Computational science and high performance computing. 88 (2005) 229.
2. Yu.N. Grigoryev, A.G. Gorobchuk, Russian Microelectronics. 36 (2007) 321.
3. A.G. Gorobchuk. Communication in computer and information science. 549 (2015) 44.

# ГЕНЕРАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ПЛАЗМЫ

## GENERATION OF HIGH ENERGY ELECTRONS IN METAL UNDER THE ACTION OF THERMAL ATOMS OF HYDROGEN AND DEUTERIUM FROM PLASMA

Д.В. Гранкин<sup>1</sup>, А.И. Бажин<sup>2</sup>, В.П. Гранкин<sup>1</sup>  
D.V. Grankin<sup>1</sup>, A.I. Bazhin<sup>2</sup>, V.P. Grankin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кафедра информатики, Приазовский государственный технический университет, 87500, ул. Университетская, 7, Мариуполь, Украина, e-mail: victor.grankin@gmail.com;*

<sup>2</sup>*Научный физико-технологический центр, Харьковский национальный университет, 61000, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина*

The nature of high-energy electrons generated in thin metal films under the influence of hydrogen from hydrogen plasma is considered. It is shown that the effect is associated with the accommodation of the reaction energy via the electronic channel, and the probability of this process depends on the energy of the electronic transition in a solid. It is found a method and it is calculated the efficiency of nonadiabatic chemo-electronic energy conversion (several tens of percent) in structures for hydrogen economy based on a Schottky diode.

Процессы рассеяния энергии на поверхности посредством элементарных процессов, в том числе электронных возбуждений, в момент времени, когда происходит акт образования возбужденного продукта в каталитической реакции, являются неотъемлемой частью физики и химии плазмы. Электронное возбуждение в реакции приводит к возникновению высокоэнергетических электронов в металле с энергией 1-3 эВ [1], которые называются «горячие электроны». Для металлов создание электронно-дырочных пар под действием химической реакции регистрируется с помощью диода Шоттки, если энергия горячего электрона превышает величину барьера Шоттки  $\phi$  [1]. Горячий электрон баллистически преодолевает барьер, попадает в полупроводник и образует хемоток. В работе [2] предложен каталитический нанодиод с переменной  $\phi$  на основе структуры металл–диэлектрик–металл (Au/TaO<sub>x</sub>/Ta). Высота барьера меняется в ту или иную сторону за счет приложения поля к переходу и производится спектроскопия хемотока.

Высокоэнергетическая аккомодация энергии химической реакции по электронному каналу раньше, чем в металлах, была обнаружена в полупроводниках и диэлектриках. Об этом свидетельствуют, например явления гетерогенной хемилюминесценции и хемозмиссии электронов. Вместе с тем, для полупроводников и диэлектриков, так же как и для металлов, нет надежных данных о вероятности аккомодации энергии реакции по электронному каналу от энергии электронного

перехода в твердом теле. В работе [3] был обнаружен эффект увеличения на несколько порядков вероятности аккомодации энергии гетерогенной химической реакции по электронному каналу за счет облучения образца УФ светом и показано, что это связано с эффективной передачей энергии реакции электронам на ловушках, которые заселяются за счет УФ облучения. В работе [4] установлено, что константа скорости электронного возбуждения атомами Н экспоненциально растет с уменьшением энергии электронного перехода в твердом теле. Это дает основу для расчета эффективности и КПД неадиабатического хемозлектронного преобразования энергии в диодах Шоттки, что являлось целью работы.

Хемоток возбуждается при протекании на поверхности диода Шоттки большого числа экзотермических химических реакций [5]. Для водорода — это реакция адсорбции и рекомбинации атомов Н на поверхности. В работе [4] найдена функция распределения горячих электронов по энергиям в металле, генерируемых энергией химической реакции:

$$f(E) = \frac{1}{\Theta_{\text{хар}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар}}). \quad (1)$$

Здесь  $\Theta_{\text{хар}}$  — характеристическая энергия реакции.

С учетом (1) общее число горячих электронов и электронов с энергией  $E \geq \varphi$ , которые генерируются за счет реакции на  $1 \text{ см}^2$  поверхности за 1 секунду равно, соответственно:

$$n = w \int_0^{\infty} \frac{1}{\Theta_{\text{хар}}} \cdot \exp(-E/\Theta_{\text{хар}}) dE, \quad n(E \geq \varphi) = w \int_{\varphi}^{\infty} \frac{1}{\Theta_{\text{хар}}} \cdot \exp(-E/\Theta_{\text{хар}}) dE, \quad (2)$$

где  $w$  — число реакционных превращений на  $1 \text{ см}^2$  за 1 секунду. Выход хемотока равен:

$$\alpha = \frac{n(E \geq \varphi)}{n} = \frac{1}{\Theta_{\text{хар}}} \int_{\varphi}^{\infty} \exp(-E/\Theta_{\text{хар}}) dE = \exp(-\varphi/\Theta_{\text{хар}}). \quad (3)$$

В работе [2] экспериментально определен выход хемотока для диода Шоттки Au/TaO<sub>x</sub>/Ta с высотой барьера  $\varphi = 1,7 \text{ эВ}$ , который возбуждается Н-атомами,  $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$ . Рассчитаем  $\alpha$ , используя выражение (3) и полученное в работе [4] значение  $\Theta_{\text{хар}} = 0,173 \text{ эВ}$ . Величина выхода хемотока равна  $\alpha^{\text{теор}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ . Видно, что  $\alpha^{\text{теор}}$  с хорошей точностью совпадает с экспериментальным значением  $\alpha$ , полученным в [2].

Для расчета КПД преобразования химической энергии в электрическую воспользуемся следующими соотношениями. Ток в цепи, возникающий за счет реакции на поверхности диода Шоттки площадью  $1 \text{ см}^2$ , равен:  $I = ne^-(E \geq \phi)$ , где  $e^-$  – заряд электрона. Генерируемая диодом Шоттки электрическая мощность равна:

$$P = IU = w\phi \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар}}). \quad (4)$$

В (4) учтено, что хемо-ЭДС  $U = \phi/e^-$ . Энергия, которая выделяется на  $1 \text{ см}^2$  за 1 секунду на поверхности диода Шоттки в результате реакции, равна:  $W_{\text{реак}} = wQ$ , где  $Q$  – энерговыделение в элементарном акте реакции. Тогда КПД равен:

$$\eta = \frac{P}{W_{\text{реак}}} = \frac{\phi}{Q} \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар}}). \quad (5)$$

Из условия  $\partial\eta/\partial\phi = 0$  КПД будет максимальным при  $\phi = \Theta_{\text{хар}}$ , то есть  $\eta^{\text{max}} = \Theta_{\text{хар}}/eQ$ . Учитывая, что  $\Theta_{\text{хар}} \leq Q$  имеем  $\eta^{\text{max}} = \Theta_{\text{хар}}/eQ \leq 1/e = 36\%$ . Это достаточно высокая величина, соизмеримая с КПД фотоэлектронных преобразователей в солнечной энергетике.

В работе [6] для описания электронных процессов в твердых телах, возникающих за счет гетерогенной реакции на поверхности, предложен механизм многоквантового колебательно-электронного перехода. Согласно ему находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны кристалла способны перейти в возбужденное состояние за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных возбуждений. По этому механизму вероятность генерации электрона в твердом теле с энергией  $E$ , стимулированная  $N_2^V L$  равна:

$$P_i(E) = A \exp(-E_p/\hbar\omega_0), \quad (6)$$

где  $\hbar\omega_0 = 0,545 \text{ эВ}$  – энергия колебательного кванта  $N_2$  на первом колебательном уровне,  $p$  – ангармонический фактор,

$$p = \frac{x \ln x}{x - 1}, \quad x = \frac{4q + \hbar\omega_0}{\varepsilon_{\text{mn}} + \hbar\omega_0}, \quad (7)$$

где  $q$  – энергия связи атомов в молекуле (например, в  $N_2$  или  $D_2$ ),  $\varepsilon_{\text{mn}}$  – энергия чисто колебательного перехода.

Из сравнения выражения (6) с зависимостью (1) видно, что  $\Theta_{\text{хар}} = \hbar\omega_0/p$  и функция распределения электронов по энергиям, генерируемых в металле химической реакцией, и выход хемотока равны, соответственно:

$$f(E) = \frac{P}{\hbar\omega_0} \exp(-E_p/\hbar\omega_0),$$

$$\alpha = \exp(-\varphi p/\hbar\omega_0). \quad (8)$$

Видно, что  $\alpha$  зависит, как от параметров твердого тела, так и реагирующего газа, а также, что должен проявляться изотопный эффект. В работе [2] экспериментально наблюдался изотопный эффект для хемотока в реакции атомов водорода и дейтерия. Найденное значение  $\alpha$  при возбуждении Au/TaO<sub>x</sub>/Ta атомами дейтерия, было меньше, чем  $\alpha$  при возбуждении поверхности Au атомами H и было равно  $\alpha_D = (1,1 \pm 0,1)10^{-5}$ . Сделаем оценку выхода хемотока для системы атомарный дейтерий – Au/TaO<sub>x</sub>/Ta, используя выражение (8), полученное в приближении многоквантового колебательно-электронного механизма. Для этой системы D–Au/TaO<sub>x</sub>/Ta  $\varphi = 1,7$  эВ,  $\hbar\omega_0 = 0,387$  эВ,  $q = 4,56$  эВ. Тогда  $x = 8,92$  и  $p = 2,46$ . Подставив в (8), имеем  $\alpha_D^{\text{теор}} = 2 \cdot 10^{-5}$ . Полученное значение  $\alpha_D^{\text{теор}}$  достаточно близко к значению  $\alpha_D$ , найденному в опыте.

До последнего времени существовал пробел в знании законов и механизмов энергообмена (аккомодации энергии химической реакции) в реакционных столкновениях газ – поверхность с участием электронной подсистемы кристалла. Обнаруженная в последнее время передача колебательной энергии в актах столкновения газофазных колебательно-возбужденных молекул с поверхностью электронным состояниям в диэлектрике, полупроводнике или металле, а также обнаружение хемотока показывает, что электронная подсистема в кристалле является полноправным участником релаксационных процессов в системе газ – твердое тело. Энергообмен осуществляется посредством электрон-дипольного (квадрупольного) взаимодействия между электронами твердого тела и переменным дипольным (квадрупольным) моментом колебательно-возбужденной частицы (продукта реакции), образованной в химической реакции. Полученные результаты показывают направление работы по созданию эффективных генераторов тока для водородной энергетики на основе хемозлектронного преобразования энергии в диодах Шоттки.

1. H.Nienhaus, Surf. Sci. Rep. 45 (2002) 3.
2. B.Mildner, E.Hasselbrink, D.Diesing, Chem. Phys. Lett. 432 (2006) 133.
3. В.П.Гранкин, Письма в ЖТФ, 14 (1994) 27.
4. В.П.Гранкин, Д.В.Гранкин, Письма в ЖТФ, 24 (2015) 29.
5. I.I.Nedrygailov, J.Y.Park, Chem. Phys. Lett. 645 (2016) 5.
6. Ю.И.Тюрин, Поверхность. Физика, химия, механика. 9 (1986) 115.

**ПОДАВЛЕНИЕ ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ТИТАНА ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ С ПОМОЩЬЮ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**  
**MITIGATION OF ION IRRADIATION-INDUCED HYDROGEN DESORPTION FROM TITANIUM BY PROTECTIVE COATINGS**

А.Е. Евсин, Л.Б. Беграмбеков, С.С. Довганюк, А.С. Каплевский  
A.E. Evsin, L.V. Begrambekov, S.S. Dovganyuk, A.S. Kaplevsky

*Кафедра «Физика Плазмы», НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия,  
e-mail:evsin@plasma.mephi.ru*

The barrier properties of yttria and titanium nitride coatings against hydrogen desorption from titanium were investigated. Both coatings provoked the significant increase of the temperature range of hydrogen desorption and the decrease of hydrogen losses from titanium caused by the prolonged heating. However, under irradiation by the ions of  $H_2+O_2$  plasma the barrier properties of titanium nitride degraded.

**Введение.** Гидридообразующие металлы могут содержать в себе значительные концентрации изотопов водорода, благодаря чему находят широкое применение в качестве водородных сорбентов в различных устройствах, например, в качестве мишеней нейтронных трубок. В процессе эксплуатации нейтронной трубки снижение концентрации изотопов водорода в мишени, представляющей собой слой-сорбент (титан, цирконий или скандий) на молибденовой подложке, приводит к снижению эффективности трубки и сокращению её ресурса.

Одним из возможных путей предотвращения водородных потерь из мишени является осаждение на ее поверхность покрытия, являющегося для водорода диффузионным барьером [1, 2]. При выборе материала покрытия принципиально важно, чтобы его барьерные свойства не деградировали в процессе ионной бомбардировки. Однако в настоящее время закономерности изменения свойств защитных покрытий под действием ионного облучения изучены недостаточно.

В работе исследуется влияние покрытий оксида иттрия и нитрида титана на характер десорбции изотопов водорода из титанового слоя-сорбента на молибденовой подложке; изучается термическая и радиационная устойчивость данных покрытий.

**Методика проведения экспериментов.** Покрытия осаждались в плазме электронно-индуцированного газового разряда с накальным катодом. Давление остаточного газа в камере напыления во всех экспериментах было  $<1 \times 10^{-3}$  Па, давление рабочего газа –  $1.3 \times 10^{-1}$  Па. В качестве основного компонента рабочего газа использовался аргон. Энергия ионов, облучающих поверхность формирующегося покрытия, не превышала 20 эВ, а температура образца – 450 К.

Титановый слой-сорбент толщиной 1 мкм осаждался в плазме  $\text{Ar} + 5\% \text{D}_2$  на молибденовые пластинки размером  $7 \times 7 \times 0.5 \text{ мм}^3$ . Таким образом, насыщение слоя-сорбента дейтерием происходило в процессе его напыления. На часть образцов после слоя-сорбента осаждалось покрытие оксида иттрия (в плазме  $\text{Ar} + 20\% \text{O}_2$ ) или нитрида титана (в плазме  $\text{Ar} + 25\% \text{N}_2$ ) толщиной 50 нм.

Исследование термической и радиационной устойчивости покрытий и ТДС-анализ образцов проводились на установке «МИКМА» [3]. При проведении ТДС-анализа образец нагревался от  $\approx 300 \text{ К}$  до  $1500 \text{ К}$  со скоростью  $5 \text{ К/с}$  и измерялся поток десорбции из образца. Исследование термической устойчивости защитного покрытия заключалось в выдержке образца при температуре  $623 \text{ К}$  (рабочей температуре мишени нейтронной трубки) в течение 4 ч. Поток десорбции измерялся в течение всей процедуры. Затем образец охлаждался до  $\approx 300 \text{ К}$  и методом ТДС измерялось количество газов, оставшихся в образце после прогрева. Радиационная устойчивость исследовалась путем облучения образцов ионами водородной плазмы с  $2\%$  и  $30\% \text{O}_2$  (в основном,  $\text{H}_2^+$ ) с энергией  $650 \text{ эВ/ат}$ , потоком  $5 \times 10^{19} \text{ м}^{-2} \text{с}^{-1}$  дозой  $1.8 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$  в течение 1 ч при температуре  $623 \text{ К}$ . После облучения проводился ТДС-анализ образцов. До и после облучения рельеф и состав поверхностного слоя образцов анализировались с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3, снабженного модулем энергодисперсионного анализа.

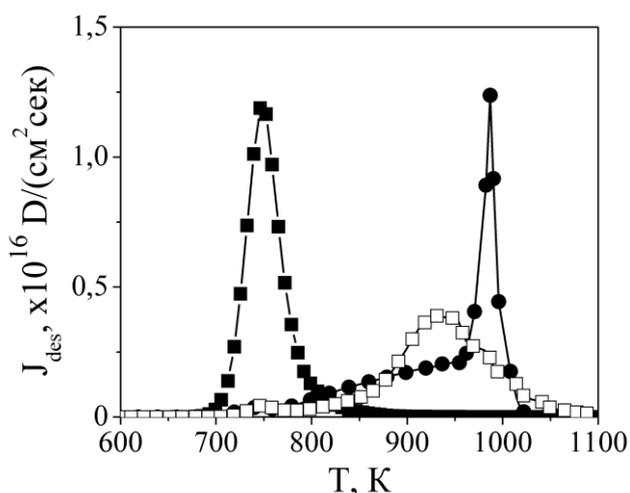


Рис. 1. ТДС-спектры дейтерия из образцов:  
 ■ – Мо + слой-сорбент (Ti);  
 □ – Мо + слой-сорбент (Ti) + оксид иттрия;  
 ● – Мо + слой-сорбент (Ti) + нитрид титана.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Результаты ТДС-анализа показали, что осаждение оксида иттрия и нитрида титана на титановый слой-сорбент приводит к увеличению температуры максимума термо-десорбции дейтерия из этого слоя (рис. 1). Сдвиг ТДС-пика дейтерия из образца, покрытого оксидом иттрия, составил  $\approx 180 \text{ К}$ , из образца с покрытием нитридом титана –  $\approx 240 \text{ К}$ .

В ходе исследования термической стойкости образцов было установлено, что выдержка молибдена со слоем-сорбентом (без защитных покрытий) при температуре  $623 \text{ К}$  в течение 4 ч приводит к выходу  $\approx 67\%$  дейтерия, содержавшегося в слое-

сорбенте (табл. 1). Причем за первый час выдержки десорбируется  $\approx 18\%$  атомов. В процессе аналогичного прогрева образцов, покрытых оксидом иттрия и нитридом титана, десорбция дейтерия из слоя-сорбента за 4 ч оказалась пренебрежимо малой.

Увеличение температуры десорбции дейтерия и отсутствие потерь дейтерия из слоя-сорбента при длительном прогреве свидетельствует о лучших в сравнении с оксидом титана барьерных свойствах покрытий оксида иттрия и нитрида титана по отношению к десорбции дейтерия, содержащегося в слое-сорбенте.

Таблица 1

	Мо + слой-сорбент (Ti)	Мо + слой-сорбент (Ti) + нитрид титана	Мо + слой-сорбент (Ti) + оксид иттрия
Концентрация дейтерия в слое-сорбенте после осаждения $\times 10^{21} \text{ см}^{-3}$	1.2	1.1	1.1
Десорбция дейтерия в процессе выдержки при 623 К в течение 1 ч/4 ч	18% / 67%	- / <5%	- / <5%
Десорбция дейтерия в процессе облучения при 623 К в течение 1 ч	<5%	70%	<5%

Если выдержка образца без защитных покрытий при температуре 623 К сопровождалась облучением ионами плазмы  $\text{H}_2+2\%\text{O}_2$  или  $\text{H}_2+30\%\text{O}_2$  с энергией 650 эВ/ат, то заметной потери дейтерия не наблюдалось (табл. 1). Кроме того, при последующем ТДС-анализе облученного образца дейтерий десорбировался при больших температурах (рис. 2). Аналогичное облучение образца, покрытого оксидом иттрия, также не вызывало десорбции дейтерия, в то время как из образца с покрытием нитрида титана при облучении ионами плазмы  $\text{H}_2+30\%\text{O}_2$  десорбировалось 70% атомов дейтерия (табл. 1). Таким образом, ионное облучение слоя-сорбента, имеющего на поверхности лишь естественную оксидную пленку, подавляет десорбцию дейтерия. Результат эксперимента с покрытием нитрида титана может быть следствием деградации его барьерных свойств под действием ионного облучения, что не позволяет рассматривать его в качестве защитного покрытия для мишени нейтронной трубки.

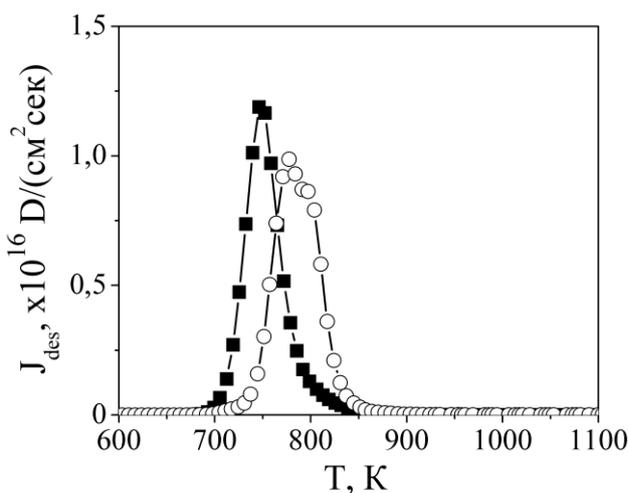


Рис. 2. ТДС-спектры дейтерия из образца Мо + слой-сорбент (Ti):  
 ■ — до облучения ионами;  
 ○ — после облучения ионами.

После облучения обоих типов покрытий в ТДС-спектрах дейтерия появились пики при температуре  $\approx 780$  К (рис. 3), характерные для ТДС-спектров дейтерия из облученного титанового слоя-сорбента (рис. 2), что указывает на частичную деградацию покрытия, по-видимому, вызванную их распылением в процессе облучения. Энергодисперсионный анализ подтвердил отсутствие защитных покрытий на отдельных участках поверхности. Этот результат свидетельствует о необходимости обеспечения возобновления барьерных диффузионных покрытий мишени в процессе эксплуатации нейтронной трубки.

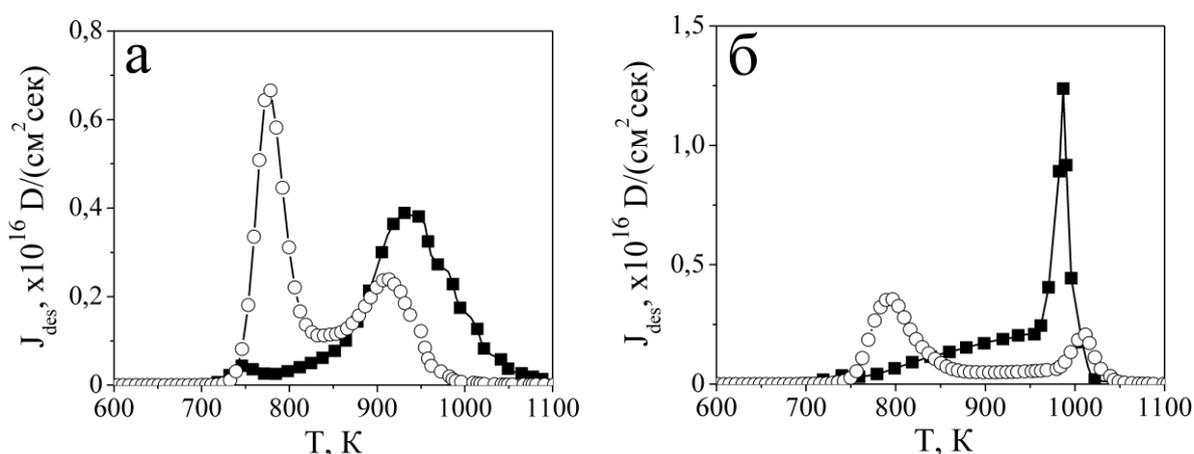


Рис. 3. ТДС-спектры дейтерия из образцов:  
 (а) Мо + слой-сорбент (Ti) + оксид иттрия; (б) Мо + слой-сорбент (Ti) + нитрид титана:  
 ■ – до облучения ионами; ○ – после облучения ионами.

**Выводы.** Установлено, что температура десорбции дейтерия из титанового слоя-сорбента существенно повышается, если покрывать его тонким слоем оксида иттрия или нитрида титана. Показано, что в процессе выдержки образцов с покрытиями обоих типов при рабочей температуре мишени нейтронной трубки, как без облучения, так и с облучением ионами плазмы  $H_2+2\%O_2$  десорбция дейтерия не происходит. Облучение нитрида титана ионами плазмы  $H_2+30\%O_2$ , вызывает деградацию его барьерных свойств и способствует десорбции дейтерия из слоя-сорбента, в то время как оксид иттрия сохраняет свои барьерные свойства под облучением. Распыление защитных покрытий бомбардирующими ионами требует создания системы их возобновления при использовании в нейтронных трубках.

1. A.M. Zakharov, O.A. Dvoichenkova, A.E. Evsin. Phys. At. Nucl. 78(14) (2015) 1643.
2. L.B. Begrambekov, O.A. Dvoichenkova, A.E. Evsin, A.M. Zakharov, A.S. Kaplevsky, P.A. Shigin. J. Surf. Invest. 10(5) (2016) 1072.
3. A. Airapetov, L. Begrambekov, S. Brémond, D. Douai, A. Kuzmin, Y. Sadovsky, P. Shigin, S. Vergasov. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S1042.

# **ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ТИТАНА НА КИНЕТИКУ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВЫЙ СПЛАВ Э-110**

## **INFLUENCE OF PLASMA IMMERSION TITANIUM ION IMPLANTATION ON HYDROGEN PERMEATION INTO ZIRCONIUM ALLOY E110**

Е.Б. Кашкаров<sup>1</sup>, Н.Н. Никитенков<sup>1</sup>, А.Н. Сутыгина<sup>1</sup>, М.С. Сыртанов<sup>1</sup>, С.А. Захарченко<sup>1</sup>  
E.B. Kashkarov<sup>1</sup>, N.N. Nikitenkov<sup>1</sup>, A.N. Sutygina<sup>1</sup>, M.S. Syrtanov<sup>1</sup>, S.A. Zakharchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Россия, e-mail: egor\_kashkarov@mail.ru;*

This paper describes hydrogenation behavior of Ti-implanted E110 zirconium alloy. Titanium ions were implanted using filtered metal vapor vacuum arc at 1.5 kV pulsed bias (100 kHz frequency and 5  $\mu$ s pulse length) for 5, 15 and 30 min. Gas-phase hydrogenation were performed at 360 °C. Phase composition, surface microstructure, valence state and elemental distribution were studied to identify the mechanism of hydrogen interaction with Ti-modified surface layer.

### **Введение**

Циркониевые сплавы получили широкое применение в ядерной энергетике благодаря низкому сечению захвата тепловых нейтронов, коррозионной стойкости и высоким механическим свойствам. Из циркониевых сплавов изготавливают оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭлов), дистанционирующие решетки сборок ТВЭлов, а также трубы технологических каналов водо-водяных энергетических реакторов. В процессе эксплуатации в результате радиолиза теплоносителя и коррозии происходит накопление водорода в циркониевых сплавах, что приводит к выпадению гидридов циркония и охрупчиванию сплавов. Дальнейшее развитие атомной энергетики требует создания новых материалов или модифицирование поверхностного слоя имеющихся сплавов для защиты изделий от водородного охрупчивания [1]. В результате можно увеличить выгорание ядерного топлива без замены тепловыделяющихборок и повысить безопасность эксплуатации ядерных реакторов.

Одним из перспективных методов модифицирования микроструктуры и элементного состава поверхностных слоев конструкционных материалов является плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ) [2]. Основным преимуществом ионной имплантации, является отсутствие проблем с адгезией слоя, как например, в случае осаждения тонкопленочных покрытий. При ПИИИ могут формироваться интерметаллидные фазы и твердые растворы высокой концентрации, что, как правило, приводит к значительному упрочнению, повышению износостойкости и коррозионной стойкости материала.

В предыдущих работах [3, 4] было показано существенное снижение скорости проникновения водорода в циркониевый сплав при ПИИИ титана и преимущественный захват водорода модифицированным слоем. Кроме того, в работе [5] показано повышение коррозионной стойкости циркониевого сплава после имплантации ионов титана. Однако комплексных исследований взаимодействия водорода с модифицированной поверхностью, влияния толщины и структуры модифицированного слоя на скорость проникновения и накопления водорода не проводилось. Таким образом, целью настоящей работы было установление закономерностей взаимодействия водорода с поверхностно-модифицированным циркониевым сплавом Э-110 в зависимости от параметров ПИИИ.

### **Схема эксперимента**

В качестве материала мишени для имплантации использовали образцы размером  $20 \times 20 \times 1$  мм из циркониевого сплава Э-110. Поверхность образцов была предварительно отшлифована и отполирована до средней высоты шероховатостей  $R_a = 60$  нм. Образцы промывали спиртом и помещали в вакуумную камеру. Остаточное давление в вакуумной камере составляло  $1.5 \times 10^{-3}$  Па. Перед нанесением покрытия образцы подвергались очистке в плазме тлеющего разряда (Ar) для удаления оксидного слоя и органических загрязнений. В качестве источника ионов титана применялся вакуумно-дуговой испаритель с титановым катодом марки ВТ1-00 (степень чистоты 99.95%). Коаксиальный плазменный фильтр использовался для фильтрации плазменного потока от микрокапельной фракции. ПИИИ проводилась при следующих параметрах: ток дуги 70 А, давление (аргон) 0.15 Па, время имплантации 5, 15, 30 мин, импульсное напряжение смещения 1500 В, частота следования импульсов 100 кГц, длительность импульса 5 мкс.

### **Результаты и их обсуждение**

Морфология поверхности циркониевого сплава Zr-1Nb, подвергнутого ПИИИ титана представлена на рис. 1. На поверхности видны следы от полировки образцов и сферические микрокапли, образующиеся в результате испарения материала в катодном пятне при вакуумно-дуговом разряде. С увеличением времени имплантации титана на поверхности образуется ячеистая структура (кратеры) с размерами ячеек от нескольких микрон до исчезающе малых (рис. 1в). При этом средняя шероховатость поверхности  $R_a$  увеличивается от 57 нм при 5 мин. имплантации до 98 нм при 30 мин. имплантации.

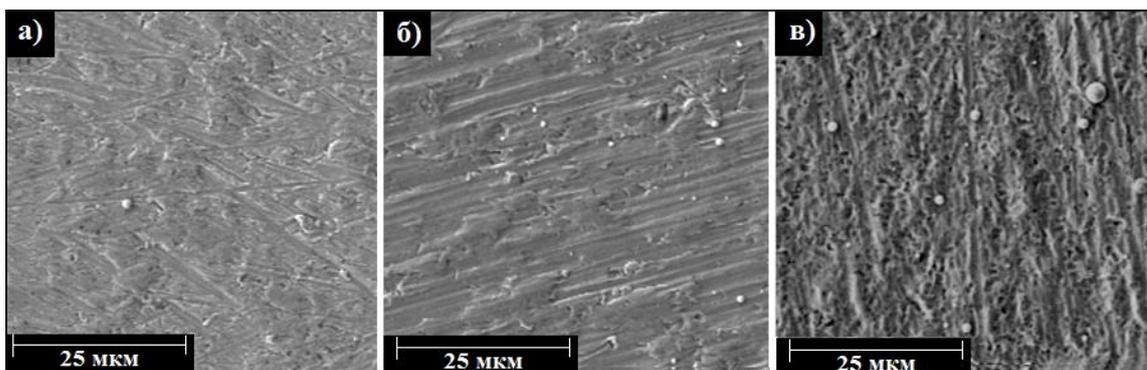


Рисунок 1. СЭМ поверхности циркониевого сплава Э-110 после ПИИИ титана в течение 5 мин. (а), 15 мин. (б) и 30 мин. (в).

Наводороживание циркониевого сплава до и после модифицирования поверхности проводилось из газовой фазы при температуре 360 °С в течение часа. Кинетические кривые поглощения водорода, характеризующиеся падением давления водорода в камере, представлены на рис. 2. Важно отметить, что сравнение кинетики наводороживания проводилось с исходным циркониевым сплавом, содержащим защитную окисную пленку ( $ZrO_2$ ) на поверхности. Снижение скорости проникновения водорода наблюдается после имплантации титана в циркониевый сплав в течение 15 мин. и 30 мин. Рассчитанные значения скорости сорбции водорода показывают снижение скорости наводороживания в 1,9 раз (15 мин.) и 2,6 раз (30 мин.) в сравнении с исходным циркониевым сплавом.

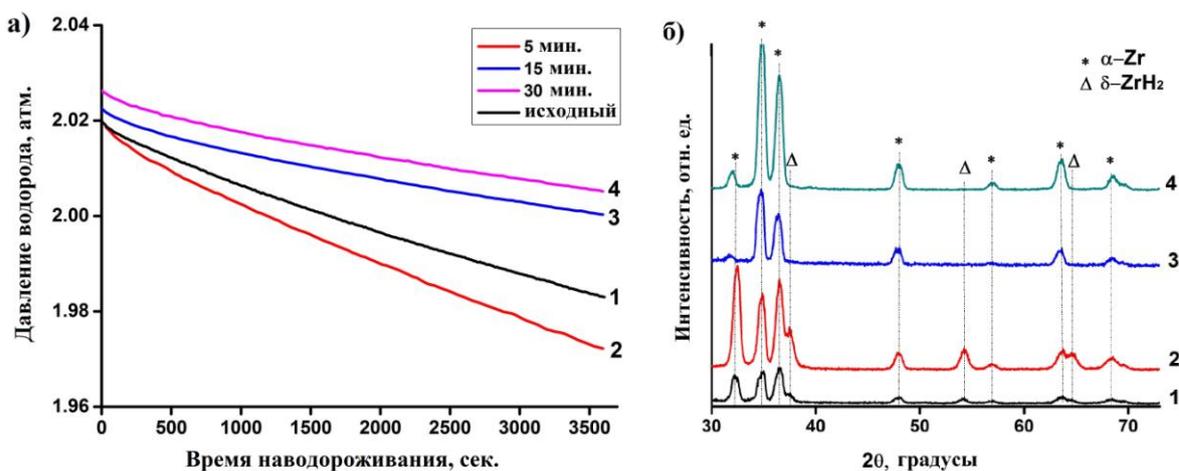


Рисунок 2. Кинетические кривые поглощения водорода после имплантации титана (а) и соответствующие диффрактограммы образцов после наводороживания (б).

Анализ диффрактограмм циркониевого сплава Э-110 после ПИИИ показал, что титан находится в растворенном состоянии в решетке α-циркония. После наводороживания, в исходном образце и образце имплантированном титаном в течение 5 мин. образуются δ-гидриды циркония, в то время как в модифицированных в течение 15 и 30 мин. образцах фазовых изменений не происходит. Измеренные концентрации

водорода в образцах составили: 1100 ppm – для исходного циркониевого сплава и 1400, 210 и 180 ppm – для имплантированного титаном в течение 5, 15, 30 мин., соответственно. Результаты концентрации водорода в образцах хорошо коррелируют с данными кинетики сорбции водорода.

Снижение скорости проникновения водорода в циркониевый сплав вызвано наличием оксидной пленки на модифицированной поверхности, состоящей из оксидов  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , что было показано по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) фотоэлектронов Zr 3d, Ti 2p и O 1s (рис. 3).

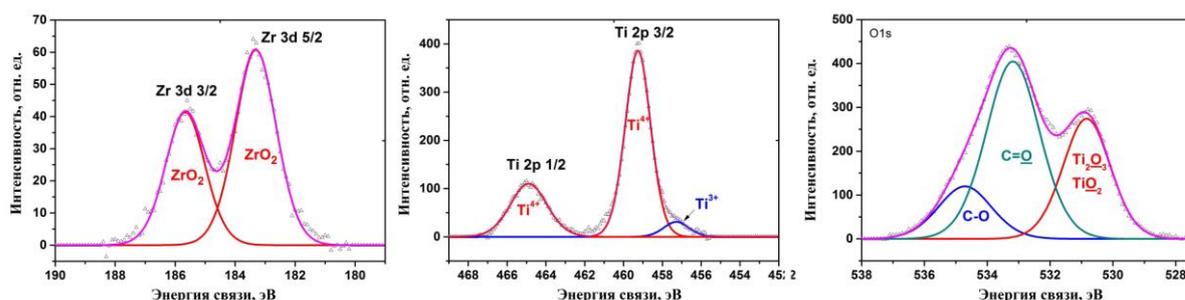


Рисунок 3. РФЭС спектры Zr 3d, Ti 2p и O 1s.

### Выводы

В данной работе была изучена кинетика проникновения водорода в циркониевый сплав Э-110, подвергнутый ПИИИ титана в течение различного времени. Показано, что фазовый состав сплава после имплантации не изменяется, титан находится в растворенном состоянии. Показано снижение скорости проникновения водорода в поверхностно-легированный сплав в зависимости от толщины модифицированного слоя. Скорость сорбции водорода циркониевым сплавом была снижена в 2,6 раз после имплантации титана в течение 30 мин. по сравнению с исходным сплавом, содержащим поверхностную оксидную пленку. Основной причиной снижения скорости проникновения водорода является наличие оксидов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  на поверхности после ПИИИ титана. Скорость проникновения водорода в циркониевый сплав также снижается с увеличением концентрации титана и толщины модифицированного слоя.

1. A. Zielinski, S. Sobieszczyk, Intern. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 8619.
2. J.R. Conrad, R.A. Dodd, S. Han, M. Madapura, J. Scheuer, K. Sridharan, F. J. Worzala, J. Vac. Sci. Technol. 8 (1990) 3146.
3. E.B. Kashkarov, N.N. Nikitenkov, M.S. Syrtanov, A.N. Sutygina, I.A. Shulepov, A.M. Lider, Appl. Surf. Sci. 370 (2016) 142.
4. E.B. Kashkarov, N.N. Nikitenkov, A.N. Sutygina, M.S. Syrtanov, O.V. Vilkhivskaya, T.S. Pryamushko, V.N. Kudiiarov, L. Volesky, Surf. Coat. Technol. 308 (2016) 2–9.
5. D.Q. Peng, X.D. Bai, F. Pan, H. Sun, B.S. Chen, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2196.

# ХАРАКТЕР ФОРМИРОВАНИЯ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ОСАЖДЁННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

## THE CHARACTER OF THE FORMATION OF THE RAMAN SPECTRA OF TITANIUM DIOXIDE FILMS DECREASED BY REACTIVE MAGNETIC SPRAYING

Е.С. Киселева<sup>1\*</sup>, Н.Н. Никитенков<sup>1</sup>, В. С. Сыпченко<sup>1</sup>.  
E.S.Kiseleva, N.N.Nikitenkov, V.S.Sypchenko

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, Россия

\*e-mail: [kellymod53@mail.ru](mailto:kellymod53@mail.ru)

**Аннотация.** A technique has been developed for layer-by-layer measurement of Raman spectra of nanostructured titanium dioxide films, which presupposes the preliminary spraying of their films with an ion beam of inert gases (in this case argon) at an angle to the surface of 450 or less. It has been established that the nature of the Raman spectrum of light in titanium dioxide coatings produced by reactive magnetron sputtering is affected both by the deviation from the stoichiometry of the main coating components and by the size of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

### **Введение**

Известно, что спектр рамановского рассеяния для частиц полупроводниковых материалов является дисперсионно – зависимым [1]. Но для каждого случая он определяется не только дисперсией размеров частиц, но также элементным и фазовым составом получаемых покрытий. В настоящей работе исследован характер формирования спектра рамановского рассеяния анатаза диоксида титана в зависимости от изменения стехиометрии основных элементов покрытия TiO<sub>2</sub>, и от размера его наночастиц. Актуальность исследования заключается в практическом использовании покрытий диоксида титана в качестве фотокатализаторов, химических сенсоров и так далее.

### **Методика эксперимента**

Покрытия диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) наносились реактивным магнетронным напылением. Для получения покрытий в качестве плазмообразующего газа использовалась смесь

кислорода ( $O_2$ ) и аргона (Ar): соотношения парциальных давлений для пленки  $TiO_2$  с заземленной подложкой составило:  $O_2: Ar = 3.5:0.05$ , а для покрытий, изготовленных с отрицательным смещением на подложке – это соотношение равно 1:1. В качестве подложки для нанесения покрытий, использовались образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Применялись, следующие параметры напыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере –  $10 Pa^{-1}$ , мощность 1 кВт, ток 3 А, температура поверхности образца при осаждении составляла 380 К. Скорость натекания рабочего газа – 5 мл в минуту, напряжение смещения подаваемое на подложку  $U_{см} = -60$  В. Частота следования импульсов – 60 кГц, коэффициент заполнения 85%, значения мощности и тока усредненные. 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 составляло (-60 В). 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. Толщина изученных покрытий была (150-270) нм. Распределение концентраций основных элементов, входящих в состав покрытий определялся методом оже-электронной спектроскопии. Структура осажденных пленок исследовалась методом рамановской спектроскопии. Спектры получены с использованием комплекса Centaur УН R, включающего в себя спектрометр с разрешением 0,01 нм, получаемым за счет использования монохроматора с двойной дисперсией. В качестве источника излучения применялся одномодовый лазер с длиной волны 538.2 нм, мощностью 50 мВт. Исследование плёнок по глубине с применением рамановского спектрометра производилось путём последовательного сканирования характерных точек на склоне кратера, полученном на образцах после исследования ВИМС. Исследования атомного и молекулярного состава приповерхностных слоев образцов проводилось методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе MS-7201 M.

### **Результаты и их обсуждение.**

Спектры рамановского смещения образцов  $TiO_2$  ( $U_{см} = 0$ ) и  $TiO_2$  ( $U_{см} = -60$  В) показаны на рисунках 1 и 2 соответственно. Доминирующей фазой обоих образцов является анатаз, так как в их спектрах присутствуют 3 пика, принадлежащих дважды вырожденным колебательным модам фононов  $E_{g1}$  ( $144\text{ см}^{-1}$ ),  $E_{g2}$  ( $199\text{ см}^{-1}$ ),  $E_{g3}$  ( $640\text{ см}^{-1}$ ) и 2 пика невырожденных колебательных мод фононов  $2B_{1g}$  ( $390\text{ см}^{-1}$ ,  $520\text{ см}^{-1}$ ).

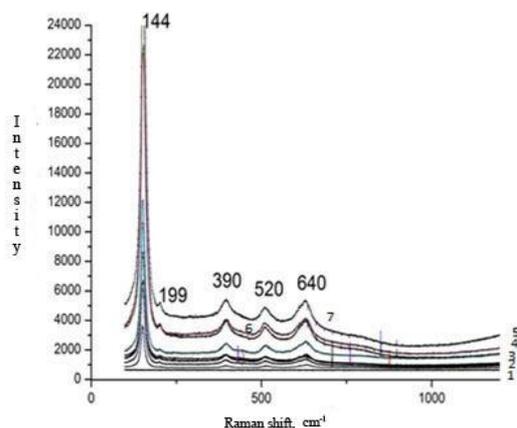


Рис.1. Рамановский спектр  $\text{TiO}_2$  (режим заземленной подложки).

$\text{TiO}_2(U_{\text{см}} = -60 \text{ В})$  (рис.2).

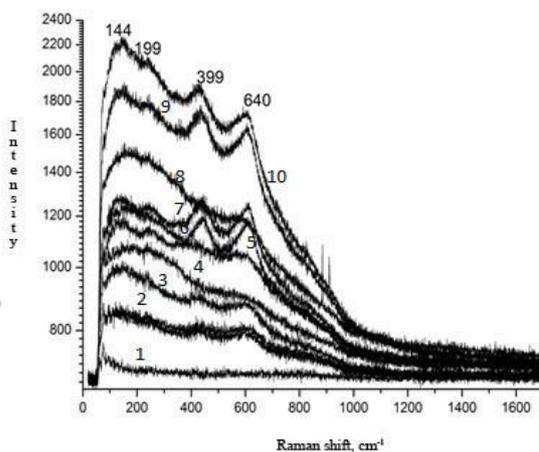


Рис.3. Рамановский спектр  $\text{TiO}_2$  (-60 В).

соответствующих им пиков становятся дисперсионно зависимыми, что и приводит к уменьшению интенсивности, размытию и смещению полос рамановского рассеяния. Так и в наших образцах мы видим данную закономерность: для образца  $\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$ ) (размер частиц 8.2 нм), интенсивность пика  $E_{g1}$  ( $144 \text{ см}^{-1}$ ) примерно в 10 раз меньше интенсивности пика  $E_{g1}$  ( $144 \text{ см}^{-1}$ ) для образца  $\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{см}}=0$ ) с размером частиц 13.6 нм и полосы рамановского рассеяния смещаются. По формуле Шерера с помощью данных рентгенофазового анализа определяли размер наночастиц покрытий диоксида титана. Так для диоксида титана ( $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$ ) равен 8.2 нм, а для образца диоксида титана в режиме без напряжения смещения на подложке – 13.6 нм. Вторая причина: кроме вышеописанного эффекта, на характер рамановского спектра также влияет изменение стехиометрического состава компонента покрытия диоксида титана  $\text{O}/\text{Ti}$ , при этом

Наиболее интенсивным и информативным является пик находящийся при  $144 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий дважды вырожденной колебательной моде фононов  $E_{g1}$ .

Интенсивность пика  $E_{g1}$  ( $144 \text{ см}^{-1}$ ) для  $\text{TiO}_2(U_{\text{см}}=0)$  (рис.1) превышает интенсивность пика  $E_{g1}$  образца  $\text{TiO}_2(U_{\text{см}} = -60 \text{ В})$  (рис.3) примерно в 10 раз. Отметим, что линии спектра комбинационного

рассеяния сильно уширены в высокочастотную область для образца

Такой характер рассеяния был рассмотрен в литературе и связан с двумя причинами: 1 – авторы работ [2] связывают это с наноразмерами частиц. Для кристаллических зерен, средний размер зерен которых приближается к величине менее 10 нм, в создании спектра комбинационного рассеяния принимают участие фононы всей зоны Бриллюэна. При этом частоты колебательных мод, интенсивности полуширины

наблюдается уширение линий рамановского спектра, что характерно для образца  $\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$ ). На рисунке 3 показано распределение концентраций элементов,

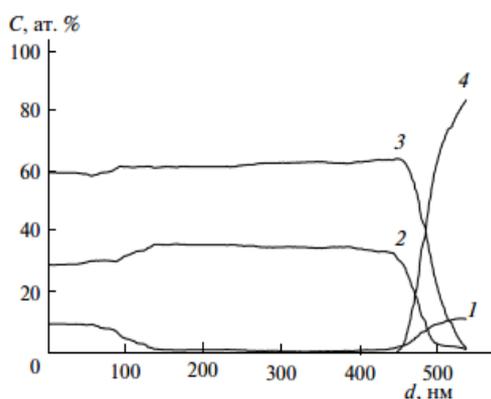


Рис.3. Распределение основных элементов, входящих в состав  $\text{TiO}_2$  ( $-60 \text{ В}$ )

входящих в состав исследуемого покрытия диоксида титана со смещением ( $-60 \text{ В}$ ). Отношение  $\text{O}/\text{Ti}$  составляет 1.95. Данное распределение объясняется соотношением кислорода к азоту при напылении образцов (как было описано ранее: для образцов с отрицательным напряжением смещения на

подложке, оно было в три раза меньше).

В результате этого в спектре образца

$\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$ ) пики рамановского рассеяния смещаются и расширяются, что свидетельствует о смещениях атомов кислорода (так как происходит уменьшение содержания кислорода в покрытии).

### Заключение.

Создана методика послойного измерения спектров комбинационного рассеяния наноструктурированных плёнок диоксида титана, предполагающая предварительное распыление их плёнки ионным пучком инертных газов (в данном случае аргона) под углом к поверхности  $45^\circ$  и менее. Установлена зависимость влияния размера частиц на частоту ( $\nu$ ) колебаний оптических фононов линии  $E_{g1}$  в спектре рамановского смещения наноразмерного анатаза, полученного методом реактивного магнетронного распыления в режиме отрицательного напряжения смещения ( $U_{\text{см}} = -60 \text{ В}$ ) на подложке. В зависимости от отношения содержания газов  $\text{O}_2/\text{Ar}$  при напылении изменяется стехиометрия покрытия (при уменьшении этого отношения уменьшается содержание кислорода в покрытии) и размер наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

### Список литературы

1. М. Е. Konichew, O.S. Kuziymin, H.S. Morozova, V.F. Pishugin. Russian Physics Journal. **55**, 235 (2012).
2. S. Kelly, F.H. Pollak, M. Tomkiewicz // J. Phys. Chem. B. **101**, 2730 – 2734 (1997).

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ВАКУУМНЫМ ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ

### SURFACE ELECTRODE MODIFICATION BY VACUUM ARC

А.И. Кудюкин<sup>1</sup>, Е.Н. Моос<sup>1</sup>, А.Т. Ротт<sup>2</sup>, Н.Б. Рыбин<sup>3</sup>, В.А. Степанов<sup>1</sup>  
A.I. Kudyukin<sup>1</sup>, E.N. Moos<sup>1</sup>, A.T. Rott<sup>2</sup>, N.B. Rybin<sup>3</sup>, V.A. Stepanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина Рязань, 390000,  
Россия, [a.kudyukin@rsu.edu.ru](mailto:a.kudyukin@rsu.edu.ru)

<sup>2</sup>ООО «Вакуумные технологии», Рязань, Россия

<sup>3</sup>Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань, Россия

Method of electronic microprobe analysis revealed a change in the composition of chromium-copper alloy electrode in lateral and depth dimension due to thermal effects on all stages of production, testing and service. In zone of the melted electrodes observe the redistribution main components and a substantial decrease in the oxygen concentration.

Модифицирование поверхности в ионно-плазменных потоках изучалась в ряде работ. Однако остаются малоизученными специфика такого рода процессов в условиях развития вакуумной дуги высокой энергетической плотности разряда [1-4]. Сплавы Cu-Cr (40%) нашли широкое применение для электродов вакуумных дугогасительных камер [5-9]. При казалось бы значительной продолжительности исследования вакуумного дугового разряда теплофизические процессы происходящие при этом на электродах до сих пор малоизученны, в частности, нет информации об изменении состава и морфологии на поверхности электродов (рис. 1), что позволяет лишь делать предположения о допустимых величинах взаимосвязанных напряженностей полей, температур и плотностей токов [8]. Отсутствие такой информации не позволяет целенаправленно совершенствовать конструкционные и технологические особенности процессов данных приборов.

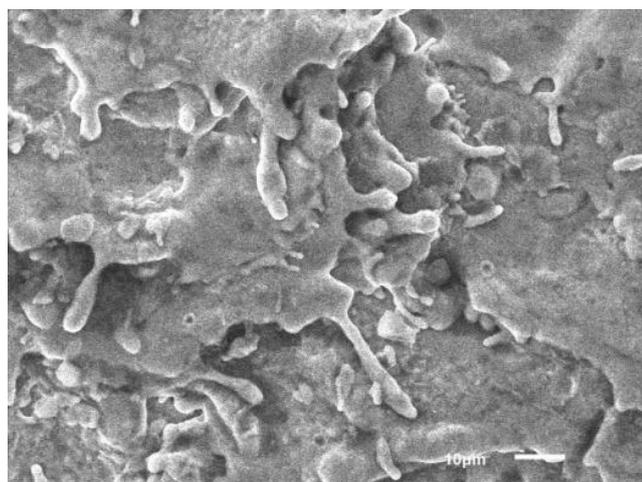


Рисунок 1. Морфология расплавленной зоны.

Основной задачей представляемой работы явилось изучение возможных изменений указанных характеристик в условиях интенсивного и многократного воздействия плазменного разряда на электроды камеры.

Для определения теплового режима электродных материалов был проведен расчет распространения теплового фронта (изотермы T) из зоны воздействия дуги в объем электрода в соответствии с дифференциальным уравнением:

$$\Delta T - \frac{k}{c\rho} \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

где k – коэффициент теплопроводности, c – теплоемкость вещества, ρ – плотность вещества, Δ – оператор Лапласа, t - время.

Начальные и граничные условия (1):

$$T|_{t=0} = T_0; \quad (2)$$

$$T|_{x=0} = T_0; \quad T|_{x=L} = T_L, \quad (3)$$

где x и l – координаты, T<sub>0</sub> и T<sub>L</sub> - температуры на поверхности и на глубине материала электрода.

Учитывая параметры исследуемой вакуумной камеры (напряжение порядка 35 кВ и время воздействия дуги – 0,07 с) и удельную теплоемкость сплава (279,73 Дж/кг\*К), моделировалось распространение теплового фронта в объеме исследуемого образца, представленное на рисунке 2.

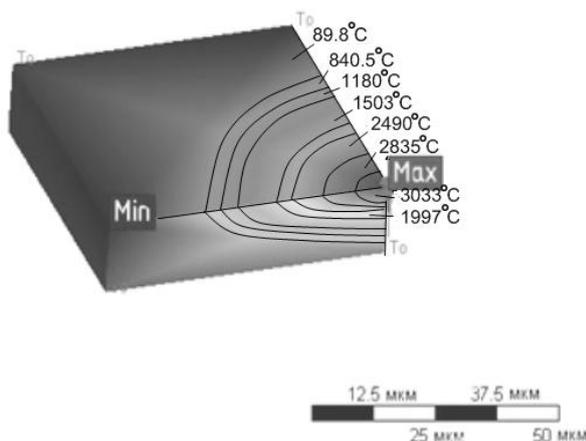


Рисунок 2. Модельное представление распространения теплового потока в электроде (на рисунке представлены изотермы); б) Морфология расплавленной зоны.

Как показали ранние исследования [10], в момент нагрева и плавления происходит «растекание» меди от центра (точки воздействия плазменной дуги) к зонам с более низкой температурой.

Для оценки термодинамической возможности протекания окислительно-восстановительных химических процессов на поверхности сплавных электродов рассчитывалось изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) в окислительно-восстановительных процессах.

В частности, взаимодействия основных компонентов матрицы электродов Cu и Cr с кислородом (обнаруженного на поверхности в [10]) и оксидами указывает на предпочтительность некоторых превращений в матрице электродного материала. Свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ ) определяется энтальпией ( $\Delta H$ ) и энтропией ( $\Delta S$ ) процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Отрицательная величина энергии  $\Delta G$  реакции определяет термодинамическую вероятность и направление протекания химической процессов. Действительно, при значениях  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , реакция термодинамически вероятна при любой температуре, в то время как при  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , реакция термодинамически невозможна. В остальных случаях направление реакции будет зависеть от соотношения  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ . Чем отрицательнее значение  $\Delta G$ , тем больше вероятность анализируемого направления течения процесса.

Основными элементами электродов являются Cu и Cr, хотя в его составе обнаружены [10] и привнесенные неконтролируемые примеси (O, N, H). Из значений энтальпии и энтропии каждого возможного процесса, в соответствии с уравнение (3) рассчитывались  $\Delta G$  образования основных оксидов Cu и Cr при различных температурах (Таблица).

Таблица

Энергия Гиббса при различных температур процессов.

№	Реакция образования	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G_{1000}$ , кДж/моль	$\Delta G_{1358}$ , кДж/моль	$\Delta G_{2130}$ , кДж/моль	$\Delta G_{3000}$ , кДж/моль
1	$4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$	-245.65	-194.8	-119	-12.1	108.4
2	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$	-268.57	-71.8	54.3	180.4	432.6
3	$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$	-2118.19	-1692.2	-1402.7	-1116.09	-526.2
4	$3\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cu}$	-741.49	-574.9	-551.85	-528.8	-482.7
5	$3\text{CuO} + 2\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$	-611.24	-659.6	-661.39	-665.25	-674.6

Из таблицы видно, что реакция образования №1 (оксид одновалентной меди) маловероятна при высоких температурах. Это в свою очередь снижает вероятность вытеснения хромом меди из оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  (реакция №4) при значительных значениях  $\Delta G$  ( $-741,49 \div -482,7$  кДж/моль в зависимости от температуры). Хотя  $\Delta G$  для реакции №2 образования оксида меди (двувалентной) термодинамически менее вероятно по сравнению с реакцией образования оксида хрома (реакция №3), следует иметь в виду, что температура плавления  $\text{Cu}$  ниже ( $1085^\circ\text{C}$ , против  $1852^\circ\text{C}$  хрома), а концентрация кислорода в составе электродов невелика ( $\approx 5\%$  на поверхности и менее  $0,05\%$  в массиве) [10]. В связи с этим, медная компонента раньше и в большей степени стремится окислиться, что объясняет выход (сегрегацию) атомов  $\text{Cu}$  из объема электрода на поверхность. Из ранней работы [10], концентрация кислорода в процессе деградации электрода снижается в 2 раза (с  $5\%$  до  $2,2\%$ ). Это говорит об «удалении» кислорода из объема электрода вследствие связывания медью при начале химических процессов с последующей диффузией на поверхность и разложением  $\text{CuO}$  при температуре близкой к  $2000^\circ\text{C}$ . Из результатов термодинамического анализа следует, что кислород концентрируется в области преобладания атомов меди и не регистрируется (ниже чувствительности метода анализа) в области концентрирования атомов хрома.

- [1] Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, Ю. С. Виргильев, Е.С. Машкова, В.С. Севостьянова // Известия РАН Серия Физическая. 2014. Т. 78. № 6. С. 723.
- [2] Л. Д. Богомолова, А. М. Борисов, Н. А. Красильникова, В.С. Куликаускас, Е.С. Машкова, В. Экштайн // Известия РАН Серия Физическая. 2002. Т. 66. С. 551.
- [3] Л.Б. Беграмбеков, Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии. Учебное пособие, М: МИФИ, 2001.
- [4] М.В. Ерошкин, Г.В. Киселев, Е.Н. Моос // Известия РАН Серия Физическая. 2014. Т.78. № 6. С. 686.
- [5] В.А. Бучин, М.П. Зерцер // Журнал технической физики. 1990. Т.60. № 4. С. 92.
- [6] А.В. Воронин, А.Е. Александров, Б.Я. Бер, А.В. Воронин, А.Е. Александров, П.Н. Брунков, А.А. Борматов, В.К. Гусев, Е.В. Демина, А.Н. Новохацкий, С.И. Павлов, М.Д. Прусакова, Г.Ю. Сотникова, М.А. Яговкина // Журнал технической физики. 2016. Т.86. № 3. С. 51.
- [7] М.Е. Данилов / Сборник статей сотрудников ВЭИ им. В.И. Ленина «Вакуумные дугогасительные камеры». 2008. С. 68.
- [8] П.Б. Репин, Н.В. Егоров // Журнал технической физики. 2015. Т.85. № 2. С. 48.
- [9] С.М. Селикатова, И.А. Лукацкая // Сборник статей сотрудников ВЭИ им. В.И. Ленина «Вакуумные дугогасительные камеры». 2008. С. 18.
- [10] A.I. Kuduykin, E.N. Moos, A.T. Rott, N.B. Rybin, V.A.Stepanov. Proceeding of 11th International Vacuum Electron Sources Conference. 41 (2016).

## FEATURES OF ION-STIMULATED PROCESSES ON PEROVSKITE FRACTAL INTERFACES

S.E.Maksimov<sup>1</sup>, N.R.Ashurov<sup>1</sup>, M.I.Akhmedov<sup>1</sup>, A.V.Gatvich<sup>2</sup>, B.L.Oksengendler<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry and Physics of Polymer, Uzbek Academy of Sciences; Uzbekistan, 100128 Tashkent, Abdulla Kadyri Str., 7b; [maksimov\\_s@yahoo.com](mailto:maksimov_s@yahoo.com)*

<sup>2</sup>*St.Petersburg Nuclear Physics Institute; 1, Orlova roscha mcr., Gatchina, Leningrad region, 188300, Russia.*

The organic-inorganic perovskites  $ABX_3$ , where B are divalent metals (for example,  $Pb^{2+}$ ), X are the halides (for example, I,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ), and the symbol A means the dipole molecules like  $CH_3-NH_3^-$  are the promising materials for the creation of solar cells [1]. It has been discovered [2] that the transition from the planar architecture with flat interfaces to the device architecture including rough fractal interfaces leads to the significant improvement of photoelectric characteristics (for example, enhancement of photocurrent by 13%) with other absolutely identical characteristics; see also the work devoted to Si-structures [3]. In connection with this metastability of fractal interfaces, the question of their obtaining on the basis of radiation technology is especially interesting.

Radiation synergetics studied in the number of our works (see, for example [4]), which allows to construct new periodic structures in some regimes, presents the interesting and promising approach in creation a regular rough surface on solids. In the case of large ionic radiation fluxes, the interface layer will be excited more or less uniformly, and here the appearance of unusual properties of an excited near-surface layer is possible, in which self-organizing structures can appear in certain regimes.

Let us consider this idea for a medium with a significant ionicity fraction of  $A^+B^{+2}X_3^-$  type. Here, with the high degree of likelihood, we can identify an element of the environment around which the remaining elements will be organized, taking into account the principle of maximum Coulomb compensation, characteristic of crystalline systems with ionic bonding. The absence of this element (i.e., the presence of its vacancies) will prevent the creation of the elementary crystal nucleus in the corresponding neighboring region. Suppose that X means the local concentration of  $B^{+2}$  ions, and Y is the local concentration of  $V_B^{-2}$  vacancies. Let further X and Y enter into various nonlinear chemical reactions, including autocatalytic ones, with other components of the system.

Now we use the considerations of the model of Turing's morphogenesis (see [5]). The main result of Turing is that in the open system where the nonlinear chemical reactions with

several components including both activators with concentration  $X$  and inhibitors with a concentration of  $Y$  take place, taking into account the diffusion of both components (with the coefficients  $D_x$  and  $D_y$  respectively), the chaotic and periodic structures of stationary distributions of  $X$  and  $Y$  concentrations can be formed under certain conditions.

Let us apply this idea to the case of ionic irradiation of the flat interface. We assume also that the components of  $X$  and  $Y$  can diffuse along the interface. If we denote the reaction rates by  $f(x,y)$  and  $g(x,y)$  and the coordinate along the interface by  $\xi$  (on the interval  $(0, 1)$ ), then the «reaction + diffusion» is described by equations and boundary conditions:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x}{\partial t} = f(x, y) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}, \quad \frac{\partial x(0, t)}{\partial \xi} = \frac{\partial y(0, t)}{\partial \xi} = 0 \\ \frac{\partial x}{\partial t} = f(x, y) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}, \quad \frac{\partial x(l, t)}{\partial \xi} = \frac{\partial y(l, t)}{\partial \xi} = 0 \end{array} \right. \quad (1)$$

then the results of the theory of structure formation in morphogenesis [5] can be used, the basic idea of which is related, first, to the linearization of  $f(x,y)$  and  $g(x,y)$  functions and, secondly, to the linearized system in the form  $D(x,y)=(c_1c_2)exp(\omega_n t)*cos(m\pi\xi/l)$ ,  $m=0,1$ .

The most important conclusions in our terms are the following. The instability of the flat interface due to the quasiperiodic distribution of material clusters around the  $B^{2+}$  ions (ie, increased  $X$ ) and the clusters of the  $V_n$  empty places (i.e., increased  $Y$  values) will occur when three conditions are fulfilled:

$$1) D_x \neq D_y \neq 0; \quad 2) a > 0 \text{ (or, conversely, } d > 0); \quad 3) bc < ad < 0 \quad (2)$$

The abbreviated designations are the following:

$$a = \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial x}; \quad b = \frac{\partial f(x_0, y_0)}{\partial y}; \quad c = \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial x}; \quad d = \frac{\partial g(x_0, y_0)}{\partial y} \quad (3)$$

In this case, the solutions  $(x_0, y_0)$  are the stationary solutions under homogeneity conditions, i.e. with  $\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial y}{\partial t} = 0$  and  $D_x = D_y = 0$ ..

Particularly it is necessary to underline the condition 2) in system (2): it means that one of the reactions must have an auto-catalytic character in the neighborhood of the  $(x_0, y_0)$  solutions.

If all conditions (3) are satisfied, then, according to the theory of linear stability [5], the amplitudes of the spatial harmonics with wave numbers  $k$  lying in the interval  $z_1 < k^2 < z_2$  will grow exponentially in the neighborhood of the states  $(x_0, y_0)$ . For the  $z_1$  and  $z_2$ , we can write the expressions:

$$z_{1,2} = \frac{aD_y + dD_x \pm \sqrt{(aD_y + dD_x)^2 - 4D_x D_e (ad - bc)}}{2D_x D_y}, \quad (4)$$

with  $ad-bc > 0$ .

Thus, the realization of the entire scheme for violating of the shape of the flat interface depends on the selection of the nonlinear  $f(x,y)$  and  $g(x,y)$  functions. This selection is facilitated by the presence of large number of components in the system, as it has been demonstrated in biology in numerous variants of the theory of morphogenesis [5]. The fundamental novelty of our situation is that in the near-interface region we have the nonlinear *quasi-chemical* reactions, i.e. when the vacancies of all the components of the system participate in the reactions too. The account of total number of components leads to very large number of equations in a system of type (1), the analysis of which is extremely difficult. We note that the total number of components in the case of organic-inorganic perovskites can be near to 10. Reduction of the total system to the small number of equations (especially two) is possible and usually is made on the basis of Tikhonov's hierarchical theorem [6] or, in the terminology of synergetics, on the basis of the principle of Haken's subordination [7]. The convenience of reducing the large system to the system of two equations is that the main general result of the analysis, the instability of the system, leads to the characteristic equation

$$\omega^2 - T\omega + \Delta = 0, \quad (5)$$

where the values of  $T$  and  $\Delta$  are different for different types of  $f(x,y)$  and  $g(x,y)$ ; it is very important that both  $T$  and  $\Delta$  depend on the interface size  $l$ . The condition  $\Delta(l) < 0$  identifies the ranges of length  $l$  at which the structures are formed on the interface. It is very interesting that there is always a certain value of  $l^*$ , such that for interface lengths  $l < l^*$  the non-flat interfaces can not be formed.

[1] N.R.Ashurov, B.L.Oksengendler, S.Sh.Rashidova, A.A.Zakhidov, Applied Solar Energy 52(1) (2016) 5.

[2] L.Zheng, Y.Ma, S.Chu, Sh.Wang, B.Qu, L.Xiao, Zh.Chen, Q.Gong, Zh.Wu, X.Hou, Nanoscale 6 (2014) 8171.

[3] J.Mueller, B.Rech, J.Springer, M.Vanecek, Solar Energy 70 (2004) 917.

[4] B.L.Oksengendler, S.E. Maksimov, N.N. Turaeva, F.G. Djurabekova, Nucl.Instr.Meth.B. 326 (2014) 45.

[5] G.Nicolis and I.Prigogine Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations. (John Wiley [Interscience]: New York, 1977)

[6] A.N.Tikhonov, Math. Digest 27 (1950) 147 in Russian).

[7] H.Haken. Synergetics. Springer-Verlag. 1978.

## CHANGES IN POLYIMIDE STRUCTURE UNDER SEQUENTIAL IRRADIATION WITH LOW-ENERGY PROTONS AND OXYGEN PLASMA

L.S. Novikov, E.N. Voronina, V.N. Chernik, L.A. Zhilyakov and N.P. Chirskaya

*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia; e-mail: voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru*

A spacecraft in a near-Earth orbit is subjected to the influence of various space environment components including space radiation, high vacuum, solar electromagnetic radiation, atomic oxygen, micrometeoroids and space debris, etc. Polyimide (PI) films are widely used on the external spacecraft surface as thermal control coatings (TCC) and other film constructions for various applications. When exposed to the space environment, materials on the external spacecraft surface may degrade, and, therefore, the improvement of their durability to the space component influence is a task of critical importance [1]. Many studies were carried out to investigate radiation-induced damage processes in PI and their effects on mechanical, optical, and electrophysical properties of PI materials [2–4]. Another dangerous space environment in low-Earth orbits is atomic oxygen. It is the main component of the upper Earth's atmosphere in the ~200–800 km altitude range, where manned space flights take place, and causes the erosion and damage of polymeric materials on the spacecraft external surface. A hyperthermal (~5 eV) O atom flux erodes PI film coating due to the breakage of chemical bonds and the formation of volatile species (first of all, CO and CO<sub>2</sub>) [5].

In this paper, we report the results of the experimental study of the combined impact of 500 keV protons and oxygen plasma on PI films. The UV-vis transmittance, Raman and XPS spectra were obtained to study the changes in structure of polyimide under the 500 keV proton irradiation and oxygen plasma exposure. *Ab initio* computer simulation with the density functional theory (DFT) method was used to analyze the experimental data.

The films used in our study are commercial PI films with thickness of ~35 μm and density of 1.43 g/cm<sup>3</sup>. Proton irradiation of PI specimens with size of 35 × 35 mm<sup>2</sup> was performed on a KG-500 cascade generator (Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of Lomonosov Moscow State University, SINP MSU) at average flux density of 1.2·10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> and fluences of 10<sup>14</sup>–10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>. Magnetoplasmodynamic accelerator [6], developed at the SINP MSU, was applied to generate oxygen plasma flow with the average particle energy ~20 eV and the flux density of (1–5)·10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>; the samples under study were irradiated with fluence of (0.8–3.0)·10<sup>20</sup> cm<sup>-2</sup>. The optical transmittance of the specimens was measured with a two-channel

Shimadzu UV-3600 spectrometer. The surface of the samples was investigated with an Carl ZEISS AxioImager A1m optical microscope and VEGA3 TESCAN scanning electron microscope (SEM). Raman spectra were obtained using NTEGRA Spectra nanolaboratory with an LM473 solid-state laser (wavelength of 473 nm, power of 8.4 mW). Kratos Axis Ultra DLD X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) with monochromated AlK $\alpha$  and a charge neutralizer was used to obtain XPS spectra of pristine and irradiated specimens.

Our previous experimental study [7] has shown that 500 keV proton irradiation at fluences of  $10^{15}$ – $10^{16}$  cm $^{-2}$  causes a significant reduction of spectral transmittance in the visible range. As a result, the color of PI specimens has changed from initial golden yellow to dark brown and almost black in the case of the highest proton fluence. This effect is usually explained by carbonization of near-surface layers of carbon-rich polymers. The subsequent exposure of the proton-irradiated films to oxygen plasma led to the removal of the darkened surface layer. As a result of the exposure, the surface of PI samples became lustreless because of the formation of a carpet-like relief, typical for polymeric materials [5]. Therefore, the changes in spectral transmittance of specimens after oxygen plasma exposure were caused by two mechanisms: the carpet-like relief leading to increase of light scattering, and the removal of colored layer from the film surface.

To reveal structural changes occurring in PI under the protons and oxygen plasma impact, Raman spectra of the irradiated specimens were measured and analyzed. Fig. 1 presents the Raman spectra in the range 1000–2000 cm $^{-1}$ , that were measured before and after sample irradiation by protons. The spectrum of the non-irradiated PI specimen (PI1) exhibits a number of characteristic peaks corresponding to certain chemical bonds in PI. As the proton fluence increases, the intensity of the main lines in PI spectra decreases. The most visible changes can be seen for the peaks near 1390 and 1790 cm $^{-1}$ , that are usually referred to vibrational modes for ordinary C–N and double C=O bonds. The peak near 1270 cm $^{-1}$  which is commonly assigned to the C–O–C ether groups disappears rapidly, too. At fluences of  $2.5 \cdot 10^{15}$  cm $^{-2}$  and higher, the shape of Raman spectra considerably changes: narrow peaks vanish and two broad maxima appear near 1370 and 1600 cm $^{-2}$ . This result can be interpreted as a consequence of carbonization of the surface PI layer [2,3], so the obtained Raman spectra confirm that under the irradiation of PI films with 500 keV protons, nanosized graphite clusters appear in the damaged near-surface layer. For Raman spectra of specimens PI3, PI4 and PI5 we evaluated the size of graphitic nanoclusters with methodology described in [8]; the graphitic cluster formed in our samples may be 1.5–2.0 nm in diameter. With an increase in the proton fluence the calculated cluster sizes increase.

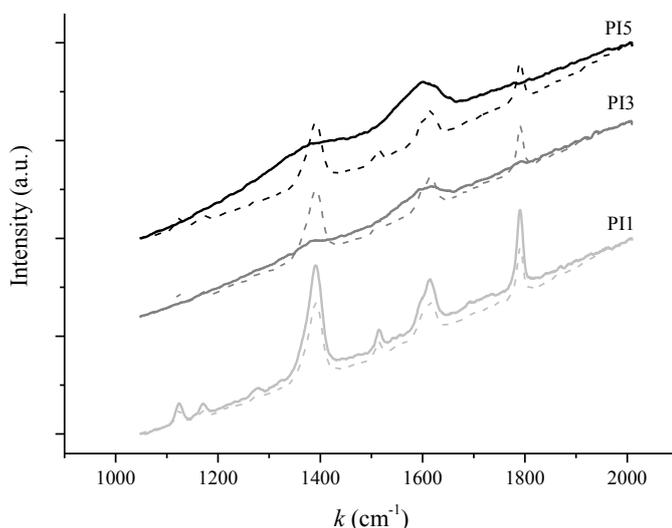


Fig. 1. Raman spectra of the pristine and proton irradiated PI specimens before (solid lines) and after (dashed lines) oxygen plasma exposure.

As a result of the oxygen plasma exposure, the colored PI layer was removed; therefore the measured Raman spectra of the samples demonstrate the recovery of some narrow peaks typical of PI (Fig. 1). Because oxygen atoms are able to cause bond breaking [5], the intensities of corresponding peaks are weakened in comparison with pristine PI (curve PI1). For transparent materials, a Raman spectrum is as a result of averaging over a material layer of a certain depth, the spectra obtained for oxygen exposed specimens demonstrate not only specific features a thin ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) oxygen eroded PI layer, but give an averaged picture for this layer and a pristine PI film.

In contrast with FTIR and Raman spectroscopy, XPS enables to investigate peculiarities of thin (a few nanometers) near-surface layer of materials. The elemental ratios determined from the integral intensities of oxygen 1s, nitrogen 1s and carbon 1s peaks in the measured XPS spectra indicate the increase of carbon surface concentration from 79.3% up to 83.7% and the increase of the C/O and C/N atomic ratios from 4.8:1 and 19.3:1 up to 6.6:1 and 22.6:1, respectively. Therefore, a certain part of C–N and C–O bonds may be broken under the proton irradiation, which leads to formation of free oxygen and nitrogen atoms and their release as volatile species.

Table 1 presents the detailed data on high-resolution XPS spectra. For the C 1s spectrum, four different carbon environments are found in pristine PI: aromatic C–C bonds in ODA benzene rings, C–N and C–C bonds in PMDA, C–O bonding in the ether group in ODA and a double C=O bond in PMDA carbonyl groups. In O1s peak, the first component is attributed to C=O bond and the second one is related to C–O–C group, and for N1s component, there were detected a dominating peak for C–N bond and a small additive component. Comparison of XPS spectra of pristine and proton- irradiated PI5 samples shows the rise of aromatic C–C

bonds and the corresponding decrease of C=O, C–N, and C–O bonds. The O1s component ratio changes from 3:1 to 4:3, so the contribution of carbonyl groups is strongly weakened. In N1s peak one can see the rise of additional peak indicating the breakage of an imide ring in PMDA. This peak can be associated with some C–N bonding in different carbon environment including double and triple bonds.

Table 1. The component ratios and binding energies for high-resolution XPS spectra

Peak	PI1		PI2		PI3		PI4		PI5		PI5o	
	<i>n</i> (%)	<i>E</i> (eV)										
C1s	60.0	285.0	55.5	285.0	68.6	285.0	75.4	285.0	78.0	285.0	49.6	285.0
	21.6	285.9	29.1	285.9	17.3	285.9	11.5	285.9	12.1	285.9	29.4	285.9
	10.7	286.8	6.6	286.8	7.1	286.8	7.5	286.8	5.4	286.8	7.6	286.8
	7.7	288.8	8.8	288.8	7.1	288.8	5.7	288.8	4.5	288.8	13.4	288.8
O1s	74.7	532.4	69.8	532.4	66.9	532.4	58.8	532.4	57.1	532.4	69.8	532.4
	25.3	533.6	30.2	533.6	33.1	533.6	41.2	533.6	42.9	533.6	30.2	533.6
N1s	7.3	399.2	8.3	399.2	17.0	399.2	24.4	399.2	29.7	399.2	7.9	399.2
	92.7	400.7	91.7	400.7	83.0	400.7	75.6	400.7	70.3	400.7	92.1	400.7

Upon oxygen plasma exposure and removal of proton-irradiated layer, the XPS spectra of samples have changed significantly. Table 1 demonstrates the increase of oxygen ratio from 12.6 to 21.5 at%. The O1s and N1s component ratio are more similar to the pristine PI than to the carbonized PI surface. Thus, in PI exposed to oxygen plasma carbonyl groups and imide ring in PMDA were not destroyed rapidly. However, C1s peak undergoes a significant change of C–C bond concentration with respect to both proton-irradiated and pristine specimens. These data show that C–C bonds are broken under oxygen exposure, resulting in the removal of carbon atoms.

1. L.S. Novikov, *Radiat. Meas.* 30 (1999) 661
2. A. Kondyurin, M. Bilek, *Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2014.
3. V.N. Popok, *Rev. on Adv. Mat. Sci.* 30(1) (2012) 1.
4. L.S. Novikov, V.N. Mileev, E.N. Voronina, L.I. Galanina, A.A. Makletsov, V.V. Sinolits, *Surf. Invest. X-Ray, Synchr. and Neut. Techn.* 3(2) (2009) 199.
5. Z. Iskanderova, J. Kleiman, V. Issouпов, et al., *Protection of Materials and Structures from Space Environment, Astrophysics and Space Science Proceedings 32*, Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2013.
6. V.N. Chernik, *Proceedings of the 7th International Symposium on Materials in Space Environment*, European Space Agency, ESA SP 399, 1997, 237.
7. L.S. Novikov, E.N. Voronina, V.N. Chernik, L.A. Zhilyakov, *Surf. Invest. X-Ray, Synchr. and Neut. Techn.* 10(4) (2016) 829.
8. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61(20) (2000) 14095.

## **CORRELATION OF DEUTERIUM RETENTION WITH CRYSTALLINE STRUCTURE IN DENSE AND DISORDERED TUNGSTEN COATINGS**

O.V. Ogorodnikova<sup>a,\*</sup>, C. Ruset<sup>b</sup>, D. Dellasega<sup>c,d</sup>, A. Pezzoli<sup>c</sup>, M. Passoni<sup>c,d</sup>,  
K. Sugiyama<sup>e</sup>, Yu. Gasparyan<sup>a</sup>, V. Efimov<sup>a</sup>

<sup>a,\*</sup> *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),  
Moscow, Kashirskoe sh. 31, 115409, Russia, olga@plasma.mephi.ru*

<sup>b</sup> *National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Magurele-Bucharest, Romania  
<sup>c</sup> Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano – Milano (Italy).*

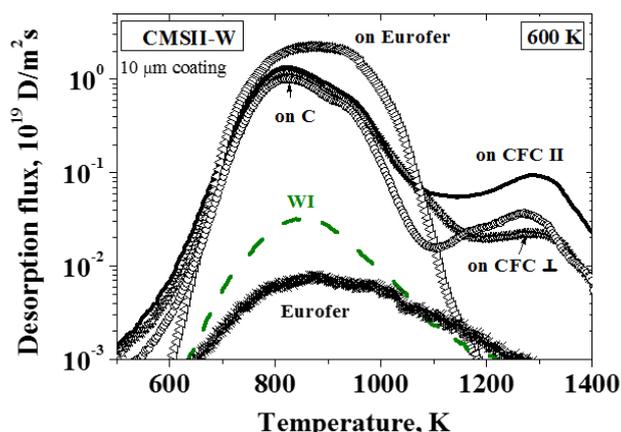
<sup>d</sup> *Istituto di Fisica del Plasma, CNR, EURATOM-ENEA-CNR Association – Milano (Italy)*

<sup>e</sup> *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Boltzmannstraße 2, 85748 Garching, Germany*

Dense nano-structured tungsten (W) coatings are used as plasma-facing materials in current tokamaks and thick coatings are suggested to be used also for the future fusion devices, ITER and DEMO. In this study, deuterium (D) retention in various W coatings was investigated to understand dependences of the D retention on the crystalline structure of each W coating and on the substrate material.

Three W coatings with different crystalline structures: the disordered W coating produced by Pulsed Laser Deposition (PLD-W), the dense coating produced by Combined Magnetron Sputtering and Ion Implantation technology, CMSII-W, which is used in ASDEX Upgrade and JET, and the coating produced by standard vacuum magnetron-sputtering method (SMS-W) were deposited on different substrates: fine grain graphite (FGG), carbon fiber composite (CFC) and EUROFER steel. The prepared samples were exposed to the D plasma in well-defined laboratory conditions. The D depth profile was measured up to 6  $\mu\text{m}$  by nuclear reaction analysis (NRA) and the total deuterium retention was measured by thermal desorption spectroscopy (TDS).

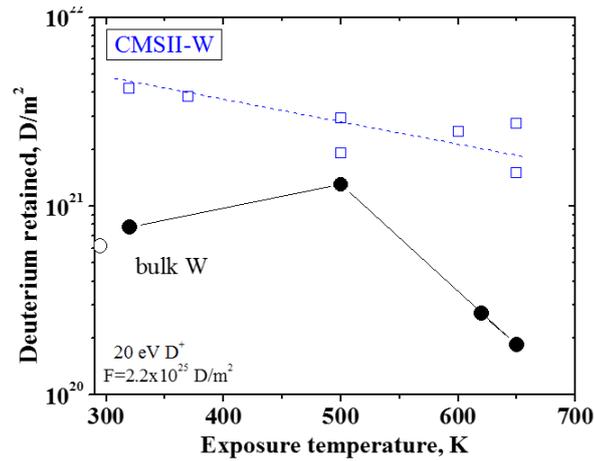
All types of coatings show higher D concentration compared to bulk polycrystalline W (PCW). PLD-W coating has the highest D concentration, whereas the lowest D concentration was found in SMS-W coating. No significant influence of the substrate on the D concentration in the coatings was found, nevertheless, the choice of substrate material can affect the total D retention measured by TDS. Fig. 1 shows TDS of D from CMSII-W coatings deposited on Eurofer, FGG, and CFC substrates in comparison with TDS of D from polycrystalline tungsten, WI (ITER grade), and from Eurofer. The D retention in coatings is much higher than the D retention in bulk WI and Eurofer. TDS of D from CMSII-W film on Eurofer has one very broad peak with maximum of about 870 K. The broad shape of the TDS peak indicates the presence of a spectrum distribution of defects with similar binding energy for D.



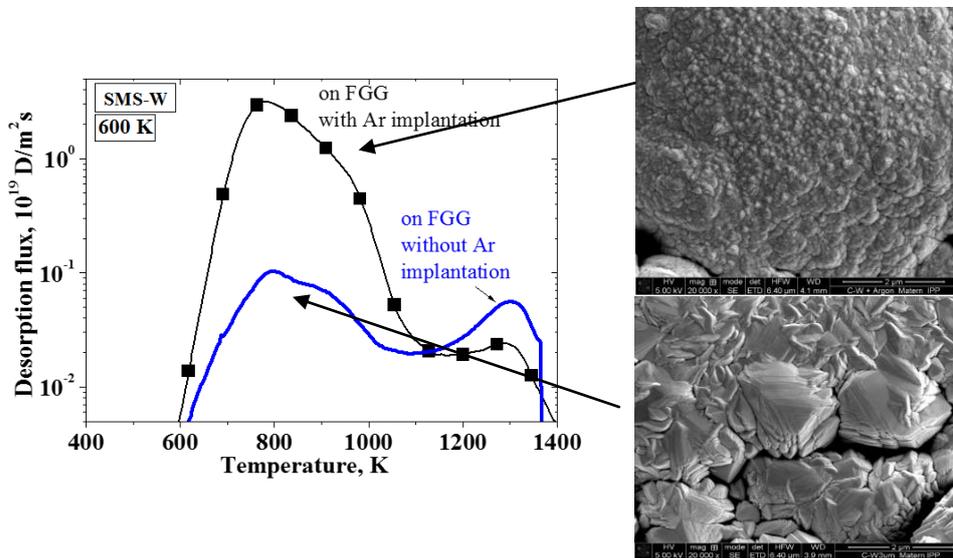
**Fig. 1.** TDS of D from CMSII-W coatings with 10  $\mu\text{m}$  of the thickness deposited on Eurofer, FGG, and CFC substrates in comparison with TDS of D from polycrystalline tungsten, WI (ITER grade), and from Eurofer. The CMSII-W film was deposited on two kinds of CFC: with fibres oriented to be parallel (CFC II) and perpendicular (CFC  $\perp$ ) to the deposited surface. Deuterium was implanted in samples by ECR plasma source with ion energy of 20 eV per D atom up to a fluence of  $F=2.2 \times 10^{25}$  D/m<sup>2</sup> at sample temperature of 600 K.

It is possible to resolve two main peaks of  $\sim 820$  and  $\sim 930$  K in TDS from coatings deposited on C-based substrate and additional third high-temperature peak of  $\sim 1270$ - $1290$  K with much smaller amplitude. The release of D at temperatures of  $\sim 1270$ - $1290$  K can be attributed to D trapped by carbon. TDS has a single broad peak with maximum of about 850 K in the case of WI. TDS has two peaks of  $\sim 870$  and  $\sim 1000$  K in the case of Eurofer. The absence of the high-temperature peak of  $\sim 1270$ - $1290$  K in the case of WI and in the case of the CMSII-W coating on Eurofer substrate confirms our suggestion that this peak is associated with D which was chemically bounded with carbon.

The D retention in a coating increases linearly with the coating thickness indicating the homogeneous distribution of intrinsic defects over entire coating thickness. Fig. 2 shows the D retention in CMSII-W coating with 10  $\mu\text{m}$  of the thickness in comparison with that one in bulk W in a wide range of temperature. Obviously, the D retention is higher in coating than in a polycrystalline W. The mean grain size of CMSII-W coating is about 15 nm and the mean grain size of bulk W is 5-30  $\mu\text{m}$ . The D concentration correlates with microstructure of W: the D concentration drastically increases with decreasing the grain size as shown in Fig. 3.



**Fig. 2.** Comparison of the temperature dependence of the D retention measured by TDS in CMSII-W coating with 10  $\mu\text{m}$  of the thickness and in bulk W. Deuterium was implanted in samples by ECR plasma source with ion energy of 20 eV per D atom up to a fluence of  $F=2.2 \times 10^{25}$  D/m<sup>2</sup>.



**Fig. 3.** TDS of D from SMS-W coatings with 3  $\mu\text{m}$  of the thickness deposited on Eurofer and FGG substrates. The SMS-W coatings deposited with Ar implantation have smaller grain size compared to SMS-W coatings deposited without Ar implantation as confirmed by XRD. Deuterium was implanted in samples by ECR plasma source with ion energy of 20 eV per D atom up to a fluence of  $F=2.2 \times 10^{25}$  D/m<sup>2</sup> at sample temperature of 600 K.

Consequently, from the viewpoint of the hydrogen isotope retention, coarse-grained crystals can be recommended for application of W-based materials in fusion devices. At the same time, coarse-grained crystals could be undesirable from the viewpoint of possibility of blister formation. We found that nano-crystalline structure of W coatings suppresses the blister formation. On the other hand, a disadvantage of thin coating is its erosion which prevents the use of the coating under the long operation time. The advantages and drawbacks as well as future development of tungsten coatings for application as plasma-facing material in fusion device are discussed.

# ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ И ИХ ОКСИДИРОВАНИЕ

## ION-PLASMA APPLICATION OF TANTALUM AND ZIRCONIUM COVERINGS AND THEIR OXIDATION

Т.Д.Раджабов, А.И.Камардин, А.А.Симонов, Г.А.Хамраева

T.D.Radjabov, A.I.Kamardin, A.A.Simonov, G.A. Khamraeva

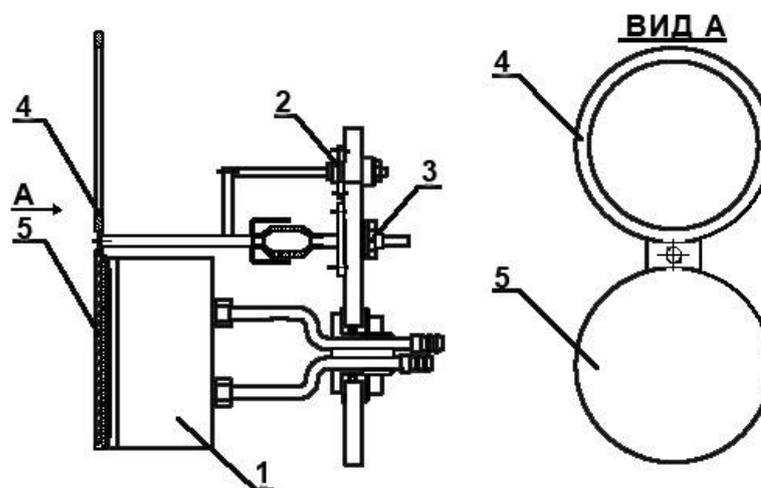
*Ташкентский Государственный технический университет, ул. Университетская 2,*

*Ташкент, Республика Узбекистан, E-mail: kadmon@bk.ru*

Ta and Zr coverings with thickness up to 1 micron applied on glassy material by magnetron sputtering method were investigated. Anode oxidation features and use possibilities of these coverings were analyzed. Optimal conditions of protective-decorative coverings formation on different materials were determined.

Для создания многослойных функциональных покрытий различного назначения на стеклоподобных материалах целесообразно использование вакуумного ионно-плазменного осаждения [1-2] в сочетании с дополнительными обработками, в частности лазерным и электрохимическим воздействием [3-4].

Нанесение покрытий Ta и Zr на подложки из стекла К-8, ситалл СТ-50-1, глазурованные материалы (фарфор) и искусственные камни проводилось методом магнетронного распыления с предварительной плазменной обработкой поверхности источником ионов с холодным катодом. Один из вариантов конструкции устройства магнетронного распыления представлен на рис.1. Дополнительные электроды конструкции облегчают зажигание разряда и позволяют проводить плазменную обработку образцов при подаче на заслонку положительных напряжений до 3-4 кВ.



1-магнитная система, 2-электрический ввод, 3-ввод движения, 4-анод, 5-заслонка-электрод.

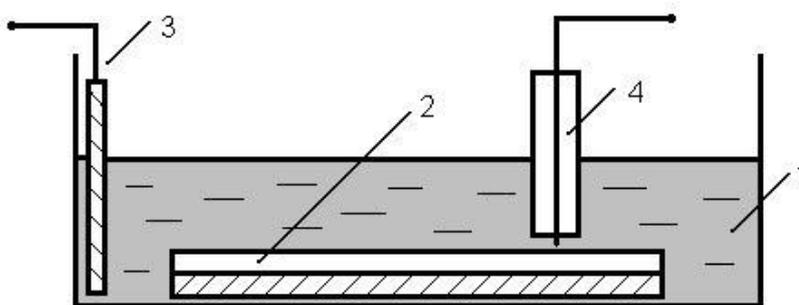
Рис.1- Устройство магнетронного распыления с дополнительными электродами

Для нанесения покрытий Ta и Zr использовалась предварительная химическая очистка и плазменная обработка поверхности образцов на подвижной оснастке. Подложки размещались на подвижной оснастке в вакуумной рабочей камере и после создания степени вакуума не хуже  $10^{-2}$  Па, обрабатывались источником типа «Плазма-Радикал» ионами аргона с энергией  $2\div 4$  кВ.

Затем методом магнетронного распыления на лицевую часть подложек наносилось покрытие (слой) циркония или тантала, обеспечивающий сопротивление слоя не более 4-5 Ом/квадрат (толщина покрытия превышает  $0,4\div 0,5$  мкм). Для более высоких значений слоевого сопротивления возникали проблемы при электрохимической обработке таких покрытий. В частности, место контактирования зонда с покрытием разрушалось за счет возникающей электрической эрозии.

Для формирования топологического рисунка была использована литография с последующим травлением покрытий в 1-2% растворе HF, а также лазерное удаление (абляция при плотности мощности излучения свыше  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) части покрытия, в частности обработка стандартным лазерным маркером с излучением 10,6 мкм по программе, образующей заданный рисунок.

Затем проводилась электрохимическая обработка (анодное оксидирование в режиме ограничения тока- не более  $5\div 10$  мА) сформированных отдельных областей покрытия. Электрохимическую обработку покрытия велась в ванне с  $2\div 5\%$  водным раствором винной, лимонной или щавелевой кислоты. Катодом служит электрод из нержавеющей стали (рис.2).



1-проводящий раствор, 2-оксидируемое покрытие, 3-катод, 4-изолированный зонд.

Рис. 2- Ванна для проведения электрохимической обработки покрытий

Анодное напряжение подается на выбранный участок топологического рисунка через изолированный заостренный зонд. Материал зонда- тантал или вольфрам, покрытый изолятором. Напряжение плавно увеличивалось, визуально наблюдается

изменение цвета из-за роста оксидного покрытия. Цвет покрытия, образованный за счет гасящей интерференции, однозначно определялся толщиной покрытия (выбранным напряжением на зонде). При обрабатываемой площади до  $4 \div 5 \text{ см}^2$  оксидирование осуществлялось вручную, время обработки не превышает  $10 \div 15 \text{ с}$ . Для увеличения производительности обработки использовался блок питания для нескольких зондов, при этом на каждый зонд подают заранее выбранное плавно возрастающее напряжение при ограничении тока, что позволяло обрабатывать площади до  $4-5 \text{ дм}^2$ .

Для получения нескольких цветовых оттенков в пределах одной изолированной зоны покрытия использовалась топология, образующую рисунок с соотношением длины к ширине  $10:1-100:1$ . При этом на одну крайнюю область зоны подавалось возрастающее напряжение, при визуальном контроле изменения цвета (оттенки цвета меняются от края к краю). Следует отметить, что допустима повторная электрохимическая обработка топологических зон и изменение цвета обрабатываемой зоны при повышении напряжения оксидирования. Цветовая гамма формируемых декоративных покрытий частично представлена в таблице 1.

Таблица 1- Цвета формируемого покрытия на стеклоподобных материалах

Оксидирование покрытий тантала		Оксидирование покрытий циркония	
Напряжение, В	Цвет покрытия	Напряжение, В	Цвет покрытия
до 10	Светло-бежевый	до 5	Бежевый
15	Коричневый	10	Темно-коричневый
20	Золотисто-коричневый	15	Фиолетовый
45	Серо-голубоватый	20	Синий
50	Серо-голубой	25	Голубой
60	Голубой	30	Светло-голубой
75	Серо-желтый	35	Металлический
80	Желтоватый	40	Светло-желтый
85	Желтый	45	Желтый
95	Насыщено-желтый	50	Золотой
100	Золотой	55	Красно-золотой
105	Желтовато- розовый	60	Малиновый
110	Желто-розовый	65	Малиново-фиолетовый
115	Розовый	70	Фиолетовый
120	Ярко- розовый	75	Сине-фиолетовый
125	Малиновый	80	Изумрудный
130	Малиново- фиолетовый	85	Изумрудно-зеленый
135	Темно- фиолетовый	90	Зеленый
150	Фиолетовый	95	Светло-зеленый
155	Сине-фиолетовый	100	Желто-зеленый
170	Сине-голубой		
180	Зеленоватый		
190	Изумрудный		

Сравнительные исследования показали, что механическая стойкость покрытий существенно зависела от предварительной ионно-плазменной обработки поверхности и при оптимальном воздействии порядка 100 с при плотности тока около  $0,1 \text{ мА/см}^2$  адгезионная прочность превышала 50 МПа по измерениям методом отрыва приклеенных стальных стержней. С ростом толщины оксидного покрытия наблюдается рост внутренних напряжений, что не позволяет использовать такую обработку для получения двухслойных покрытий на полимерных материалах.

Химическая устойчивость покрытий к кислотам многократно возрастает с увеличением толщины оксидного слоя. Покрытия допускают воздействия растворителей, кислот и щелочей, многократную очистку, механические воздействия кроме абразивного износа, меняющего вначале цвет покрытия, а затем приводящего к их полному истиранию. Покрытия допускают термические воздействия до 150- 200 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту оксидного слоя.

Допускается контакт формируемых покрытий с пищевыми продуктами, кроме того, как показали исследования, покрытия дополнительно полностью исключают выход тяжелых металлов (свинец, кадмий) из глазури на поверхности фарфора. Цвет покрытия не меняется в течение десятков лет, так как он определен физическим эффектом гасящей интерференции, а не химическим красителем, разрушающемся от внешних воздействий.

Таким образом, при оптимальной ионно-плазменной обработке стеклоподобных материалов возможно формирование цветных декоративных покрытий на основе тантала и циркония с регулируемым цветом.

- [1] Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок Техносфера, 2007
- [2] Кузьмичев А. Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. М.:Аверс, 2008. – 244 с.
- [3] Авторское свидетельство SU № 1565830 А1 от 23.05.90 г. С 04 В 41/06
- [4] Патент РФ № 2484181 Заявка: 2011154694/02, 30.12.2011 опубл. 10.06.2013 г.

**ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МАЛОЙ  
ТОЛЩИНЫ**  
**ANTIREFLECTION COATINGS FOR SOLAR CELLS WITH SMALL THICKNESS**

Т.Д. Раджабов<sup>1</sup>, А.М. Назаров<sup>2</sup>, С.В. Ковешников<sup>2</sup>, Ш.З. Курбанбаев<sup>2</sup>  
T.D. Radjabov<sup>1</sup>, A.M. Nazarov<sup>2</sup>, S.V. Koveshnikov<sup>2</sup>, Sh.Z. Kurbanbaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ТУИТ, г. Ташкент, ул. А.Тимура, 108, Узбекистан  
<sup>2</sup>ТГТУ, г. Ташкент, ул. Университетская, 2, Узбекистан  
nazarov\_58@rambler.ru, koveshnikov\_s@mail.ru

The developed technology for producing antireflective coatings of small thickness for solar cells with the use of «artificial» dielectrics. Reduced absorption in «artificial» dielectric three times. Using two-layer coating with a total thickness of about  $\lambda/6$ , the same microwave nonsynchronous resistances transformer. The thickness of the strongly absorbent layer is not more than  $\lambda/12$ .

В просветляющих покрытиях для солнечных элементов уменьшение отражения происходит вследствие интерференции лучей, отраженных от границ пленка-воздух и пленка-подложка. Для нормального падения показатель преломления просветляющей пленки  $n_2$  должен быть равен корню квадратному из произведения значений показателей преломления  $n_3$  и  $n_1$  двух сред, граничащих с пленкой (подложка и покровный материал)  $n_2 = \sqrt{(n_3 * n_1)}$ . Вторым условием уничтожения отражения является определенная толщина пленки. Разность хода лучей  $\Delta$  при нормальном падении света равняется удвоенной оптической толщине пленки:  $\Delta = 2n_2h_2$ , где  $h_2$ -геометрическая толщина пленки. Взаимное уничтожение интенсивности отраженных лучей при нормальном падении возможно, если:  $\Delta = 2n_2h_2 = \lambda/2$ , отсюда  $n_2h_2 = \lambda/4$ . Разность хода  $\Delta$  может быть равна также любому целому числу  $\lambda/2$ , однако ее увеличение приведет к усилению спектральной и угловой зависимости коэффициента отражения. Учитывая неизменность  $n_2h_2$  уничтожение отражения возможно только на одной длине волны.

Использование покровного материала для герметизации солнечных элементов с  $n_1 = 1,49$  (стекла и клеящего компаунда) приводит к необходимости использования пленок с показателем преломления  $n_2$  выше 2,3, что резко ограничивает круг возможных материалов. Требуемый коэффициент преломления можно получить только в высококачественных пленках оксида титана, тантала, гафния, циркония, карбида кремния или алмаза. В то же время для случая широкой полосы спектральной чувствительности, характерной для солнечных элементов, использование даже оптимального материала и толщины пленки не дает необходимого результата.

Расширить спектральный диапазон просветления и уменьшить угловую зависимость позволяют многослойные покрытия. Например, для кремниевой подложки

и покровного материала с показателем преломления  $n_0=1,5$  оптимальная широкополосная просветляющая структура состоит из слоя с  $n_1=2,3$ , оптической толщиной  $\lambda/5$  и слоя с  $n_2=1,7$ , оптической толщиной  $\lambda/3$ .

Известно, что существует аналогия между оптическими просветляющими покрытиями и согласующими устройствами СВЧ. Для линий передачи СВЧ основной характеристикой является волновое сопротивление, которое аналогично показателю преломления оптической среды. С точки зрения техники СВЧ все рассмотренные выше просветляющие покрытия соответствуют одно или двухкаскадным трансформаторам сопротивления на отрезках длинных линий с фиксированным волновым сопротивлением. Широкие исследования проблемы согласования в технике СВЧ показали возможность и других решений: согласование с помощью цепей сосредоточенного характера и согласование с помощью плавных трансформаторов на длинных линиях. Цепи сосредоточенного характера мало пригодны вследствие очень малой длины волны оптического излучения (размер структуры должен быть много меньше длины волны). Отсутствие технологий изготовления в настоящее время препятствует их получению.

Согласование с помощью аналогов плавных (экспоненциальных) трансформаторов на длинных линиях вполне возможно технически. Для этого необходимо покрыть кремний толстым (толщина много больше длины волны) слоем с показателем преломления, плавно меняющимся от показателя преломления покровного материала до показателя преломления кремния. Большая толщина обычно приводит к потерям на рассеяние и поглощение. Однако такие покрытия очень широкополосны спектрально и практически не имеют угловой зависимости коэффициента отражения.

Они могут быть весьма перспективны при условии разработки технологии получения прозрачных сред, содержащих наноразмерные металлические кластеры в различной концентрации, что приводит к соответствующему изменению эффективного показателя преломления пленки. Такие среды в технике СВЧ называются «искусственными» диэлектриками.

Эффективный показатель преломления пленки можно менять в процессе реактивного напыления некоторых металлов (титана, тантала), изменяя концентрацию кислорода. Пленка оксида также будет содержать наноразмерные металлические кластеры в различной концентрации. Главные трудности нового подхода к просветлению – большая необходимая толщина пленки. Толщина должна быть не менее 2-3 длин волн, что приводит к значительному поглощению в «искусственном» диэлектрике просветляющего слоя.

Разработка технологии получения «искусственного» диэлектрика оптического диапазона в виде слоя с металлическими нанокластерами открывает новые возможности при разработке традиционных интерференционных покрытий.

Так как пленка оксида может содержать наноразмерные металлические кластеры разного размера и в различной концентрации, то появляется возможность плавного изменения показателя преломления, а диапазон показателей преломления значительно расширяется в сторону больших значений. Некоторое поглощение в «искусственном» диэлектрике видимо будет малосущественно ввиду небольшой толщины слоев ( $\lambda/4$ ).

Значительного уменьшения поглощения в «искусственном» диэлектрике можно добиться, используя двухслойные покрытия общей толщиной около  $\lambda/6$ , образующие известный из СВЧ техники несинхронный трансформатор сопротивлений [1]. В такой конструкции толщина сильно поглощающего слоя не более  $\lambda/12$ , и поглощение уменьшается в три раза. Такой трансформатор, приведенный на рис.1 состоит из двух секций, сопротивления которых равны сопротивлениям (входного и выходного волноводов). Длина всего трансформатора составляет менее  $1/6$  длины волны, а его характеристика примерно такая же, как и у односекционного четвертьволнового трансформатора. Основное применение этот трансформатор находит в случаях, когда трудно изготовить линию с произвольным сопротивлением.

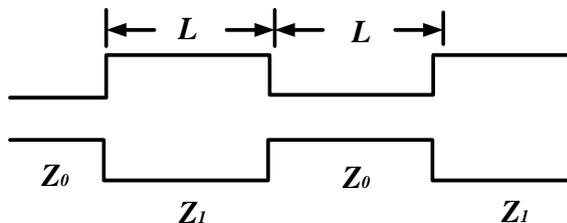


Рис.1. Несинхронный трансформатор

Для создания технологии получения пленок с регулируемым показателем преломления нами были проанализированы возможности газоразрядных и других вакуумных методов получения прозрачных пленок широкозонных полупроводниковых материалов с применением существующего оборудования вакуумного напыления. Выделены три возможных направления:

Нанесение алмазоподобных покрытий на кремниевые структуры в вакууме с использованием источника ионов с холодным катодом и рабочих веществ типа органических растворителей. Металлические кластеры напыляются термически.

Нанесение покрытий типа оксидов и оксинитридов титана, циркония, тантала толщиной 0,05-1 мкм с металлическими нанокластерами с помощью эффективных устройств магнетронного распыления в сочетании с источниками ионов для обработки поверхности и реактивного осаждения. Схема установки показана на рис.1. Нанесение

оксидных просветляющих покрытий металлов как титан (сплав ВТ-1-00) или цирконий (сплав Э-110) в среде аргон-кислород [2]. Давление устанавливалось путем независимой регулировки натекателей газов по показаниям вакуумметра ВИТ-3. Давление кислорода составляло 15-20% от давления аргона.

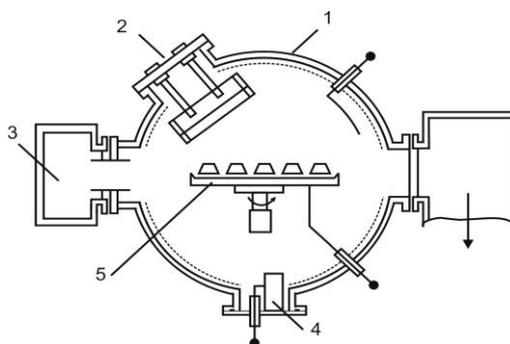


Рис.1. Схема установки (1-корпус рабочей камеры, 2-устройство магнетронного распыления, 3-источник ионов с холодным катодом, 4-устройство термического испарения, 5-оснастка).

Нанесение покрытий проводилось при «стартовой» степени вакуума не менее  $10^{-2}$  Па при давлении рабочего газа  $\text{Ar}+\text{O}_2$   $(2,0-3,5) \cdot 10^{-1}$  Па с предварительной обработкой поверхности образцов источником ионов или без предварительной обработки. Предварительная обработка осуществлялась в режиме воздействия на образцы потока плазмы при напряжении разряда до 4 кВ и токе разряда до 100 мА.

Распыление катодов (формирование покрытий) осуществлялось в следующих режимах: Давление рабочего газа-  $(2,0-3,5) \cdot 10^{-1}$  Па, Напряжение на охлаждаемом катоде- минус 420-5200 В, Ток разряда при распылении- 2,5-3,5А. Время осаждения покрытия на образцы- от 3 до 20 минут, Расстояние катод- вращающаяся оснастка с образцами- 100-150 мм, Температура образцов при обработке- не более 150 °С.

Скорость осаждения покрытий Ti, Zr при распылении чистым аргонem составляла 3-4нм/с. При осаждении оксидов скорость осаждения падала до значений порядка 0,5-0,7нм/с. Равномерность нанесения покрытий по площади образца 100x100мм составляла примерно 5-8%. В зависимости от режима напыления и обработки состав пленок колебался от чисто металлической до оксида.

Эллипсометрическим методом измерялись показатели преломления и толщина пленок на кремниевой и стеклянной подложках. Подобраны режимы напыления слоев с показателями преломления 1,49 и 3,9. Получены двухслойные покрытия с коэффициентом отражения не более 2% на длине волны 0,6328мкм.

1. Маттей Д.Л., Янг Л., Джонс Е.М.Т. Фильтры СВЧ, согласующие цепи и цепи связи, перевод с английского Л.В.Алексеева, Ф.В.Кушнира, М.: Связь, 1971.
2. Radjabov T.D., Kamardin A.I., Nazarov A.M.,Sharudo A.V. Production of metal coatings by a method ion assisted deposition, 16 –th International Conference on Ion Implantation Technology, Marseille, France, June 11-16,2006.

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ**  
**CHANGE THE TUNGSTEN SURFACE UNDER IRRADIATION BY HYDROGEN  
PLASMA**

Б.К. Рахадиллов, М.К. Скаков, Ж.Б. Сагдолдина, Т.Р. Туленберген  
B.K. Rakhadilov, M.K. Skakov, Zh.B. Sagdoldina, T.R. Tulenbergenov

*Национальный ядерный центр Республики Казахстан, г. Курчатов, Казахстан,  
rakhadilovb@mail.ru*

Changes in the structure and erosion of the surface of tungsten under irradiation with hydrogen plasma are investigated. It is shown that upon irradiation on the surface, a change in the surface is observed as the development of the relief as a result of inhomogeneous etching of the surface. It has been established that as the temperature of the target and the energy of plasma ions increase, the degree of erosion of the surface of tungsten

Процессы повреждения поверхности материалов при воздействии потоков плазмы определяются, прежде всего, теплофизическими свойствами самого материала, а именно: коэффициентом температуропроводности, температурами плавления и кипения. Однако существуют и значительные различия, вызываемые широким фронтом воздействия, завихрениями потока на неровностях и выступах облучаемых деталей и узлов, а также эффектом внедрения ионов плазмы в материал. Все это приводит к эрозии, образованию специфических поверхностных структур и модифицированного приповерхностного слоя [1]. При этом, характер эрозии материалов существенным образом зависит от рабочего диапазона температур и параметров плазменного пучка. Поэтому целью настоящей работы было исследование особенности изменения поверхности вольфрама в зависимости от температуры мишени и энергии плазменного пучка при облучении водородной плазмой.

В соответствии с поставленными задачами в качестве объекта исследования был выбран вольфрам марки ВЧ, с учетом интереса к применению этих марок в термоядерных системах. Образцы в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой 5 мм, были вырезаны на электроэрозионном станке. Перед облучением образцы шлифовали и полировали. Образцы облучались водородной плазмой в течение 180 минут. При этом варьировались температура мишени от 700 до 1500°C и энергия плазменного пучка от 1,5 до 2 кэВ. Во время облучения давление в камере составило  $2 \times 10^{-3}$  Тор. В качестве рабочего газа использовался водород особой чистоты.

Облучение образцов водородной плазмой было проведено на установке плазменно-пучкового разряда [2]. Схематическое изображение установки приведено на

рисунке 1. Плазменная установка представляет собой генератор стационарной плазмы, в котором для получения плазмы используется пучково-плазменный разряд. Параметры плазмы измерялись электрическим зондом Ленгмюра, размещенным в зоне взаимодействия. Контроль среды в полости камеры взаимодействия осуществлялся при помощи квадрупольного масс-спектрометра CIS-100.

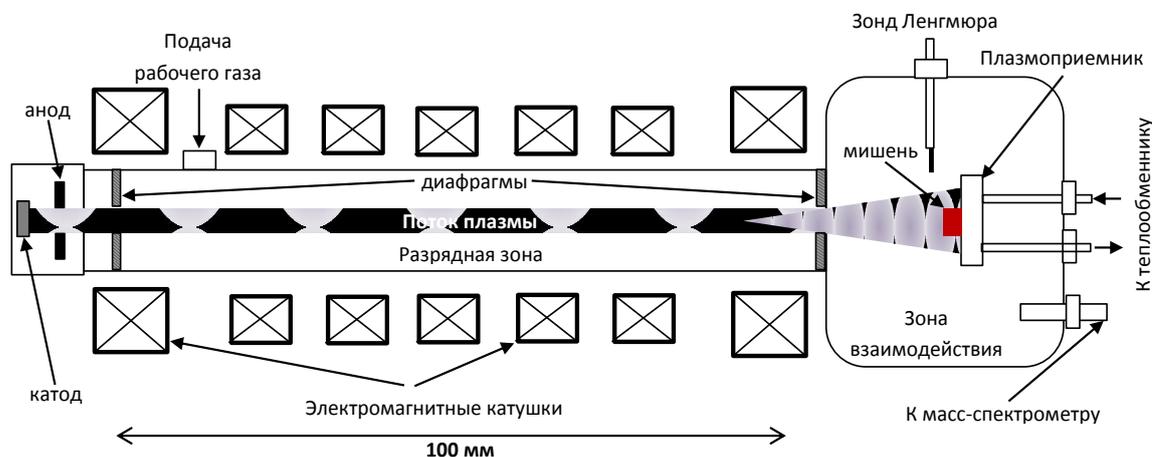


Рисунок 1- Схематическое изображение плазменной установки

Эрозия поверхности вольфрама оценивалась изучением топографии и микроструктуры поверхности, а также взвешиванием образцов до и после облучения. Исследование микроструктуры образцов вольфрама до и после облучения проводили при помощи оптического микроскопа OLIMPUS BX41M и растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6390. Топография и шероховатость поверхности изучались на трехмерном бесконтактном профилометре «Micro Measure 3D Station».

На рисунке 2 показана микроструктура поверхности вольфрама, облученная водородной плазмой при разных температурах. Видно, что при облучении при  $T=700^{\circ}\text{C}$  на поверхности наблюдается изменение поверхности как развитию рельефа в результате неоднородного травления поверхности. Образующийся рельеф состоит из хаотически расположенных выступов и впадин различных форм. При этом степень изменения рельефа и структуры поверхностного слоя облученных образцов зависит от температуры облучения. Металлографический анализ показал, что при облучении образцов вольфрама при  $T=1000^{\circ}\text{C}$  и  $1500^{\circ}\text{C}$  степень развития рельефа невысокая по сравнению с образцом вольфрама, облученных при  $T=700^{\circ}\text{C}$ . В этих образцах наблюдаются мелкие трещины, при этом с ростом температуры до  $1500^{\circ}\text{C}$  размер и количество трещин увеличиваются.

С целью выявления влияния энергии ионов водорода на эрозию были исследованы образцы вольфрама, облученные при  $T=1000^{\circ}\text{C}$  с энергией ионов 1,5 и 2

кэВ. На рисунке 3 представлены морфология поверхности образцов. Видно, что с увеличением энергии ионов наблюдается увеличение степени разрушения. При этом при увеличении энергии до 2 кэВ увеличивается размер трещин, наблюдается развитие рельефа в результате неоднородного травления поверхности. Таким образом, на поверхности образуются выступы и впадины, повторяющие форму кристаллитов. Неоднородное травление этих кристаллитов, видимо, связано с их различной ориентацией.

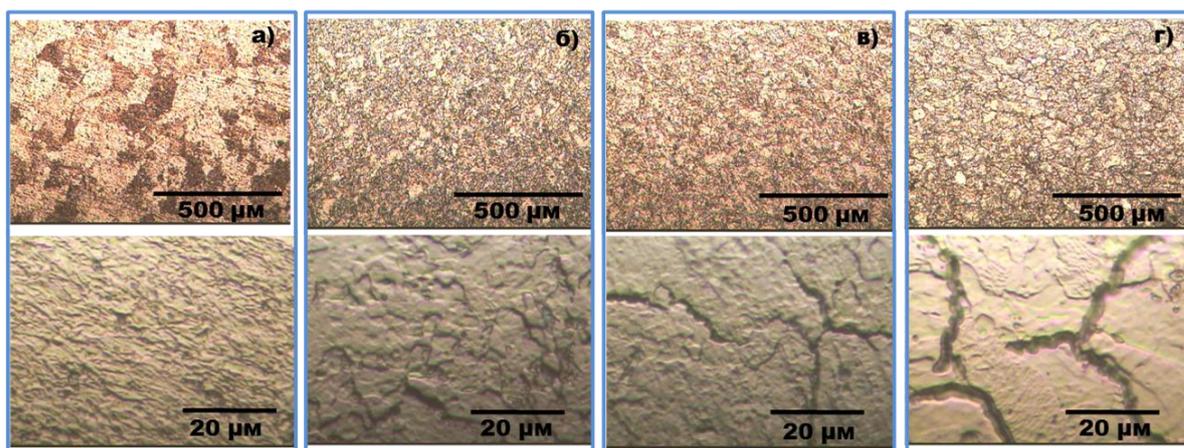


Рисунок 2 - Микроструктура поверхности вольфрама, облученных водородной плазмой при  $T=700^{\circ}\text{C}$  (а),  $T=1000^{\circ}\text{C}$  (б) и  $T=1500^{\circ}\text{C}$  (в)

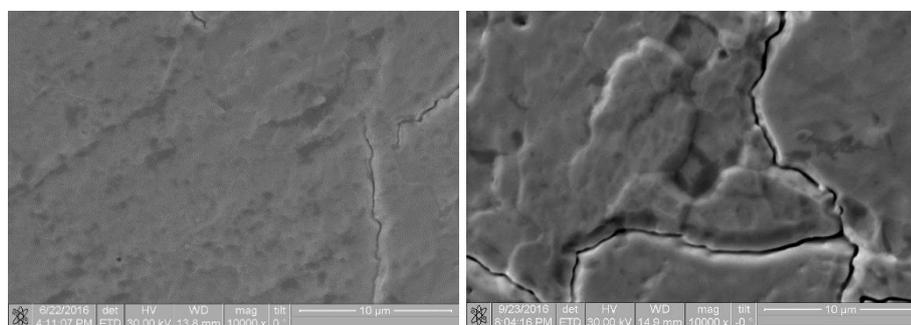


Рисунок 3 – РЭМ-изображение поверхности образцов вольфрама, облученных водородной плазмой при  $T=1000^{\circ}\text{C}$  с энергией ионов 1,5 (а) и 2 кэВ (б)

Результаты исследования образцов на оптическом профилетре показали, что после облучения водородной плазмой изменяется шероховатость поверхности в зависимости от температуры облучения. Наибольшее увеличение шероховатости  $R_a=0,0623$  мкм наблюдается в образцах, облученных при  $T=1500^{\circ}\text{C}$ , что связано с образованием мелких трещин на поверхностном слое. Наименьшее изменение шероховатости  $R_a=0,0377$  мкм наблюдается в образцах, облученных при  $T=1000^{\circ}\text{C}$ . Эти результаты хорошо согласуются с результатами металлографического анализа. Эти

данные показали, что при облучении вольфрама водородной плазмой основным рельефообразующим механизмом является распыление поверхности, и эрозия характеризуется термическим травлением поверхности.

Эрозии образцов вольфрама, также, оценивали методом взвешивания образцов до и после облучения. На рисунке 4 показаны зависимость потеря массы вольфрама от режима облучения водородной плазмой. Видно, что с повышением температуры облучения степень эрозии увеличивается, что в полне закономерно. Известно, что в случае облучения металлов и сплавов плазмой инертных газов при температурах выше температуры отжига элементарных дефектов, созданных облучением, формирование рельефа происходит, в основном, благодаря распылению поверхности за счет кинетической энергии ионов по каскадному механизму [3].

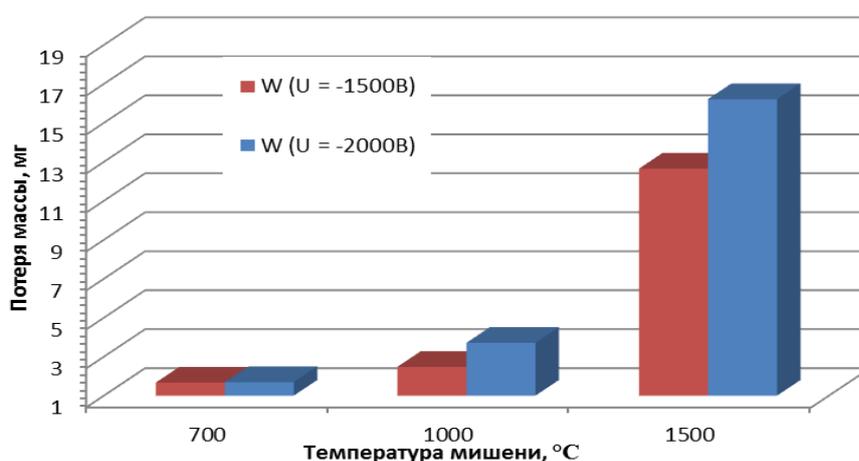


Рисунок 4 - Зависимость потеря массы вольфрама от температуры облучения водородной плазмой

Таким образом, установлено, что при облучении на поверхности наблюдается изменение поверхности как развитию рельефа в результате неоднородного травления поверхности. Полученные результаты показали, что с увеличением температуры мишени и энергии ионов увеличивается степень эрозии поверхности. В силу своих теплофизических свойств заметная эрозия вольфрама в результате облучения потоками плазмы наступает только при относительно высоких температурах мишени.

1. Позняк И.М., Климов Н.С., Подковыров В.Л. и др. - ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2012, вып. 4, с 23-33
2. Investigation of plasma–surface interaction at plasma beam facilities / V. Kurnaev, A. Kolodeshnikov, T. Tulenbergenov, I Sokolov // Journal of Nuclear Materials.– August 2015.– Vol. 463. – P. 228-232
3. Беграмбеков Л.Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии. Учебное пособие. М: МИФИ, 2001. -34 с.

**ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ И КАРБОНИТРАЦИЯ В ПЛАЗМЕ  
ТЛЕЮЩЕГО ВЧ-РАЗРЯДА**  
**ION-PLASMONIC NITROGENATION AND CARBONITRATION IN THE PLASMA  
OF A GLOW HF-DISCHARGE**

С.В. Томилин, В.Н. Бержанский, А.Н. Шапошников, О.А. Томилина  
S.V. Tomilin, V.N. Berghansky, A.N. Shaposhnikov, O.A. Tomilina

<sup>1</sup> *НИИЦ Функциональных материалов и нанотехнологий, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, пр-п. Вернадского 4, г. Симферополь, РФ Республика Крым, 295007, e-mail: tomilin\_znu@mail.ru;*

In this paper, we representative a method of surface hardening on products from special and constructional steels by the method of ion-plasmonic nitrogenation and carbonitration in the plasma of a glow HF-discharge. The described method belongs to the class of thermo-chemical processing methods, but it has a lot of advantages in comparison with available analogues.

Одной из важных и приоритетных задач современной тяжёлой промышленности является повышение эксплуатационных характеристик и срока службы производимых деталей и механизмов. Частично подобные задачи решаются методами термической обработки готовых изделий. Однако существуют задачи, для которых термическая обработка либо не позволяет достичь требуемых параметров, либо неприменима по определению [1].

Альтернативой термической обработке являются методы модификации поверхности изделий. В ряде случаев такую модификацию возможно выполнить посредством нанесения упрочняющих либо защитных покрытий. Подобные покрытия наносят различными физическими и химическими способами. Для упрочнения поверхности наибольшее распространение получили покрытия из различных оксидов, нитридов и карбидов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiN}$  и  $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$  и  $\text{WC}$  и т.д.). Однако основным недостатком таких покрытий является вероятность их «отшелушивания» вследствие возникновения поверхностных напряжений на интерфейсе плёнка-изделие в процессе эксплуатации.

Указанный недостаток может быть устранён посредством создания упрочняющего поверхностного слоя непосредственно в объёме самого изделия. Подобные технологии реализуются, как правило, двумя основными способами. Первый основан на имплантации в поверхность ускоренных частиц легирующего компонента, второй заключается в легировании за счёт термоактивированной диффузии, а также

возможно совмещение обоих механизмов в одном производственном цикле. При такой обработке в поверхностном слое обрабатываемого изделия образуются химические соединения основных компонентов материала изделия с легирующим элементом, что приводит к упрочнению данного слоя. Насыщение поверхности кислородом (окисидирование) приводит соответственно к образованию оксидов, насыщение азотом (азотирование) – к образованию нитридов, углеродом (цементация) – к образованию карбидов. Применяется также одновременное насыщение поверхности азотом и углеродом – карбонитрация (иногда нитроцементация) [2,3].

Ионно-плазменная обработка является смешанным способом легирования, при котором одновременно происходит и имплантация, и диффузия легирующего элемента в поверхность обрабатываемого изделия. В данной работе приводится описание метода ионно-плазменного азотирования и карбонитрации в плазме тлеющего ВЧ-разряда.

На рис. 1 показана схема установки для реализации подобного метода.

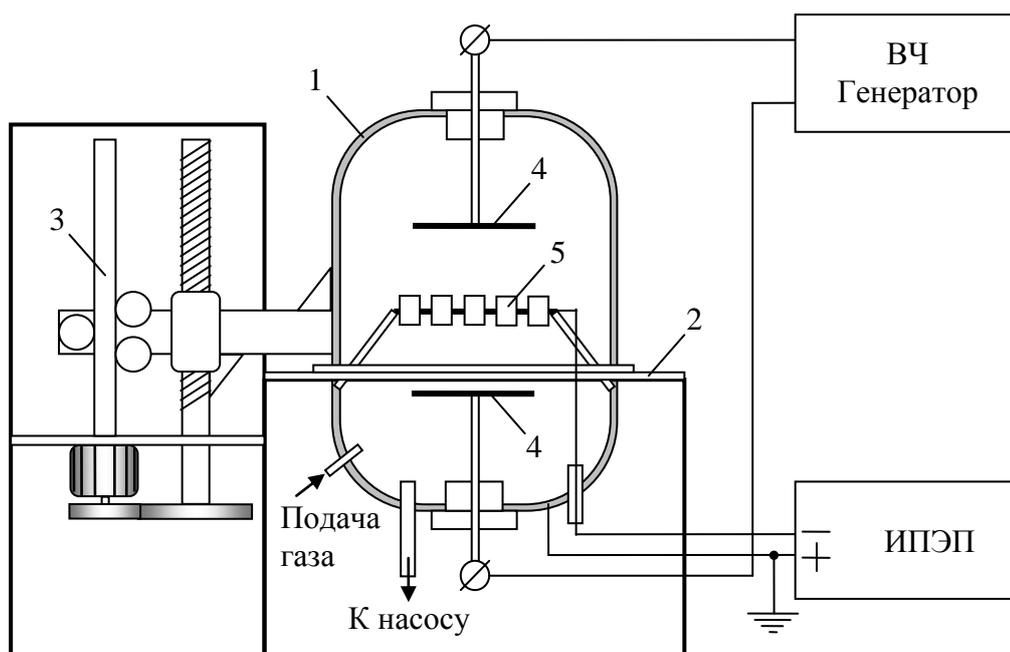


Рис. 1 – Схема вакуумной установки для реализации метода ионно-плазменного азотирования и карбонитрации в плазме тлеющего ВЧ-разряда.

Fig. 1 – Scheme of the vacuum machine for realization the method of ion-plasmonic nitrogeneration and carbonitration in the plasma of a glow HF-discharge.

Водоохлаждаемая камера установки 1 состоит из двух частей: нижней «чаши», закреплённой на станине 2, и верхнего колпака, сочленённого с электро-механическим

подъёмником 3. В камеру через диэлектрические гермовводы вводятся два электрода 4 с плоскими круглыми концами типа «тарелка» для возбуждения тлеющего ВЧ-разряда. Выходные контакты электродов подключаются к источнику питания высокой частоты (~ 13,5 МГц). Обрабатываемые детали 5 располагаются на проводящем держателе в центре разрядной области. Для осуществления катодной чистки и фокусировки плазмы на держатель с деталями подаётся отрицательный потенциал от силового источника постоянного электрического поля (ИПЭП). Для обеспечения эффективной диффузии за счёт температуры изделия, держатель оснащён дополнительно тэнами.

Откачная система вакуумной камеры двухступенчатая и состоит из механических пластинчато-роторных насосов 2НВР-5ДМ (производительностью 5 л/с) и 2НВР-60ДМ (производительностью 20 л/с), системы клапанов и системы контроля уровня вакуума на базе термо-манометрических преобразователей ПМТ-2. Дозирование и напуск рабочих газов (Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) в камеру осуществляется трёхканальной автоматической системой напуска на кварцевых пьезонатекателях.

Такая конфигурация даёт ряд технических преимуществ. Так применение ВЧ поля позволяет создать тлеющий плазменный разряд, при этом диссоциация и ионизация молекул N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> происходит более эффективно и при значительно меньших затратах энергии. Применение постоянного электрического поля, отрицательный потенциал которого прикладывается непосредственно к обрабатываемому изделию, позволяет фокусировать плазму и создавать ускорение ионов для эффективной обработки поверхностей изделия. При этом независимость ВЧ-разряда и ускоряющего поля позволяет регулировать режим обработки изделий в широком диапазоне энергий ионной бомбардировки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания (Проект № 3.7126.2017/БЧ)

1. Околович Г.А., Гурьев А.М., Шабалин В.Н., Сизова А.Е., *Обработка металлов*, 57 (2012) 50.
2. Цих С.Г., Гришин В.И., Лисицкий В.Н., Глебова Ю.А., *Технологии производства*, 58 (2009) 33.
3. Матвишин П.В., *Научные труды ВНТУ*, 3 (2015) 1.

**ЭСТАФЕТНО-РЕДУКЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
КАТИОНОВ  $H^+$  В ПРИКАТОДНОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КИСЛЫХ  
РАСТВОРОВ**

**RELAY-REDUCTION MECHANISM OF  $H^+$  CATIONS REDUCTION IN NEAR-  
CATHODE AREA AT ELECTROLYSIS OF ACID SOLUTIONS**

О.А. Томилина, А.М. Федоренко, С.В. Томилин, В.Н. Бержанский, А.А. Федоренко  
O.A. Tomilina, A.M. Fedorenko, S.V. Tomilin, V.N. Berzhansky, A.A. Fedorenko

<sup>1</sup> *НИЦ Функциональных материалов и нанотехнологий, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, прсп. Вернадского 4, г. Симферополь, РФ Республика Крым, 295007, e-mail: olga\_tomilina@mail.ru;*

In this paper, the results of theoretical studies related to the questions of electrophysical interaction of  $H^+$  ions with the solid-state cathode surface are presented. It was shown that the reduction of hydrogen ions during electrolysis occurs not directly on the cathode surface, but through a relay-reduction mechanism.

Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита ионов водорода, которые присутствуют в водных растворах за счёт диссоциации воды или кислот, вводимых в электролит для создания кислой среды. При электролизе водных растворов на катоде могут разряжаться не только катионы металлов, но и молекулы воды:  $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$  – в нейтральной и щелочной средах, или ионы водорода:  $2H^+ + 2e^- = H_2$  – в кислой среде [1].

Хорошо известно, что при катодном восстановлении катионов вблизи поверхности катода происходит формирование адсорбционного слоя или двойного электрического слоя (ДЭС). В отсутствие броуновского движения частиц такой слой по структуре был бы подобен плоскому конденсатору, однако в реальных термодинамических условиях ДЭС имеет диффузное размытие. Поэтому в структуре ДЭС выделяют два подслоя. Первый, непосредственно адсорбционный слой или слой Гельмгольца и второй – диффузный или слой Гуи.

Поскольку электролит является проводящей средой, то наличие внешнего поля (потенциал катода) будет приводить к перераспределению зарядов в прикатодной области. В этом случае структуру ДЭС удобно рассматривать, решая уравнение Пуассона-Лапласа [2]. Так избыточная приповерхностная концентрация носителей будет определяться уравнением:

$$n = n_0 e^{-\varphi_c / kT} \quad (1)$$

где  $n_0$  – равновесная концентрация катионов в электролите,  $\varphi_c$  – потенциал на катоде,  $kT$  – тепловая энергия.

А распределение потенциала в прикатодной области:

$$\varphi(x) = -\varphi_c e^{-x/l} \quad (2)$$

где  $x$  – расстояние до поверхности катода,  $l$  – Дэбаевская длина экранирования.

Дэбаевская длина экранирования характеризует расстояние от катода, на котором величина электростатического потенциала уменьшается в  $e$  раз и может быть найдена из выражения:

$$l = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{q^2 n_0}} \quad (3)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $q$  – заряд катиона.

Как видно из (3) длина экранирования, а значит и распределение потенциала в электролите зависит от равновесной концентрации катионов. На рис. 1 показана диаграмма распределения электрического потенциала в прикатодной области для различных значений концентраций ионов  $H^+$  ( $n_0 = 0,1 \dots 10$  ат.%) в растворах серной кислоты при  $T = 298,15$  К.

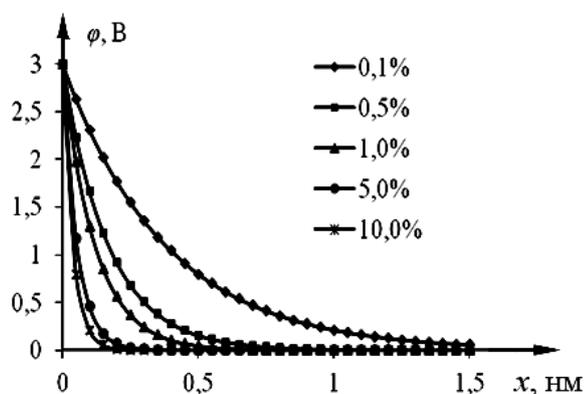


Рис. 1 – Распределение электрического потенциала в прикатодной области для различных значений концентраций ионов  $H^+$ .

Fig. 1 – The distribution of electric potential in the near-cathode area for different values of the  $H^+$  ion concentrations.

Таким образом видно, что в прикатодной области катионы, захваченные электрическим полем, оказываются в потенциальной яме, высота которой обусловлена величиной катодного потенциала, а ширина определяется объёмной равновесной концентрацией катионов.

Согласно данным ряда исследователей электростатическое взаимодействие ионов  $H^+$  с поверхностью катода в итоге приводит к двум типам адсорбции (физическая и химическая) [3]. При химической адсорбции ион  $H^+$  сразу захватывает электрон, который образует квантовую пару с валентным электроном атома металла (материал катода) и образуется единая квантовомеханическая система катод-адсорбат. В этом случае на поверхности катода формируется монослой такого электрически нейтрального адсорбата (слой Гельмгольца), который препятствует дальнейшему восстановлению катионов. Однако ионы  $H^+$  захваченные полем катода притягиваются к поверхности нейтрального адсорбционного слоя. В этом случае возможна передача электрона от нейтрального атома  $H$  к иону  $H^+$ , что приводит к нейтрализации иона, а ионизированный атом адсорбата захватывает новый электрон с поверхности катода. Такой эстафетный механизм восстановления подобен движению дырки в акцепторном полупроводнике.

В случае физической адсорбции для нейтрализации катиона электрон должен преодолеть определённый потенциальный барьер, природа которого обусловлена электростатическими силами зеркального изображения. При этом потенциал кулоновского электростатического взаимодействия может быть описан гиперболическим уравнением:

$$\varphi_1(x) = -k \frac{q}{2(x + x_0)} \quad (4)$$

где  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$  – коэффициент пропорциональности.

Так как потенциал в нуле стремится к минус бесконечности (что не имеет физического смысла), была введена поправка на радиус взаимодействия атомов  $x_0$ . То есть величина  $x_0$  определяет минимально возможное расстояние, на которое можно приблизить два металла и равняется приблизительно половине межатомного расстояния. Иной физический смысл константы  $x_0$  заключается в том, что при  $x = 0$  (поверхность металла) потенциал  $\varphi(0) = E_F$  (граничное условие сшивки). Из этого условия несложно показать, что:

$$x_0 = -\frac{kq}{2E_F} \quad (5)$$

При прикладывании внешнего электрического поля распределение потенциала внутри барьера можно описать уравнением:

$$\varphi_{U_0} = \frac{U_0}{a}x \quad (6)$$

Тогда полный потенциал определяется, как сумма потенциала силы зеркального изображения (4) и потенциала внешнего поля (6):

$$\varphi_{tot}(x) = -k \frac{q}{2(x+x_0)} + \frac{U_0}{a} x \quad (7)$$

Высота такого барьера может быть найдена методом определения точки экстремума функции (7):

$$x_{\max} = \sqrt{-\frac{kqa}{2U_0}} - x_0, \quad \varphi_{\max} = \varphi_{tot}(x_{\max}) \quad (8)$$

Соответствующее значение энергии активации электронного перехода (высота барьера):

$$\varphi_{\max} = q\varphi_{tot}(x_{\max}) - E_F \quad (9)$$

На рис. 2 показана форма потенциального барьера на основании (7). При расчётах использованы следующие параметры:  $E_F = 5$  эВ,  $U_0 = 3$  В.

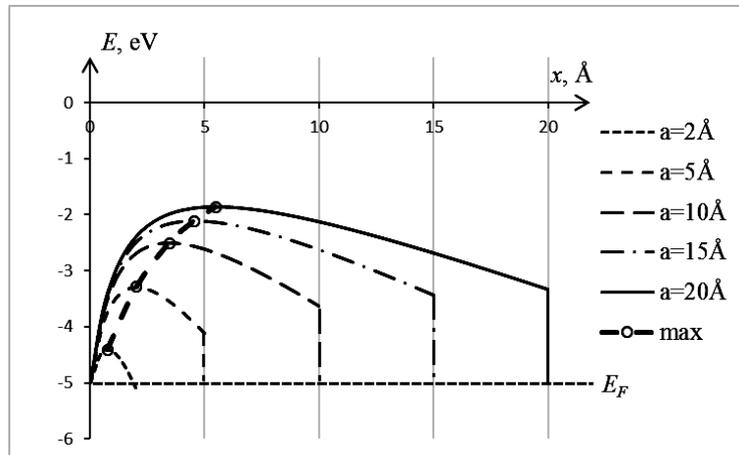


Рис. 2 – Форма потенциального барьера на контакте металл – адсорбционный слой (в легенде указана ширина барьера).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания (Проект № 3.7126.2017/БЧ)

1. А.В. Нечаев, М.Г. Иванов, Л.А. Байкова, Электролиз в растворах электролитов, Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008.
2. Yi M., Nymeyer H., Zhou H.-X., Physical Review Letters, 101 (2008) 1.
3. Графов Б.М., Дамаскин Б.Б., Электрохимия, 30 (1994) 1413.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОННОГО ПОТОКА ВЧ ЕМКОСТНОГО  
РАЗРЯДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДНЫХ МЕМБРАН**  
**THE EFFECT OF ION FLOW OF A RF CAPACITIVE DISCHARGE ON THE  
CHARACTERISTICS OF POLYSULFONAMIDE MEMBRANES**

А.В. Федотова<sup>1</sup>, В.О. Дряхлов<sup>1</sup>, И.Г. Шайхиев<sup>1</sup>, М.Ф. Шаехов<sup>1</sup>, Е. Бенова<sup>2</sup>,  
И.Г. Гафаров<sup>3</sup>  
A.V. Fedotova<sup>1</sup>, V.O. Dryakhlov<sup>1</sup>, I.G. Shaikhiev<sup>1</sup>, M.F. Shaekhov<sup>1</sup>, E. Benova<sup>2</sup>,  
I.G. Gafarov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,  
Казань, Россия, e-mail: vladisloved@mail.ru*

<sup>2</sup>*Sofia University "St. Kliment Ohridski", Sofia, Bulgaria, e-mail: geni\_benova@abv.bg*

<sup>3</sup>*НВФ «РЕНАРИСОРБ», Москва, Россия, e-mail: renari@mail.ru*

The paper presents the changes of surface and structural characteristics polysulfonamide (PSA) membranes after exposure to the ion flow of high-frequency capacitive plasma of reduced pressure. To study the properties of the treated surfaces used different methods of analysis: electron microscopy and IR spectrometry.

В работе приведены результаты исследований влияния воздействия ионного потока высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления на поверхностные и структурные характеристики полисульфонамидных (ПСА) мембран с площадью поверхности  $1,735 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  и массой отсекаемых частиц 20 кДа (размер пор  $\approx 0,01 \text{ мкм}$ ). Для определения свойств поверхности до и после плазменного воздействия используются следующие методы анализа: электронная микроскопия и ИК-спектметрия. Обработка плазмой осуществлена в газовой среде аргона и азота (70:30) при мощностях разряда 100-500 Вт на частоте 13,56 МГц, давлении 13,3 – 26,6 Па, расходе газовой смеси до 0,06 г/с.

Визуальным подтверждением поверхностных деформаций плазмообработанных фильтр-элементов являются данные, полученные методом атомно-силовой микроскопии с помощью зондового микроскопа марки «MultiMode V» (рис. 1). Здесь и далее, в качестве основного топографического параметра, будет учитываться высота поверхности в данной точке относительно базовой плоскости, которая в данном случае – плоскость, соприкасающаяся с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

Приведенные гистограммы представляют собой графики распределения выступов на поверхности мембраны. В результате плазмообработки происходит уменьшение шероховатости поверхности ПСА фильтр-элементов. Наиболее часто встречающееся значение высоты поверхности немодифицированной мембраны относительно базовой линии составляет 100 нм (рисунок 1а). В данном случае, это условно можно принять за

шероховатость поверхности. После плазменной обработки шероховатость поверхности составила 30 нм (рисунок 1б). Представленные изображения поверхностей мембран показывают наличие поверхностных деформаций в результате плазменного воздействия ВЧ емкостного разряда. Это является следствием протекания различных физико-химических процессов, среди которых наиболее существенными являются травление и окисление поверхности мембраны. Методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНВПО) с использованием ИК Фурье-спектрометра марки «ИнфраЛИОМ ФТ-08» получены спектры исследуемых образцов мембран в интервале частот 600-4000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Для необработанной мембраны отмечены полосы поглощения, характерные структурным фрагментам полисульфонамида. К последним относятся валентные колебания связи С–Н в группе  $\text{CH}_2$  – 2887 и 2937  $\text{см}^{-1}$ ; S=O валентные колебания, симметричные и ассиметричные – 1147 и 1319  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. В группе арил– $\text{SO}_2$ –арил; С–S валентные колебания резонируют при 1106  $\text{см}^{-1}$ ; С–О валентные колебания в группе С–О–С – при 1260  $\text{см}^{-1}$ , N–H деформационные колебания – при 1526  $\text{см}^{-1}$ , С–С валентные колебания - при 835  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2$  маятниковые колебания - при 720  $\text{см}^{-1}$ .

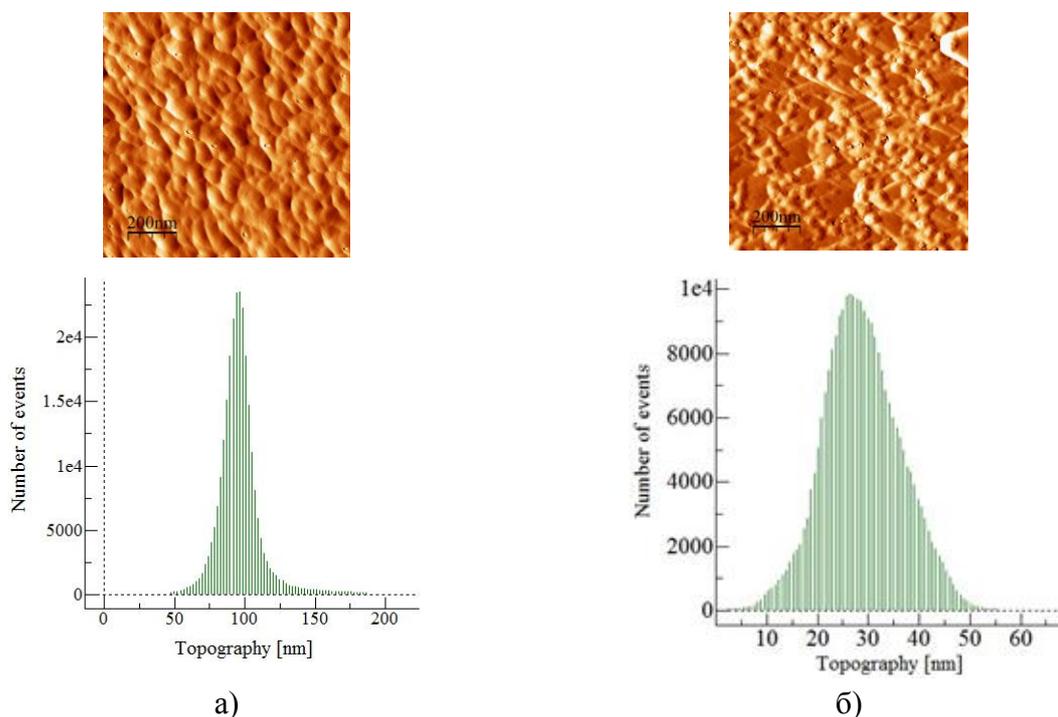


Рисунок 1. Изображения поверхности с соответствующими топографическими гистограммами ПСА мембраны: а) исходная; б) плазмообработанная

Наибольшее различие полос поглощения рассматриваемых спектров в результате плазмообработки в среде воздуха ПСА мембраны – увеличение с 0,23 до 0,25 по  $\text{Lg}(1/R)$  - наблюдается в области 1040  $\text{см}^{-1}$ , характерной для групп С–О валентного

колебания в  $-C-O-C-$  и  $-C-OH$ , вследствие наличия которых, происходит увеличение количества адсорбированной воды, регистрируемой в области широкой полосы  $3316\text{ см}^{-1}$ .

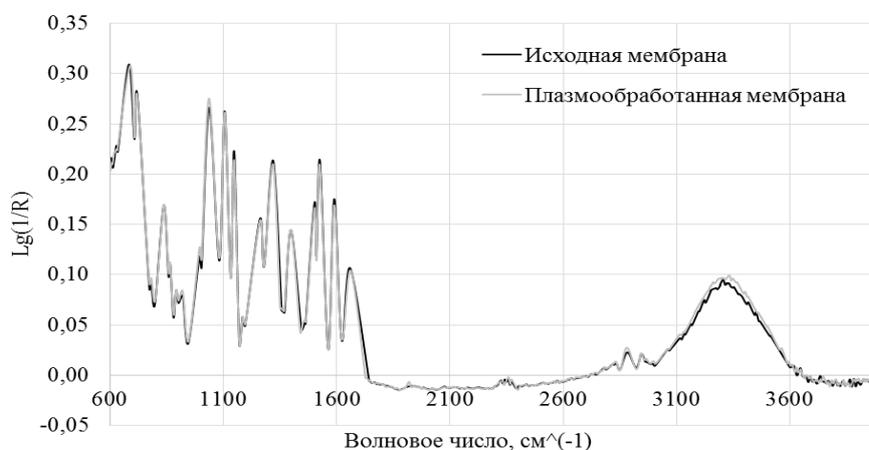


Рисунок 2. ИК-спектры исходной и плазмообработанной ПСА мембраны

Для оценки эффективности плазменной обработки проведены эксперименты по разделению водомасляной эмульсии (ВМЭ) ПСА мембранами, обработанными в плазме. Эмульсия приготовлена на основе индустриального масла марки «И20-А» (дисперсная фаза) – 3 % (по объёму), стабилизирована ПАВ марки «Косинтанол-242» – 0,3 %. В качестве дисперсионной среды – дистиллированная вода. Процесс разделения осуществлен с использованием лабораторной установки мембранного модуля, выполненного в виде цилиндра высотой 150 мм с внутренним диаметром 47 мм, в нижней части которого на подставке устанавливается мембрана. Сверху через крышку подается сжатый воздух для создания перепада давлений. Разделяемая среда в количестве 50 мл заливается в лабораторную установку на поверхность мембраны. Одновременно запускается перемешивающее магнитное устройство, создаваемое на поверхности фильтр-элемента тангенциальный поток «cross-flow». Модуль герметизируется системой зажимов, подается давление  $\approx 0,2$  МПа, обуславливающее начало процесса разделения.

Основными показателями мембранного разделения являются производительность и эффективность. Первый показатель характеризуется отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени процесса и площади мембраны. Эффективность определяется по изменению значений ХПК эмульсии до и после процесса разделения. Результаты представлены на рисунке 3.

Экспериментально определено увеличение производительности разделения ВМЭ в результате плазмообработки в среде аргона и азота ПСА мембран. Изменение мощности в разряде от 200 до 450 Вт регулировалось изменением анодного напряжения

ВЧ генератора  $U_a$  от 1,5 до 7,5 кВ. Установлено, что наибольшее увеличение рассматриваемого параметра от 5 до 10 раз происходит при увеличении  $U_a$  выше 5,5 кВ.

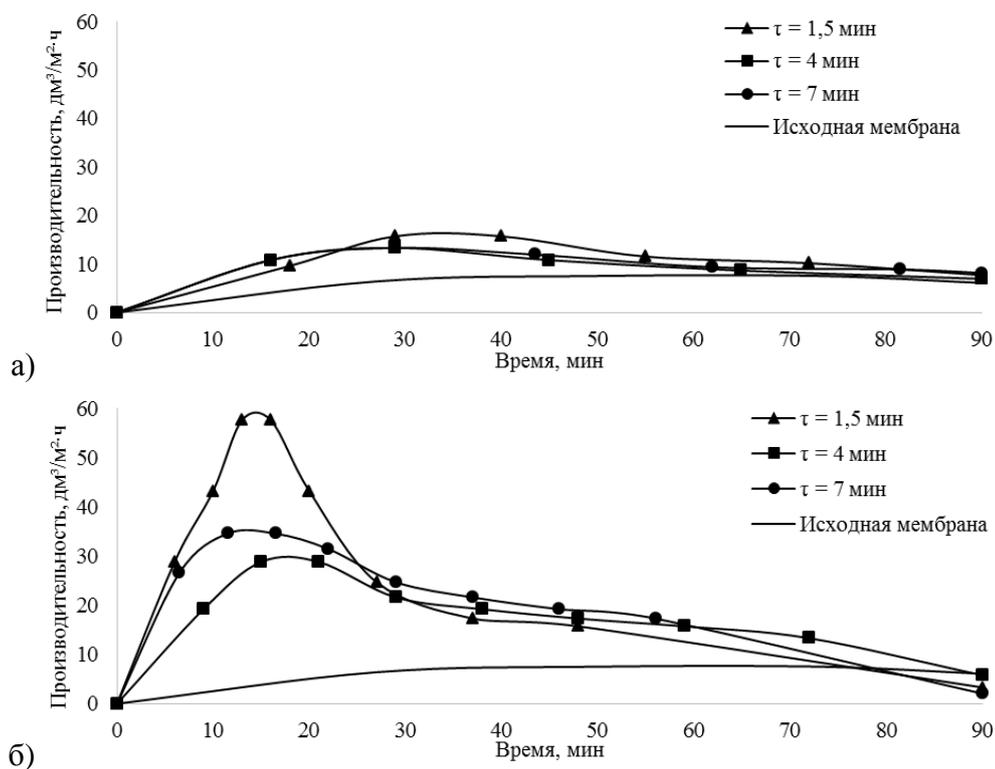


Рисунок 3 Производительность разделения эмульсии полисульфонамидными мембранами:  
 а)  $U = 1,5$  кВ; б)  $U = 7,5$  кВ

Работа является частью исследований взаимодействия потока ионов с поверхностями тел различной физической природы [1-4]. Фрагменты полученных результатов используются при выполнении работ в рамках Российского Фонда Фундаментальных исследований и Инновационной Программы «Сколково».

1. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления: монография/ И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов. Монография. – Казань: КГТУ, 2007 – 356 с.
2. Shaikhiev I., Gumerov F., Mousin R., Fridland S. Purification of waste water of cellulose production from rape straw by oxidation in supercritical aqueous media/ Russian Journal of Physical Chemistry. – 2015. – vol. 9. - № 7. – P. 993-997.
3. Gafarov I., Abdullin I., Ibragimov R., Paroshin V. and O.V. Zaitseva. Regeneration of Polymeric Membranes of High-frequency Capacitive Plasma of Low Pressure//5<sup>th</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry. – Balatonalmadi, Hungary, 25-29 August 2013.
4. E. Benova, P. Marinova, V. Marchev, M. Atanasova, Tz. Petrova “Effect of gas discharge conditions on argon surface-wave-sustained plasma kinetics”, in Proc. ESCAMPIG XXI, Viana do Castelo, Portugal, July 10-14, 2012, P1.1.13.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА ПОКРЫТИЕ ИЗ ОКСИДА ИНДИЯ-ОЛОВА (ITO)

### IMPACT OF OXYGEN PLASMA ON INDIUM TIN OXIDE (ITO) COATING

В.Н. Черник, Л.С. Новиков, Л.А. Жилияков

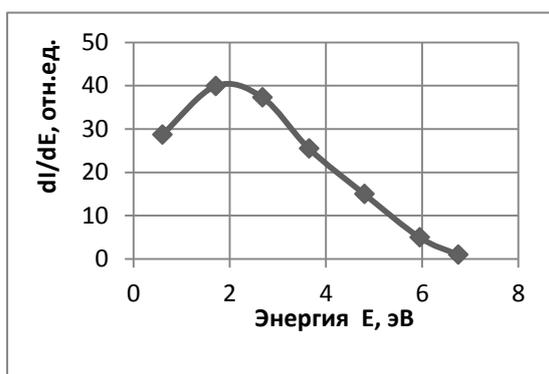
V.N. Chernik, L.S. Novikov, L.A. Ziljakov

НИИЯФ МГУ, Ленинские горы 1, Москва, Россия, vlachernik@yandex.ru

An indium tin oxide (ITO) is used as anti-charging coating of spacecraft materials. An electric conductivity of the coating was studied under oxygen plasma beam impact. The dramatic growth of resistivity as far as some order of magnitude was measured when effective oxygen fluence increasing. Admittedly the effect results in fall of passive protection of spacecrafts charging during long missions. Ground-based tests of the coating are suggested to predict conductivity degradation on flight.

Прозрачные электропроводящие пленки из оксида индия–олова (ITO) широко применяются в оптоэлектронике в качестве оптически прозрачных электродов для устройств отображения информации. В космической технике ITO применяется в качестве электропроводных слоев диэлектрических терморегулирующих покрытий и защитных стекол фотоэлектрических солнечных батарей. Электропроводный наружный слой из ITO предотвращает дифференциальную поверхностную электризацию диэлектрических участков внешних поверхностей КА под воздействием потоков заряженных частиц при полете в ионосфере Земли. Для этого ITO покрытие должно обладать достаточной электропроводностью и сохранять ее при воздействии факторов космического пространства (ФКП) в течение длительного срока полета. Одним из основных ФКП на низких околоземных орбитах, разрушающих многие материалы, является набегающий поток атомарного кислорода (АК). Под действием АК, обладающего энергией 5 эВ, происходят окислительные процессы в материалах, приводящие к деградации их свойств и уносу массы. В ITO электропроводность обусловлена его полупроводниковыми свойствами, которые зависят от наличия донорных вакансий кислорода в кристаллическая решетке  $In_2O_3$ , которая не является идеальной. Известно, что избыток кислорода в процессе получения пленок ITO может приводить к снижению электропроводности вплоть до диэлектрического состояния [1]. Представляет интерес исследование влияния на электропроводность уже нанесенного на подложку слоя полупроводникового ITO бомбардировки потоком активного окислителя -быстрого АК в условиях имитации полета на низкой околоземной орбите. Объектом исследований являлись образцы из полиимидной пленки Kapton толщиной 25 мкм с двусторонними покрытиями: на лицевой стороне покрытие ITO, с обратной стороны металлизация алюминием. Для контроля эквивалентного флюенса

использованы образцы-свидетели из полиимидной пленки толщиной 50 мкм. Облучение образцов проводилось на плазменно-пучковой установке для испытаний материалов в потоках плазмы инертных, активных газов и атомарного кислорода. Установка состоит из плазменного ускорителя с блоком электропитания и системой подачи газов: плазмообразующего кислорода и аргона для защиты полого термоэмиссионного катода. Плазменный ускоритель размещен в вакуумной камере, откачиваемой до давления (1-4)  $10^{-2}$  Па криогенными высоковакуумными насосами с быстротой действия по азоту  $5 \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ . Поток плазмы, состоящий из ионов, атомов и молекул кислорода, поступал на держатель с испытываемыми образцами. Эксперименты проводились в двух различных конфигурациях плазменного ускорителя (ПУ). В первоначальной обычной конфигурации (ПУ) поток плазмы выходил в камеру и ускорялся падением потенциала в расходящемся магнитном поле до энергии в диапазоне 10-50 эВ со среднемассовой энергией 20-30 эВ. В другой конфигурации с прямым разрядом (далее ПР) для снижения энергии частиц кислородной плазмы на образцы направлялся поток плазмы, выходящей радиально из положительного столба плазмы прямого разряда в продольном магнитном поле. В этом варианте энергия частиц плазмы не превышала 7 эВ при среднемассовой энергии 1-2 эВ. Энергетическое распределение ионной компоненты измерялось трехсеточным анализатором тормозящего поля и приведено на рисунке. Поток АК на образец количественно оценивался величиной эквивалентного флюенса АК, приведенного по потерям массы образца-свидетеля в предположении его коэффициента эрозии  $Y=4,4 \cdot 10^{-24}$  г/атом на скорости 8 км/с, О. Этот метод каптонового (полиимидного) эквивалента является общепринятым в мировой практике имитационных испытаний материалов космических



Энергетическое распределение ионной компоненты потока плазмы

аппаратов и регламентируется американским стандартом [ 2]. Для контроля эквивалентного флюенса АК рядом с образцами размещался образец-свидетель из полиимидной пленки Картон. Облучение проводилось несколькими циклами для исследования кинетики изменения сопротивления образцов. Для контроля температуры к образцу подклеивался терморезистор. По данным измерений температура образцов в процессе облучения не превышала 120 С. Измерение потери толщины полиимидных образцов-свидетелей проводилось

микрометрической головкой с ценой деления 1 мкм. типа 1ИГ. Оценка электрического сопротивления образцов производилась путем измерения тока при наложении на образец электродов с приложенной разностью потенциалов 30 -100В для исключения влияния на результат нелинейных эффектов контакта полупроводникового покрытия с Al электродами. Первоначально облучение проводилось в конфигурации ПУ. После облучения образца №1 при эквивалентном флюенсе АК  $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  наблюдалось увеличение сопротивления выше предела измерения 100 Мом. Слой ИТО при этом флюенсе АК сохранился нераспыленным, на что указывало отсутствие на образце следов эрозии полиимидной подложки. Тем не менее, для уменьшения вероятности распыления слоя при высоких флюенсах дальнейшие исследования проводились на образце №2 в конфигурации прямого разряда при постепенном увеличении эквивалентного флюенса АК. После каждого цикла облучения производился визуальный осмотр внешнего вида образцов, контроль электрического сопротивления. Результаты измерений приведены в таблице.

Уменьшение толщины образца-свидетеля, мкм		0	15	24	50
Эквивалентный флюенс АК, $10^{20} \text{ см}^{-2}$		0	5	8	17
Сопротивление, Мом	Образец №1 ПУ	0,12	>100		
	Образец №2 ПР	0,14		3	>100

Полученные данные показали, что при воздействии потока кислородной плазмы наблюдается снижение электропроводности покрытия ИТО на несколько порядков. Экстраполяция на воздействие АК при длительном полете показала, что при флюенсе АК  $10^{22} \text{ атом О см}^{-2}$  (5-10 лет полета) сопротивление превысит  $10^9\text{-}10^{10} \text{ Ом}$ , что может привести к снижению защитных антистатических свойств покрытия. Для повышения надежности и длительности функционирования покрытий следует стремиться к уменьшению исходного сопротивления, а также проводить их ускоренные наземные испытания, имитирующие длительный полет. Результаты показали также, что при увеличении энергии потока в варианте ПУ падение электропроводности проходит быстрее, что следует учитывать при разработке метода ускоренных испытаний.

1. Л.П. Амосова, М.В. Исаев. ЖТФ. 84 (2014) 128.
2. ASTM E-2089. Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Material for Space Applications. Designation E 2089-00, June 2006.

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ  
ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ  
ТИТАНА ИЗ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НА  
ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОКРЫТИЙ НИТРИДА ТИТАНА  
THE EFFECT OF PRELIMINARY PLASMA-IMMERSION ION  
IMPLANTATION OF TITANIUM FROM ARC DISCHARGE PLASMA  
ON THE HYDROGEN PERMEABILITY OF TITANIUM NITRIDE  
COATING**

Чжан Ле, Никитенков Н.Н., Сыпченко В.С., Сутыгина А.Н., Тюрин Ю.И.,  
Инь Шаньшань  
Zhang Le, N.N. Nikitenkov, V.S. Sypchenko, A.N. Sutygina, Ju.I. Tyurin, Yin Shanshan

Томск, пр. Ленина, 30, 634050 , E-mail: [304060488@qq.com](mailto:304060488@qq.com)  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

The thin films obtained by cathodic vacuum arc with pulsed bias voltage are explored by X-ray diffraction, SEM methods and layer-by-layer profiling optical spectroscopy of a glow discharge. Syvert's method for hydrogen saturation is used. A significant decrease (by 2 orders of magnitude) of the hydrogen permeability of the protective coating is observed.

**Введение.** Нитрид титана, применяется в качестве защитного покрытия благодаря своей износостойкости, твердости и химической стабильности. Покрытия нитрида титана (TiN) получили широкое применение в различных отраслях промышленности: в качестве покрытий для режущего инструмента, коррозионно-стойких покрытий, в биомедицинских целях для имплантантов и др. Известный недостаток данного метода заключается в присутствии микрокапельной фракции в получаемом покрытии [1]. Для борьбы с микрокапельной фракцией используются различные методы, в частности используются плазменные фильтры (в данной работе используется фильтр, разработанный авторами работы [2]). В последние годы всё чаще эти покрытия используются как защитный барьер от проникновения водорода и водородного охрупчивания. Вместе с тем, процессы, приводящие к улучшению эксплуатационных и защитных свойств к настоящему времени мало изучены.

Часто перед нанесением покрытия TiN, создают подслои Ti для увеличения адгезии покрытия. В настоящей работе вместо нанесения подслоя мы используем ПИИИ.

Целью настоящей работы является исследование водородопроницаемости сплава Zr-1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации титана и нанесения покрытий TiN на имплантированный титаном сплав Zr-1%Nb. Исследования водородопроницаемости

необходимы для защиты функциональных и конструкционных материалов от водородного охрупчивания, например, в конструкциях материалов ядерных и термоядерных реакторов.

**Материалы и методы.** Были проведены исследования структура (методом РФА), морфология поверхности (методом АСМ), послойное распределения элементов в модифицированном слое (методом оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда), водородопроницаемости (методом Сиверта). Исследовались образцы: 1) Zr1%Nb после ионно-иммерсионной имплантации титана; 2) после нанесения покрытий TiN на Zr1%Nb и; 3) после ионно-иммерсионной имплантации титана в Zr1%Nb и затем нанесения (TiN) на имплантированный Zr1%Nb.

Режим нанесения нитрида титана и ионной очистки представлен в табл.1.

Параметры очистки, ПИИИ и нанесения покрытий

Параметры	Ток в разряде, А	Давление, Па	Смещение, В	Ar, %	N <sub>2</sub> , %	Время, мин
Ионная очистка	50 (тлеющий)	0,15	1500	100	0	3
ПИИИ	70(дуговой)	0,15	500, 1000, 1500	100	0	5
Нанесение покрытия	70	0,3	0 – 300	20	80	30

### Результаты и их обсуждение.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов циркониевого сплава Zr–1%Nb: а) после имплантации; б) после нанесения покрытия TiN; в) после нанесения покрытия TiN на имплантированный Zr–1%Nb. На рис. 1а) виден только Zr, то есть, титан находится в растворенном состоянии и никаких фаз Ti не формируется. Из рис. 1б), при отсутствии потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (220). Видно, что при увеличении потенциала смещения от -50 В до -300 В, ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в направлении (111). Как правило, это изменение текстуры в покрытии TiN объясняется в термодинамическом аспекте. Аналогичные результаты видно на рис. 1.в). Кроме этого, на рис. 1.в) показаны рефлексы ориентации δ-Zr. Образование гидроксида δ-Zr указывает на проникновение большого количества водорода в глубь материала, что, может привести к ухудшению механических свойств циркониевого сплава. При относительно низком напряжении смещения (50 В) цирконий в большей мере подвержен проникновению водорода, что, возможно, связано с образованием пленки титана на поверхности, которая активно

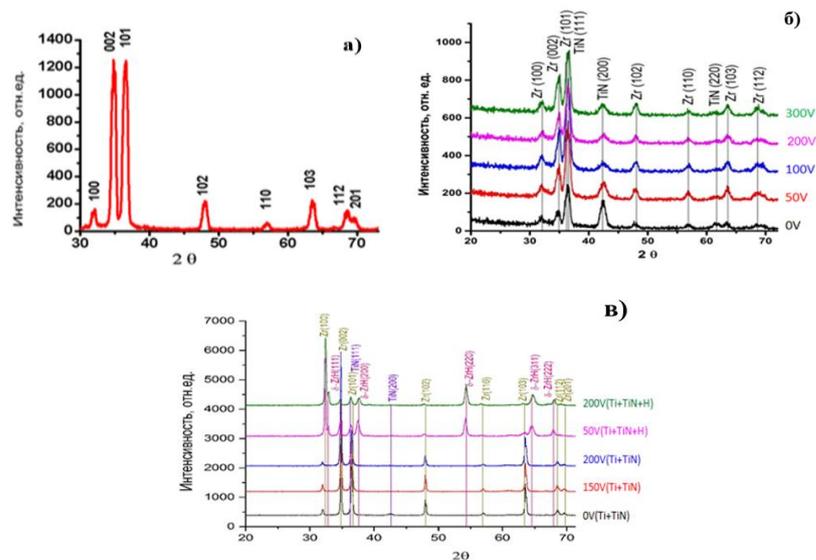


Рисунок 1-Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава Zr1%Nb: а)после ПИИИ, б)после нанесения покрытия TiN, в)после ПИИИ и нанесения покрытий.

сорбирует водород.

Исследование морфологии поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb представлено на рис. 2. Из анализа рис. 2 следует, что в результате ПИИИ изменяется топография поверхности характеризующееся выделением зерен и наличием микрокапель.

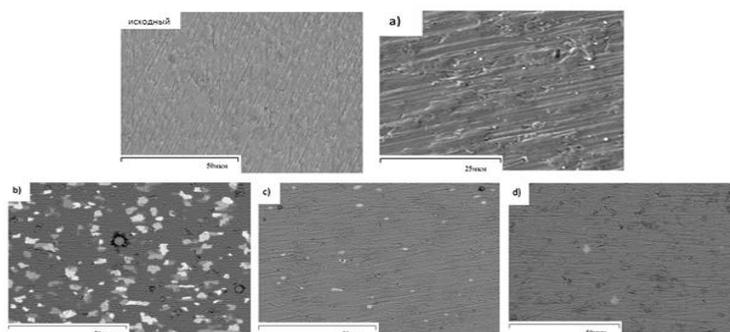


Рисунок 2-СЭМ поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb :

а) после ПИИИ(1500V), б)после нанесения покрытия (200V),без ПИИИ, с)после нанесения покрытия на имплантированный образец(200V), д)после наводораживания образца с).

плазменный фильтр, увеличивается.

Нанесение покрытия TiN на не имплантированную подложку приводит к микрокаплям и, по-видимому, к образованию чешуек. Нанесение покрытия TiN на

Несмотря на использование плазменного фильтра, микрокапли проходят через систему коаксиальных цилиндров. Это может быть связано с двумя процессами, которые будут обсуждаться в докладе на основе процессов, предложенных в [3]. С увеличением времени имплантации количество микрокапель, прошедших

имплантированную подложку (рис. 2с) приводит к практически полному исчезновению

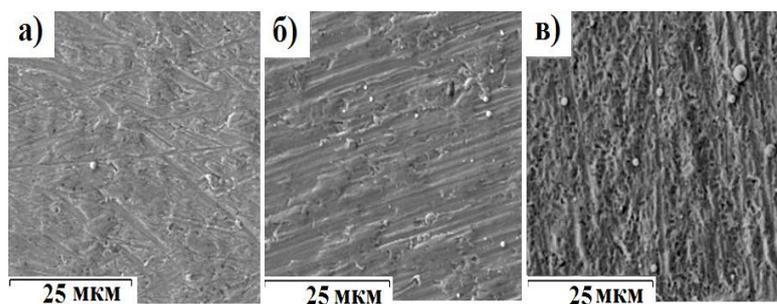


Рисунок 3-СЭМ поверхности образцов циркониевого сплава Zr1%Nb после имплантации титана при потенциале смещения, подаваемом на образце, 1500 В: а) 5 мин, б) 15 мин, в) 30 мин

названных чешуек и уменьшению количества и размера микрокапель.

Исследование морфологии поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb после имплантации титана при потенциале смещения 1500 В и разных времени представлен на рис. 3. На рис.3. видно, что при

имплантации титана в течении 30 мин на поверхности образуются кратеры, это потому что с увеличением времени имплантации, слишком много ионов бомбардировало подложку. Эти кратеры образуются только при смещении на подложку -1500 В. Под действием бомбардировки осаждаемого покрытия ионами вакуумно-дуговой плазмы в покрытии возникают напряжения сжатия, под действием которых поверхность осаждаемого покрытия приобретает зерненую структуру.

**Заключение.** Ионно-иммерсионная имплантация из плазмы дугового разряда титана в сплав Zr1%Nb приводит к изменению морфологии поверхности и к деформации решётки. То есть имплантированный титан находится в Zr1%Nb в растворённом состоянии. В результате ПИИИ изменяется топография поверхности, характеризующееся выделением зерен, наличием микрокапель и, при смещении на подложке -1500 В, образованию кратеров. Нанесение покрытия TiN на имплантированную подложку приводит к исчезновению чешуек и уменьшению количества и размера микрокапель. Это свидетельствует о улучшении адгезии покрытия. Насыщение водородом приводит к появлению темных островков, которые являются результатом взаимодействия водорода с дефектами поверхности (возможно, теми же вышеупомянутыми отслаиваниями покрытия). Время распыления влияет на морфологию покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Xu Xinlei. // Materials Protection. – 2000. – Vol. 33. – №8. – P. 28-32.
- [2]. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B. // Vacuum. – 2005. – Vol. 78 (2-4). – P. 331-336.
- [3]. Umerova, S.O., Dulina, I.O., Ragulya, A.V. // International conference «Nanomaterials: Application and properties». – 2014. – P. 1.

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОТОКОВ ПЛОТНОЙ КОМПРЕССИОННОЙ ПЛАЗМЫ

## TUNGSTEN SURFACE MODIFICATION BY DENSE COMPRESSION PLASMA FLOWS

В.И. Шиманский<sup>1,2</sup>, В.В. Углов<sup>1,2</sup>, Н.Н. Черенда<sup>1,2</sup>, В.М. Асташинский<sup>3</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3</sup>  
V.I. Shymanski<sup>1,2</sup>, V.V. Uglov<sup>1,2</sup>, N.N. Cherenda<sup>1,2</sup>, V.M. Astashynski<sup>3</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь, e-mail: [shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 2а, 634028, г. Томск, Россия

<sup>3</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

In the present work the results of structure modification of the tungsten surface after compression plasma flows impact are presented. The results show the melting of the surface layer after the treatment at the absorbed energy density of 40 J/cm<sup>2</sup>. The surface evaporation as well as hydrodynamic flow of the melt results in mass lost which increases with pulse number.

Развитие энергетической отрасли на современном этапе предполагает расширение потенциальных источников энергии, обеспечение эффективного и безопасного их использования. К числу перспективных направлений будущих разработок относятся системы, в которых планируется реализовать условия термоядерного синтеза. Однако одной из актуальных проблем практического использования и конструирования соответствующих энергетических установок является выбор материалов для первой стенки реактора, в качестве которых на сегодняшний день предпочтение отдается вольфраму и графиту [1-3]. Ввиду отсутствия на современном этапе экспериментальных реакторов, позволивших бы провести испытания данных материалов в реальных условиях, исследователи ограничиваются либо теоретическими расчетами, либо имитационными экспериментами, частично воспроизводящими условия камеры реактора.

В настоящей работе предложено в качестве имитационного воздействия на вольфрам использовать поток высокоэнергетической плотной компрессионной плазмы, генерация которой происходит в квазистационарном плазменном ускорителе [4-5]. Таким плазменные потоки характеризуются достаточно высокой плотностью заряженных частиц (до  $7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) и достаточно большой длительностью существования плазменного потока (100 мкс). В качестве объектов исследования использовались образцы вольфрама толщиной 1 мм и размерами 10 × 10 мм, которые подвергались воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП). Формирования

плазменных потоков осуществлялось в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в остаточной атмосфере азота (400 Па). Плотность энергии, передаваемая поверхностному слою образца, определенная по калориметрических данных стальных образцов, составляла  $40 \text{ Дж/см}^2$ . Обработка КПП проводилась 1, 2 и 3 импульсами.

Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя, модифицированного воздействием КПП, изучалось на основе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в геометрии параллельных пучков с использованием медного излучения ( $\lambda = 0,154178 \text{ нм}$ ). Особенности морфологии поверхности определялись на основе растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе LEO 1455 VP.

На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения участков поверхности вольфрама, из которых следует, что в исходном состоянии, до воздействия КПП, поверхность характеризовалась наличие развитого рельефа, обусловленного предварительной шлифовкой пластины. После обработки КПП морфология поверхности указывает на плавление приповерхностного слоя вольфрама, кристаллизация которого способствует сглаживанию рельефа (рисунок 1б).

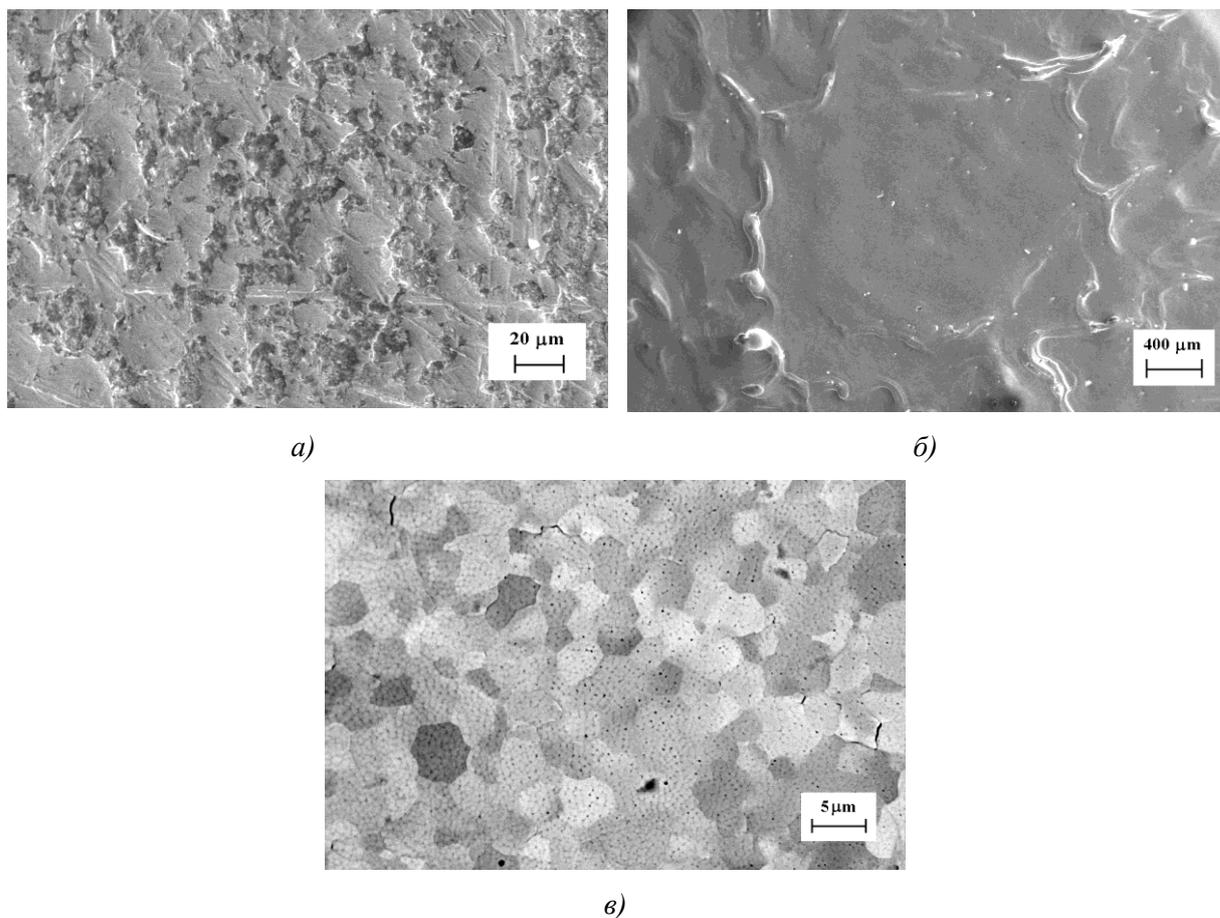


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности вольфрама в исходном состоянии (а) и после воздействия одним импульсом КПП (б, в)

Однако на соответствующем изображении можно выделить относительно гладкую центральную область средним диаметром около 1 мм, сформированную, по-видимому, взаимодействием центральной части плазменного потока с поверхностью. По мере удаления от центральной части можно обнаружить характерные поверхностные образования в виде закристаллизованных «капель», сформированных за счет растекания поверхностного расплава в радиальном направлении. На поверхности вольфрама после воздействия КПП было выявлено формирование полиэдрических зерен средним размером не превышающем 5 мкм, причем зерна отличаются друг от друга по контрасту электронного изображения, связанного, по-видимому, с их различной кристаллографической ориентацией. При более детальном изучении микроструктуры отдельных зерен в них было выявлено формирование ячеистой субструктуры со средним размером ячеек около 500 нм. Рост таких ячеек связан со скоростной кристаллизацией приповерхностного расплавленного слоя.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рисунок 2) после воздействия КПП в образцах не наблюдается формирования новых фаз, появление которых могло бы стать результатом взаимодействия плазмообразующего вещества (азота) с поверхностью. Однако в результате кристаллизации поверхностного слоя наблюдается изменение преимущественной кристаллографической ориентации в направлении (200).

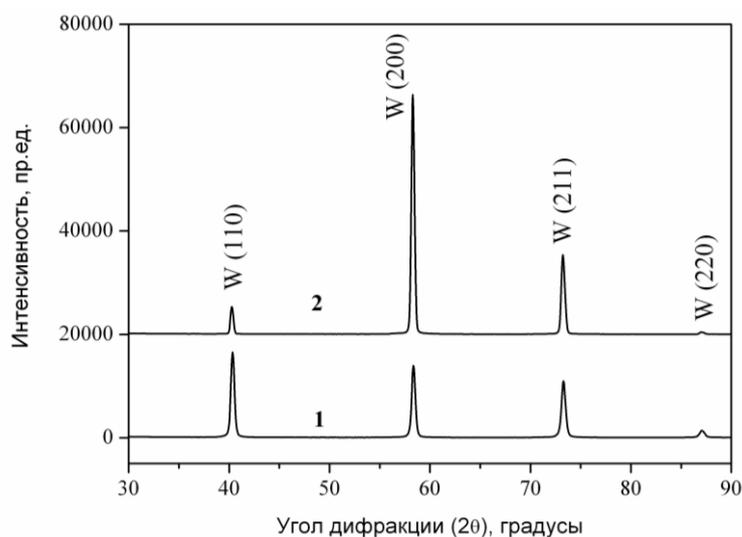


Рисунок 2 – Рентгенограммы вольфрама в исходном состоянии (1) и после воздействия одним импульсом КПП (2)

Одной из важных проблем использования материалов при изготовлении первых стенок термоядерных реакторов является эрозия поверхности, приводящая к выбросу материала в плазму, что негативно сказывается на протекании реакций синтеза. В

данной работе было проанализировано влияние воздействия КПП на эрозию поверхности. На рисунке 3 представлены результаты измерения массы образцов в зависимости от количества импульсов обработки. При увеличении числа последовательных импульсов воздействия от одного до трех масса образца изменяется от 6 до 47 мг, что соответствует удаленному слою 3 – 24 мкм, соответственно, при условии равномерного удаления массы. К числу возможных механизмов эрозии поверхности вольфрама при воздействии КПП, приводящих к уменьшению его массы, можно отнести испарение атомов с поверхности, а также гидродинамическое удаление капель при растекании расплава.

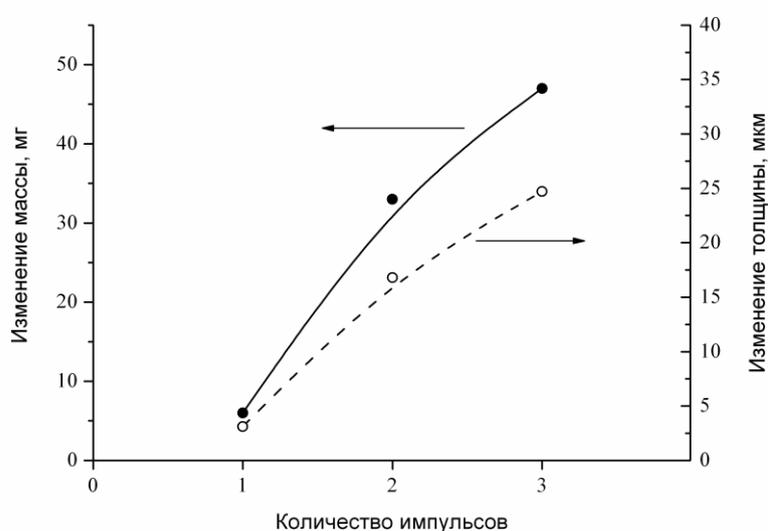


Рисунок 3 – Зависимость изменения массы и толщины образцов вольфрама после воздействия КПП при различном числе импульсов

Таким образом, воздействие плотной компрессионной плазмы с плотностью поглощенной энергии  $40 \text{ Дж/см}^2$  на вольфрам приводит к плавлению его поверхностного слоя, которое способствует испарению атомов с поверхности и уменьшению массы образца за счет гидродинамического растекания.

1. M. Reigh et al., Journal of Nuclear Materials 432 (2013) 482
2. M. Chernyshova et al., Fusion Engineering and Design 113 (2016) 109
3. A.A. Shoshin et al., Fusion Engineering and Design 114 (2017) 157
4. V.V. uglov et al., Surface and Coatings Technology 180 (2004) 633
5. V.M. Astashynski et al., Surface and Coatings Technology 180 (2004) 392

**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЫ КОРОННОГО РАЗРЯДА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ  
СТРУКТУРУ Mn-Zn ФЕРРИТОВ**  
**THE INFLUENCE OF THE PLASMA CORONA DISCHARGE ON Mn-Zn FERRITE  
CRYSTAL STRUCTURE**

М.Н. Шипко<sup>1,2</sup>, В.В. Коровушкин<sup>3</sup>, М.А. Степович<sup>2,4</sup>, Е.Г. Розин<sup>1</sup>  
M.N. Shipko<sup>1,2</sup>, V.V. Korovushkin<sup>3</sup>, M.A. Stepovich<sup>2,4</sup>, E.G. Rozin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Кафедра физики, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, д. 37, 153003, Иваново, Россия, ivrgteu\_nir@mail.ru*

<sup>2</sup> *Научно-образовательный центр по изучению спин-чувствительных явлений, Ивановский государственный университет, ул. Ермака, д. 39, 153025, Иваново, Россия, michael-1946@mail.ru, m.stepovich@rambler.ru*

<sup>3</sup> *Кафедра технологии материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, д. 4, 119049, Москва, Россия, krvsch@mail.ru*

<sup>4</sup> *Кафедра высшей математики, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, 248023, Калуга, Россия, m.stepovich@rambler.ru*

The effect of processing of single-crystal Mn-Zn ferrites in the corona discharge plasma on the crystal structure of the samples was investigated. It was shown that the corona treatment can be used to enhance the electromagnetic properties of ferrites, which contain ions with variable valency.

Изучено влияние плазмы коронного разряда на кристаллическую структуру образцов Mn-Zn феррита. Исследования выполнены на пластинах монокристаллических образцов феррита состава  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  толщиной 60-80 мкм, вырезанных перпендикулярно направлению [111] кристалла. Обработку кристаллов в коронном разряде осуществляли в воздухе при комнатной температуре и следующих параметрах разряда: разность потенциалов между коронирующими электродами 16-20 кВ, ток разряда 0,1-3 мА, длительность обработки – 30 час. Оценка результатов взаимодействия плазмы с ферритом проведена с использованием ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии. Исследования проведены на установке MS-1104 Em при комнатной температуре, источником  $\gamma$ -излучения служил изотоп  $Co^{57}$  в матрице Cr. Мёссбауэровские спектры феррита  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  до обработки в плазме коронного разряда представляли собой сложную картину наложения большого числа плохо разрешённых секстиплетов от неэквивалентных положений ядер  $Fe^{57}$  в структуре феррита, в связи с чем был проведён их анализ методом квазинепрерывного описания с использованием стандартной методики. При обработке спектров полагали, что ионы железа локализуются в окта- (B) и тетраэдрических (A) позициях. Соотношение интенсивностей компонент регистрируемого спектра задавали с учетом предположения о статистическом распределении ионов

$Zn^{2+}$  в первой координационной сфере октаэдрических ионов железа. В таком случае вероятность  $W_n$  нахождения  $n$  ионов  $Zn^{2+}$  в первой координационной сфере ионов  $Fe^{3+}$  может быть представлена в виде биномиального распределения  $W_n = (6n)x^n(1-x)^{6-n}$ , где  $x$  – концентрации ионов цинка в образце. Для образца с заданной концентрацией цинка максимальные значения вероятности  $W_n$  получены для октаэдрических ионов железа, имеющих в ближайшем окружении 0, 1, 2 или 3 иона Zn.

На рис. 1 представлены результаты обработки полученных нами экспериментальных данных: графики функций распределения  $P(H)$  магнитных полей на ядрах  $Fe^{57}$  для ЯГР спектров исследованного феррита: *a* – при наложении внешнего электрического поля напряжённости  $3 \cdot 10^5$  В/м, *b* – после обработки в коронном разряде и *в* – в исходном состоянии; в первом случае обработка в коронном разряде не проводилась. Стрелками указаны координаты максимумов функции  $P(H)$  для ионов железа, расположенных в тетра- и октаэдрических позициях кристаллической структуры феррита. После обработки в коронном разряде наблюдается сдвиг максимума функции  $P(H)$ , соответствующего тетраэдрической подрешетке, в сторону более высоких значений (от 470 кЭ до 484 кЭ), а также сдвиг в сторону более высоких значений магнитных полей максимумов функции  $P(H)$ , соответствующих октаэдрическим ионам железа, не имеющих в ближайшем окружении ионов  $Zn^{2+}$ . Наблюдаемое повышение значений сверхтонких полей на ядрах  $Fe^{57}$  после обработки феррита в плазме коронного разряда свидетельствует об изменении электронного и спинового состояний ионов железа в его структуре. Причину такого изменения можно объяснить в рамках «ионного» механизма, специфическое появление которого связано с особенностями состава и структуры Mn-Zn феррита. Действительно, согласно литературным данным [1] электромагнитные свойства Mn-Zn феррита можно описать, принимая во внимание механизм электронного обмена между разновалентными ионами железа и марганца. Частота электронных перескоков зависит от величины потенциального барьера, который электрон преодолевает в процессе обмена  $Mn^{2+(3+)} \leftrightarrow Fe^{3+(2+)}$ . В результате внедрения из плазмы коронного разряда в кристаллическую структуру феррита дополнительных ионов кислорода изменяется не только степень ее локальной деформации, межионные расстояния, но и количество ионов, участвующих в электронном обмене. Увеличение значений эффективных магнитных полей на ядрах ионов железа  $Fe^{57}$ , локализованных в тетра- и октаэдрических позициях структуры феррита, свидетельствует в пользу изменения намагниченности подрешеток и, как следствие, результирующей намагниченности насыщения образца. Такой механизм находится в согласии с результатами исследования мессбауэровского

спектра монокристалла Mn-Zn-феррита во внешнем электрическом поле. Такое поле способно вследствие электрострикции повлиять на интенсивность обменных взаимодействий между магнито-активными ионами тетра- и октаэдрической подрешеток феррита и, как следствие, на среднее значение магнитного момента ионов железа в образце.

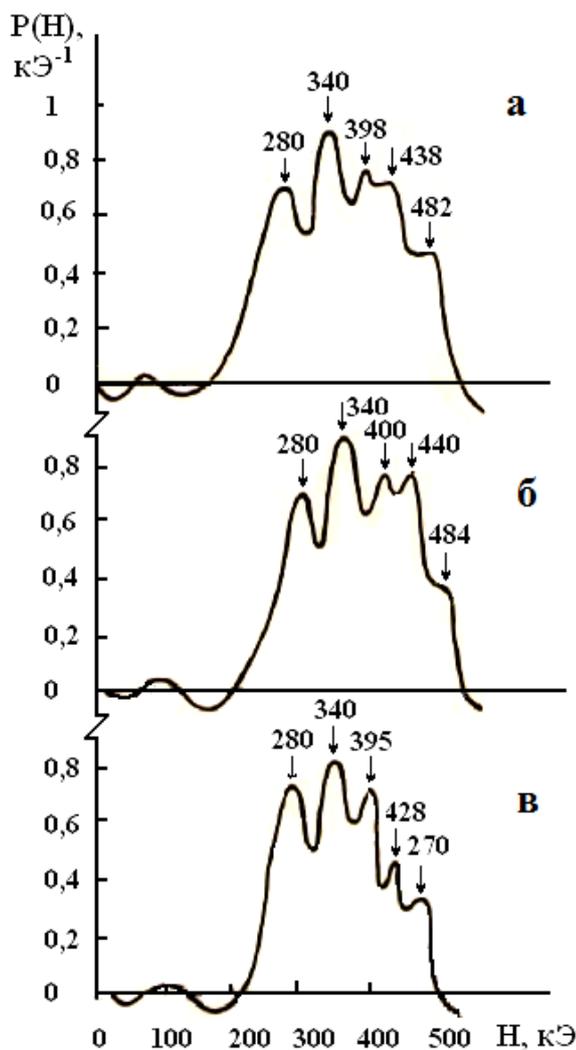


Рис. 1. Функции распределения эффективных магнитных полей на ядрах  $Fe^{57}$   $P(H)$  для ЯГР спектров феррита  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ : а – во внешнем электрическом поле (напряжённость поля указана на оси абсцисс у нижнего рисунка), б – после обработки в коронном разряде, в – исходное состояние.

Полученные результаты указывают на возможность использования коронного разряда для повышения электромагнитных свойств ферритов, в состав которых входят ионы с переменной валентностью.

[1] B. Window, Journal of Physics E: Scientific Instruments. 45 (1971) 401.

# ATOMISTIC CALCULATION OF ELECTRONIC STOPPING FROM FIRST PRINCIPLES, BAND STRUCTURE AND GAP EFFECTS IN THE LOW ENERGY LIMIT

Alfredo A. Correa

*Quantum Simulations Group,  
Lawrence Livermore National Laboratory, USA*

Real-time Time dependent density functional theory gives us access to detailed evolution of quantum electronic system, both in the linear and the non-linear regime.

As the power and scale of TDDFT computer simulations grows, new phenomena can be captured and studied.

The calculation of stopping power from first principles at the atomistic level reveals complex behaviour of the electronic stopping in the low energy regime.

In this talk I am going to present simulation results regarding materials undergoing particle radiation and their non-linear optical response and conductivity.

We will discuss the cases band structure effects of light ions in copper and silicon as well as new results for heavy ions, such as Nickel.

This work performed under the auspices of the U.S. Dept. of Energy by LLNL under contract DE-AC52-07NA27344, funded by the Energy Dissipation to Defect Evolution Center, EDDE, an Dept. of Energy EFRC (Award Number 2014ORNL1026)

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abdelbagi H.A.A.	2-162	Bruchhaus L.	2-165
Abramof E.	2-154	Buga S.G.	2-109
Afanas'ev V.P.	3-66	Bulgadaryan D.	1-235
Agnihotri A.N.	1-42	Bundesmann C.	1-31
Agnohotri A.	1-25	Burmistrov A.V.	2-174
Åhlgren E.H.	3-12		
Akhmedov M.I.	3-271	Cassimi A.	1-42, 1-162
Akilbekov A.	3-73	Cassinelli M.	3-17
Alves E.	2-96	Chen C.H.	3-55
Alzhanova A.	3-73	Chen ChienHsu	2-135
Angeli E.	3-31	Chen Nai-Hui	2-135
Ashurov N.R.	3-271	Chernik V.N.	3-274
Aumayr F.	1-46, 1-64, 2-24, 3-21	Chernysh V.S.	1-111
Azarov A.Yu.	2-116	Chirskaya N.P.	3-274
		Correa A.A.	3-318
		Crouse P.L.	3-52
Batratkov A.A.	2-174		
Bauerdick S.	2-165	da Silveira E.F.	1-42
Bender M.	2-7	Dauletbekova A.	3-73
Berger B.M.	1-46	Delcorte A.	2-101
Besley E.	3-12	Dellasega D.	3-278
Biira S.	3-52	Djurabekova F.	1-111, 1-171, 2-89
Biquard X.	2-96		
Bischoff L.	2-139	Domaracka A.	1-25, 1-42
Bissett H.	3-52	DuBois R.D.	1-162
Blöch D.	1-46	Dufour C.	3-7
Bocharov G.S.	3-66		
Boduch P.	1-25, 1-42	Efimov N.	1-235
Bondarenko G.G.	3-178	Efimov V.	3-172, 3-278
Borisyuk Yu.V.	3-228	Eksaeva A.	1-138
Borodina D.	3-232	Eletskii A.V.	3-66
Borodkina I.	3-232	El-Said A.S.	1-64
Breuer L.	2-7	Engelmann H.-J.	2-139
Brezinsek S.	3-232	Erić M.	1-149
Brucato J.R.	1-42	Ernst P.	3-26

Facsko S.	1-64, 2-17, 2-24, 2-139, 3-21	Jede R.	2-165
Feder R.	1-31	Jung K.W.	2-13
Firpo G.	3-31	Kahl M.	2-165
Friedland E.	2-104	Kanjilal D.	2-120
Fu D.J.	2-92	Kaplya P.S.	3-66
Gainullin I.K.	1-180	Karaseov P.A.	2-120
Gasparyan Yu.M.	1-99, 1-127, 3-172, 3-278	Kenari M.F.	2-164
Gatvich A.V.	3-271	Khisamov R.Kh.	1-107, 2-79
Giglio E.	1-162	Khomenkov V.	3-7
Giroud C.	3-232	Kim J.Y.	2-13
Gourbilleau F.	3-7	Kimura K.	1-20
Granberg F.	2-89	Klepper C.C.	3-232
Gruber E.	2-24, 3-21	Klingner N.	2-17
Gryazev A.S.	3-66	Kokkoris M.	1-149
Guida P.	3-31	Kolodko D.V.	1-103
Guillemaut C.	3-232	Komarov F.	3-73
Guillous S.	1-162	Köppen M.	3-66
Harutyunyan Z.R.	1-127	Kornich G.V.	2-109
Heinig K.-H.	2-139	Kotakoski J.	2-85
Heller R.	1-64, 2-17, 2-24	Kozlova V.V.	3-228
Herder M.	2-7, 3-26	Kozubek R.	2-24, 3-21
Hierzenberger A.	3-21	Krat S.A.	1-99
Hijazi H.	1-42	Kristya V.I.	3-178
Hirata K.	1-20	Ksenich S.V.	3-58
Hlatshwayo T.T.	2-104, 2-162, 2-163, 2-168, 3-52, 3-62	Kulikauskas V.S.	3-58
Hlawacek G.	2-17, 2-139	Kumar A.	2-120
Hübner R.	2-139	Kurnaev V.A.	1-103, 1-235, 3-232
Ishikawa N.	1-37	Kuwabara T.	3-167
Ismail M.Y.A.	2-163	Kuznetsov M.A.	2-71
Jacquet P.	3-232	Langa C.F.	2-104
		Langlinay Th.	1-42
		Lasa A.	3-232
		Lautenschläger T.	1-31
		Lee Chien-Ping	2-135
		Leonhartsberger L.	3-21

Lim H.J.	2-13	Nagy G.U.L.	1-162
Lin B.R.	3-55	Nakajima K.	1-20
Litvinenko V.V.	2-71	Narumi K.	1-20
Lo Savio R.	3-31	Nazarov A.V.	1-111
Lorenz K.	2-96	Nazarov K.	2-79
		Nazarov K.S.	1-107
Maksimov S.E.	3-271	Nel J.M.	2-164
Makunin A.V.	3-58	Niu H.	3-55
Malherbe J.B.	2-104, 2-162, 2-163, 2-164, 2-168, 2-172, 3-52, 3-62	Njoroge E.G.	2-162, 2-163, 2-168, 2-172, 3-62
Mamedov N.V.	1-103	Nogales E.	2-96
Mankelevich Yu.A.	3-236	Nordlund K.	1-111, 1-138, 1-171, 2-89
Marenkov E.	1-138	Novikov L.S.	3-274
Markevich A.	3-12		
Martinez R.	1-25, 1-42	Odutemowo O. S.	2-104, 2-163, 2-164, 2-172
Mateev M.	1-31	Ogorodnikova O.V.	1-127, 3-172, 3-278
Matsunami N.	3-167	Ohno N.	3-167
Mayer D.	1-46	Oksengendler B.L.	3-271
Mazarov P.	2-165	Okubo N.	1-37
Medvedev N.A.	2-31	Oreshnikova N.M.	3-228
Meinerzhagen F.	2-7, 3-26		
Melinc D.	3-21		
Méndez B.	2-96	Palumbo M.E.	1-25, 1-42
Milchanin O.	3-73	Parkhomenko I.	3-73
Minnebaev K.F.	2-37	Passoni M.	3-278
Mlambo M.	2-162, 2-168, 3-52	Peres M.	2-96
Mohlala T.M.	2-162	Petrović S.	1-149
Möller W.	2-139	Pezzoli A.	3-278
Moon DaeWon	2-13	Pezzuoli D.	3-31
Moshkunov K.	2-101	Pisarev A.A.	1-99, 1-127, 3-172, 3-228
Mozgrin D.V.	3-228	Ponciano C.R.	1-42
Mudryi A.	3-73	Presniakov M.Yu.	2-174
Mulyukov R.R.	1-107, 2-41, 2-79	Prinsloo L.	2-104
		Privezentsev V.V.	2-174, 3-58
Nadzeyka A.	2-165	Prüfer T.	2-139

Rakhimova T.V.	3-236	Stegemann K.-H.	2-139
Rappl P.H.O.	2-154	Steinman E.A.	3-58
Repetto D.	3-31	Stepanova T.V.	3-228
Repetto L.	3-31	Strazzulla G.	1-25, 1-42
Ridzel O.Yu.	3-66	Struchkov A.I.	2-120
Rizza G.C.	3-7	Sugiyama K.	3-278
Ropars F.	1-42	Svensson B.G.	2-116
Rothard H.	1-25, 1-42		
Ruset C.	3-278	Taguchi T.	1-37
Ryabtsev S.A.	1-127, 3-172	Teodoro O.M.N.D.	2-92
Rymzhanov R.A.	2-31	Tereshchenko A.N.	3-58
		Thabethe T.T.	3-62
Saitoh Y.	1-20	Theron C. C.	2-168, 2-104, 2-172
Savichkin D.O.	3-178	Thulani T.T.	2-164
Schinner A.	1-17	Titov A.I.	2-120
Schleberger M.	2-7, 2-24, 3-21, 3-26	Toimil-Molares M.E.	3-17
Schwestka J.	2-24, 3-21	Tőkési K.	1-156, 1-162
Sebitla L.D.	2-104	Tolpin K.A.	2-37
Severin D.	2-7	Toyoda N.	1-50
Shimamura K.	2-96	Trautmann C.	3-17
Shyrokorad D.V.	2-109	Trushin O.	2-34
Sigmund P.	1-17	Tsvetkov I.V.	3-232
Silva Vignoli Muniz G.	1-25		
Simakin S.	2-34	Valbusa U.	3-31
Sinelnikov D.N.	1-103, 1-235	van der Berg N.G.	2-104
Singh R.	2-120	Vasina Ya.A.	1-99
Skuratov V. A.	2-168, 2-162, 3-58	Víllora E.G.	2-96
Smejkal V.	3-21	Vlasukova L.	3-73
Soboleva E.G.	2-71	Volkov A.E.	2-31
Sorokin I.A.	1-103, 1-138	von Borany J.	2-139
Sorokin M.V.	1-64	Voronina E.N.	3-274, 3-236
Spemann D.	1-31	Voss K.-O.	3-17
Srinivasu K.	3-55		
Stadlmayr R.	1-46	Weber W.J.	2-89
Stamp M.F.	3-232	Wendler E.	2-104, 2-163, 2-164, 2-172, 2-210
Stechauner B.	1-46		

Wilhelm R.A.	1-64, 2-24, 3-21	Андриянова Ю.Н.	3-224
Winograd N.	2-7	Аникин В.А.	2-185, 2-158
Wolf D.	2-139	Аникин К.А.	3-209
Wucher A.	2-7, 3-26	Аникьева А.Э.	2-27
		Аристархова А.А.	1-202
		Артемов В.В.	3-81
Xu X.	2-139	Арустамов В.Н.	3-212, 3-216
		Архипов А.В.	3-124
Yamada I.	1-50	Асташинский В.М.	3-198, 3-311
Yamamoto K.	1-20	Афанасьев В.П.	3-220
Yu Y.C.	3-55	Афанасьев М.С.	1-91
Yumaguzin Yu.M.	1-107, 2-79	Афанасьева И.А.	2-21
Yurasova V.E.	2-37	Ашмарин А.А.	2-158
Yuvchenko V.	3-73	Ашуров Х.Б.	3-212, 3-216
Zhang H.	1-162	Бабенко П.Ю.	1-167, 1-198, 1-228
Zhang S.	2-89	Бажин А.И.	3-244, 3-251
Zhang Y.	2-89	Бакун А.Д.	1-73
Zhao J.	1-111	Батраков А.А.	3-224
Zhilyakov L.A.	3-274	Бацжуманов М.	2-181
Zibrov M.	3-172	Бачурин В.И.	1-60, 1-76
Zilova O.S.	2-174	Беграмбеков Л.Б.	1-176, 3-182, 3-255
Zyvul'ko V.	3-73		
		Бедин С.А.	2-112, 3-81
Абгарян В.К.	3-202	Бекпулатов И.Р.	2-214
Абдувайитов А.А.	2-178	Белкова Ю.А.	1-190
Авачев А.П.	1-67	Белов А.И.	3-93
Авачева Т.Г.	1-67	Белых С.Ф.	2-92
Агафонов Ю.А.	3-45	Бенова Е.	3-300
Агуреев Л.Е.	2-158	Бержанский В.Н.	3-293, 3-296
Айрапетов А.А.	3-182	Беспалова П.Г.	3-89
Акилбеков А.	2-181, 2-196	Блашенков Н.М.	2-44
Александров В.А.	1-194	Бобков В.В.	2-21, 2-52, 2-188
Альжанова А.Е.	2-196	Бобрович О.Г.	3-113
Амиров И.И.	1-60, 2-154, 3-206	Богданова Е.А.	2-192, 2-229
Андреев В.В.	3-186	Божаткин В.А.	3-105
Андрианова Н.Н.	1-70	Болтаев Х.Х.	2-178

Боргардт Н.И.	1-123	Гранкин В.П.	3-251
Борисов А.М.	1-70, 2-145, 2-185, 3-209	Гранкин Д.В.	3-251
Борисюк П.В.	1-79	Григоров И.Г.	2-229
Боричева И.К.	3-89	Грицына В.В.	2-21
Брызгалов В.В.	2-127, 2-131	Грудинин В.А.	3-194
Буксар В.С.	2-59	Грязев А.С.	3-220
Буранич В.В.	3-244	Гуров В.С.	2-92
Бурмистров А.А.	3-224	Гусев А.С.	1-73
Буробин М.А.	3-240	Гусева Д.Г.	2-200
Быстрицкий В.М.	1-87	Данилов А.В.	2-204
Ван Цейлунь	3-41	Даулетбекова А. К.	2-181, 2-196
Ван Яомин	2-75	Девятко Ю.Н.	3-190
Васильев О.С.	1-79	Девятков А.М.	1-198
Виленский А.И.	3-70	Денисов С.А.	3-158
Вилков О.Ю.	3-101	Джао Дж.	1-114
Виноградов А.В.	2-158	Джемилев Н.Х.	2-56
Власов А.Н.	3-240	Джурабекова Ф.	1-114
Власукова Л.А.	2-196, 2-210	Джурахалов А.А.	3-162
Волков Н.В.	1-83, 2-67	Дидейкин А.Т.	3-101
Волков Р.Л.	1-123	Дмитревский Ю.Е.	1-202
Волков С.С.	1-202	Дмитриевский А.А.	2-200
Воронина Е.Н.	1-142	Довганюк С.С.	1-176, 3-182, 3-255
Воронина М.Ю.	2-204	Долуденко И.М.	3-81
Вывенко О.Ф.	2-27	Донаев Б.Д.	2-233
Гайнуллин И.К.	1-206	Донаев С.Б.	2-225, 3-49
Гамаюнова Л.А.	2-188	Дорожко А.В.	3-113
Гановичев Д.	1-134	Дремова Н.Н.	3-124
Гафаров И.Г.	3-300	Дряхлов В.О.	3-300
Герасименко Н.Н.	2-112	Дубков М.В.	3-240
Гололобов Г.П.	2-92, 3-240	Дуда Е.В.	3-77
Голубев О.Л.	2-44	Дудкин Г.Н.	1-87
Гончаров А.А.	3-244	Евсин А.Е.	1-176, 3-255
Гордиенко Ю.	1-134	Евстифеев В.В.	1-210, 1-214
Горлачев Е.С.	2-154	Егоров В.К.	1-91
Горобчук А.Г.	3-248	Егоров Е.В.	1-91, 3-109

Ермаков Ю.А.	2-204	Карасев П.А.	3-89, 3-124
Ефремова Н.Ю.	2-200	Каргин Н.И.	1-73
		Карыев Л.Г.	2-48
Желтухин А.В.	3-209	Качалин Г.В.	3-224
Жигачев А.О.	2-200	Кашкаров Е.Б.	1-87, 3-139, 3-259
Жиляков Л.А.	3-304	Квасов Н.Т.	3-150
Жуков А.А.	3-209	Кёппен М.	3-220
Журавлев И.В.	1-76	Кибалов Д.С.	1-76
		Кирилкин Н.	2-181
Забелс Р.	2-181	Киселева Е.С.	3-263
Загорский Д.Л.	2-112, 3-81	Китаева Т.И.	1-202
Занина А.П.	2-48	Коваленко С.Ф.	2-56
Захаров А.М.	1-176	Ковешников С.В.	3-285
Захарченко С.А.	3-259	Ковтуненко Ю.И.	2-188
Заяц Г.М.	3-105	Козлова Т.И.	1-79
Здоровец М. В.	2-181, 2-196	Козловский А.Л.	2-196
Зилова О.С.	3-224	Комаров А.Ф.	3-105
Зимин С.П.	2-154	Комаров Ф.Ф.	2-196, 2-210, 3-37, 3-105
Зиненко В.И.	3-45	Кондратьева А.С.	3-89
Зиновьев А.Н.	1-167, 1-184, 1-198, 1-217, 1-228	Кононенко О.В.	3-45
Зыкова Е.Ю.	2-149	Константинов С.В.	3-37
		Коренков В.В.	2-200
Иваненко И.П.	2-149, 3-85	Корнич Г.В.	3-77
Иешкин А.Е.	1-96, 2-204	Коровушкин В.В.	3-315
Изюмов М.О.	1-60, 3-206	Королев Д.С.	3-93
Инь Шаньшань	3-307	Коршунов С.Н.	3-97
Исаханов З.А.	1-221	Костина Н.В.	1-210, 1-214
		Кошечев В.П.	1-224
Кадырбекова К.К.	3-128	Крайнов К.В.	3-124
Казаков В.А.	1-70, 2-145, 2-185	Краснощеков С.В.	3-85
Камардин А.И.	3-281	Кривелевич С.А.	2-207
Каплевский А.С.	1-176, 3-182, 3-255	Кривобоков В.П.	3-194
Капля П.С.	3-220	Крит Б.Л.	3-209
Капустин С.Н.	1-56	Круглов К.И.	3-202
Карабешкин К.В.	3-89	Крюков А.С.	3-101
		Кудрин А.В.	2-185

Кудюкин А.И.	3-267	Моос Е.Н.	3-267
Кузнецов С.И.	1-87, 3-139	Моргун Д.А.	1-224
Кузьма В.В.	2-59	Морковкин А.И.	2-185
Кузьмицкий А.М.	3-198, 3-311	Моховиков М.А.	2-210
Кульсартов Т.	1-134	Мурзагалиев М.	2-196
Кулюкина Е.С.	3-139	Мусин А.И.	1-130
Курбанбаев Ш.З.	3-285	Мустафоева Н.М.	2-222, 3-147
Лебедев А.М.	3-97	Нагорных С.Н.	3-93
Лебединский Ю.Ю.	1-79	Назаров А.В.	1-114
Лепехов А.П.	3-224	Назаров А.М.	3-285
Литвинов В.А.	2-52	Наумов В.В.	2-154
Логачев Ю.Е.	2-21, 2-188	Нечаев Б.А.	1-87
Лозован А.А.	2-92	Никитенков Н.Н.	2-75, 3-41, 3-259, 3-263, 3-307
Ломов А.А.	3-81	Николин С.В.	1-202
Лысова И.В.	1-194	Никольская А.А.	3-93
Мазалецкий Л.А.	3-206	Никонов С.Ю.	2-127, 2-131, 3-101
Максимов С.Е.	2-56	Новиков В.В.	3-190
Малашевич А.А.	3-198	Новиков Л.С.	3-304
Малеев М.В.	3-124	Новиков Н.В.	1-190
Мартыненко Ю.В.	3-97	Нордлунд К.	1-114
Марченко Д.Е.	2-131, 2-127	Нормуродов Д.А.	2-222
Маслов А.Д.	1-67	Нурматов Н.А.	2-63
Матвеев В.И.	1-56	Овчинников В.В.	2-112, 2-145, 2-185
Матыс В.Г.	3-117	Овчинников М.А.	1-70
Матющенко И.А.	1-73	Оксенюк И.И.	2-21, 2-52
Махинько Ф.Ф.	2-112	Оскирко В.О.	3-194
Машкова Е.С.	1-70, 2-145, 2-185	Павленков В.И.	3-93
Мелузова Д.С.	1-167, 1-228	Павликов А.В.	3-85
Микушкин В.М.	2-127, 2-131, 3-101	Падалко В.Н.	1-87
Мильчанин О.В.	2-210	Пархоменко И.Н.	2-210
Мискевич С.А.	3-105	Петров Ю.В.	2-27
Митропольский И.Е.	2-59	Пилько В.В.	3-37
Михайлов А.Н.	3-93		
Мишин М.В.	3-89, 3-124		
Мокрушин А.Д.	3-109		

Питиримова Е.А.	2-185	Серпова М.А.	3-240
Пичугин Ю.П.	3-186	Сигфуссон Т.И.	2-75, 3-41
Поддельская О.В.	1-206	Сиделёв Д.В.	3-194
Поплавский В.В.	3-113, 3-117	Симонов А.А.	3-281
Пронь Н.П.	2-207	Скаков М. К.	1-134, 3-289
Пузевич Н.Л.	1-202	Скачков В.М.	2-192, 2-229
Пузынин И.В.	3-120	Скорлупкин И.Д.	3-97
Пузынина Т.П.	3-120	Скрипник А.А.	2-21
Пустовит А.Н.	1-117, 1-120	Смирнов В.А.	3-109
Пуха В.Е.	3-124	Смирнов В.К.	1-76
		Смоланов Н.А.	3-132
Раджабов Т.Д.	3-281, 3-285	Содикжанов Ж.Ш.	3-136
Рау Э.И.	2-149	Соколов И.	1-134
Рахадилов Б. К.	1-134, 3-289	Солоницына А.П.	1-167, 1-198, 2-127, 2-131, 3-101
Рахимов А.М.	2-218	Сохорева В.В.	3-139
Ридзель О.Ю.	3-220	Старовойтов Р.И.	2-188
Розин Е.Г.	3-315	Стельмах В.Г.	3-162
Ротт А.Т.	3-267	Степанов А.В.	1-194, 3-143
Ротштейн В.М.	2-56	Степанов В.А.	3-267
Рузибаева М.К.	2-225	Степихова М.В.	3-158
Румянцев А.В.	1-123	Степович М.А.	3-315
Рыбин Н.Б.	3-267	Стрельницкий В.Е.	3-37
Рысбаев А.С.	2-214, 2-218	Стручков А.И.	3-124
		Субботин Н.Ю.	3-220
Сабирзянов Н.А.	2-192, 2-229	Суворов Д.В.	2-92, 3-240
Сабиров А.С.	1-232	Сутыгина А.Н.	3-259, 3-307
Савушкина С.В.	1-70, 2-158, 3-209	Сыпченко В.С.	2-75, 3-41, 3-263, 3-307
Сагдолдина Ж.Б.	3-289	Сыртанов М.С.	3-259
Сайдахмедов Р.Х.	3-128	Сычева А.А.	1-142
Саидахмедова Г.Р.	3-128		
Саидахмедова З.Р.	2-214, 2-218	Таганов А.И.	2-92
Самойлов В.Н.	1-130	Талипова Ш.А.	2-214, 2-218
Сарайкин В.В.	3-45	Татаринцев А.А.	2-149
Сафонов Д.А.	1-83, 2-67	Ташатов А.К.	2-222, 3-147
Свечников Н.Ю.	3-97	Ташмухамедова Д.А.	2-222, 2-237, 3-136, 3-147
Свяховский С.Е.	1-96		
Семкина Л.И.	2-75		

Теплова Я.А.	1-190	Хомяков О.В.	3-190
Терещенко А.Н.	3-93	Христов И.Г.	3-120
Тетельбаум Д.И.	3-93	Христова Р.Д.	3-120
Тимашев М.Ю.	1-202	Худайкулов И.Х.	3-212, 3-216
Тимашев С.Ф.	1-73	Худайкулов Ф.Я.	3-136
Титов А.И.	3-89, 3-124	Хужаниязов Ж.Б.	2-214, 2-218
Тищенко Л.П.	2-188		
Толстогузов А.Б.	1-202, 2-92	Цапенко А.Б.	2-188
Томилин С.В.	3-293, 3-296		
Томилина О.А.	3-293, 3-296	Чалков В.Ю.	3-158
Трухин В.В.	1-202	Чемаров Г.В.	1-123
Тужилкин М.С.	3-89	Черенда Н.Н.	3-198, 3-311
Тукфатуллин О.Ф.	2-56	Черник В.Н.	3-304
Туленбергенов Т.Р.	1-134, 3-289	Черныш В.С.	1-96, 1-114, 2-204
Тухлиев З.К.	3-120	Чжан Ле	3-307
Тюрин Ю.И.	2-75, 3-41, 3-307	Чжан Хунжу	2-75
		Чинзориг С.	3-139
Углов В.В.	3-150, 3-198, 3-311	Чуев М.А.	3-81
Умирзаков Б.Е.	1-221, 2-124, 2-225, 2-233, 3-49, 3-147	Шаехов М.Ф.	3-300
Ураков А.Н.	2-237	Шайхиев И.Г.	3-300
		Шапошников А.Н.	3-293
Федичкин И.Д.	3-209	Шарипов З.А.	3-120
Федоренко А.А.	3-296	Шахмин А.Л.	3-89, 3-124
Федоренко А.М.	3-296	Шевченко Д.И.	2-21, 2-52
Федоров В.А.	2-48	Шелест И.В.	3-244
Федотова А.В.	3-300	Шенгуров В.Г.	3-158
Филиппов Г.М.	1-194, 3-154	Шенгуров Д.В.	3-158
Фролов К.В.	3-81	Шергин А.П.	1-167, 1-198, 1-228
		Шиманский В.И.	3-150, 3-311
Хайдаров А.А.	2-149	Шипко М.Н.	3-315
Хамиджанов И.Х.	2-63	Широкова А.Г.	2-192, 2-229
Хамраева Г.А.	3-281	Штанов Ю.Н.	1-224
Хансен П.	3-220	Штейнман Э.А.	3-93
Хвостов В.В.	2-149	Шуваев Н.О.	1-60
Хожиев Ш.Т.	2-56	Шукурова Д.М.	2-218

Шумилов А.С.	3-206
Эпельфельд А.В.	2-158, 3-209
Эргашов Ё.С.	2-124, 2-233
Эшбоев К.Г.	1-221
Ювченко В.Н.	3-105
Юдаков С.В.	3-194
Юнда А.Н.	3-244
Юсупджанова М.Б.	2-237
Ядгаров И.Д.	3-162
Яшин А.С.	2-67

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Секция №5. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах</b>	5
<b>C.Dufour, V.Khomenkov, G.C.Rizza, F.Gourbilleau.</b> How can temperature drive nanoparticle transformation within composite systems submitted to swift heavy ion beams?.....	7
<b>Е.Н.Åhlgren, А.Маркевич and Е.Беслей.</b> Ion irradiation implantation of metal ions into single and double layer graphene.....	12
<b>M.E.Toimil-Molares, M.Cassinelli, K.-O.Voss, C.Trautmann.</b> Bismuth compound nanostructures by swift heavy ion-track technology and their thermoelectric applications.....	17
<b>J.Schwestka, E.Gruber, R.A.Wilhelm, V.Smejkal, D.Melinc, L.Leonhartsberger, R.Kozubek, A.Hierzenberger, M.Schleberger, S.Facsko and F.Aumayr.</b> Interaction of highly charged ions with single layer graphene....	21
<b>P.Ernst, M.Herder, F.Meinerzhagen, A.Wucher, M.Schleberger.</b> Effects of ion irradiation in two-dimensional materials.....	26
<b>L.Repetto, R.Lo Savio, G.Firpo, E.Angeli, P.Guida, D.Pezzuoli, D.Repetto and U. Valbusa.</b> Stability of solid films under ion irradiation.....	31
<b>С.В.Константинов, Ф.Ф.Комаров, В.Е.Стрельницкий, В.В.Пилько.</b> Влияние облучения ионами гелия на структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства наноструктурированных покрытий TiCrN.....	37
<b>В.С.Сыпченко, Ван Цейлунь, Н.Н.Никитенков, Т.И.Сигфуссон, Ю.И.Тюрин.</b> Влияние углеводородной атмосферы на свойства плёнки оксида алюминия на титане ВТ1-0.....	41
<b>В.И.Зиненко, Ю.А.Агафонов, О.В.Кононенко, В.В.Сарайкин.</b> Синтез графена методом холодной имплантации атомов отдачи углерода.....	45
<b>С.Б.Донаев, Б.Е.Умирзаков.</b> Электронная структура и эмиссионные свойства W, Pd и Pd-Ba, имплантированных ионами Ba <sup>+</sup> .....	49
<b>S.Biira, P.L.Crouse, T.T.Hlatshwayo, H.Bissett, M.Mlambo, J.B.Malherbe.</b> Time dependence of microstructural and morphological evolution of chemical vapour deposited ZrC layers.....	52
<b>H.Niu, C.H.Chen, K.Srinivasu, B.R.Lin and Y.C.Yu.</b> Synthesis and characterization of Fe doped nanodiamond powders by Fe ion implantation method.....	55
<b>V.V.Privezentsev, V.A.Skuratov, V.S.Kulikauskas, A.V.Makunin, S.V.Ksenich, E.A.Steinman, A.N.Tereshchenko.</b> Zn ion implanted Si modification by swift Xe ion irradiation.....	58
<b>T.T.Thabethe, T.T.Hlatshwayo, E.G.Njoronge and N.B.Malherbe.</b> Investigation of swift heavy ions irradiated on W thin film deposited on 6H-SiC...	62
<b>V.P.Afanas'ev, G.S.Bocharov, A.V.Eletskii, A.S.Gryazev, P.S.Kaplya, M.Köppen, O.Yu.Ridzel.</b> Investigation of the annealing process of graphene oxide to obtain graphene based on the photoelectron energy spectra analysis.....	66
<b>А.И.Виленский.</b> Треки и трековые мембраны.....	70

<b><u>L.Vlasukova, F.Komarov, I.Parkhomenko, V.Yuvchenko, O.Milchanin, A.Mudryi, V.Zyvul'ko, A.Dauletbekova, A.Alzhanova, A.Akilbekov.</u></b> Photoluminescence and chemical reactivity of amorphous SiO <sub>2</sub> irradiated with high fluencies of swift heavy ions.....	73
<b>Е.В.Дуда, <u>Г.В.Корнич.</u></b> Объединение гипердинамики и температурно-ускоренной динамики в единый вычислительный комплекс.....	77
<b><u>Д.Л.Загорский, К.В.Фролов, С.А.Бедин, И.М.Долуденко, В.В.Артемов, М.А.Чуев, А.А.Ломов.</u></b> Металлические двухкомпонентные нанопроволоки: матричный синтез на основе трековых матриц и исследование структуры и магнитных свойств.....	81
<b><u>И.П.Иваненко, С.В.Краснощеков, А.В.Павликов.</u></b> Изучение молекулярной структуры углеродных пленок на металлических подложках, синтезированных импульсно-плазменным методом.....	85
<b><u>А.С.Кондратьева, П.Г.Беспалова, М.В.Мишин, А.Л.Шахмин, И.К.Боричева, М.С.Тужилкин, К.В.Карабешкин, А.И.Титов, П.А.Карасев.</u></b> Влияние облучения молекулярными ионами на свойства плёнки Au и морфологию кремниевых наноструктур.....	89
<b><u>Д.С.Королев, А.Н.Михайлов, А.И.Белов, А.А.Никольская, В.И.Павленков, С.Н.Нагорных, А.Н.Терещенко, Э.А.Штейнман, Д.И.Тетельбаум.</u></b> Механизм влияния температуры на дислокационную фотолуминесценцию ионно-имплантированного кремния.....	93
<b><u>Ю.В.Мартыненко, С.Н.Коршунов, А.М.Лебедев, Н.Ю.Свечников, И.Д.Скорлупкин.</u></b> Модифицирование структуры осаждаемых углеродных пленок одновременным электронным облучением.....	97
<b>В.М.Микушкин, А.С.Крюков, С.Ю.Никонов, А.П.Солоницына, А.Т.Дидейкин, О.Ю.Вилков.</b> Гидрирование графена пучком ионов H <sub>2</sub> <sup>+</sup> кэВ-диапазона.....	101
<b>С.А.Мискевич, Ф.Ф.Комаров, А.Ф.Комаров, В.Н.Ювченко, Г.М.Заяц, В.А.Божаткин.</b> Радиационная стойкость интегральных МДП и биполярных структур на кремнии.....	105
<b>А.Д.Мокрушин, Е.В.Егоров, В.А.Смирнов.</b> Протонная проводимость пленок оксида графена и нафтона в полевом транзисторе.....	109
<b><u>В.В.Поплавский, О.Г.Бобрович, А.В.Дорожко.</u></b> Формирование активных слоев электрокатализаторов ионно-ассистируемым осаждением платины и гадолиния на углеродные носители.....	113
<b><u>В.В.Поплавский, В.Г.Матыс.</u></b> Физико-химические свойства электрокатализаторов, формируемых ионно-ассистируемым осаждением платины и гадолиния на углеродные носители.....	117
<b>И.В.Пузынин, Т.П.Пузынина, И.Г.Христов, Р.Д.Христова, <u>З.К.Тухлиев, З.А.Шарипов.</u></b> Развитие непрерывно-атомистического метода для моделирования процессов взаимодействия тяжелых ионов с металлами.....	120
<b>В.Е.Пуха, Н.Н.Дремова, М.В.Малеев, М.В.Мишин, А.Л.Шахмин, А.В.Архипов, К.В.Крайнов, А.И.Стручков, А.И.Титов, П.А.Карасев.</b> Распыление подложки и осаждение углеродной плёнки пучком ионов C <sub>60</sub> кэВных энергий.....	124

<b><u>Р.Х.Сайдахмедов</u>, К.К.Кадырбекова, Г.Р.Саидахмедова.</b> Состав и структура ионно-плазменного покрытия на основе карбида титана.....	128
<b>Н.А.Смоланов.</b> К вопросу о фрактальности микрочастиц из плазменного потока вакуумного дугового разряда.....	132
<b><u>Ж.Ш.Содикжанов</u>, Ф.Я.Худайкулов, <u>Д.А.Ташмухамедова</u>.</b> Получение и изучение свойств наноразмерных структур, созданных в приповерхностной области $\text{CaF}_2$ .....	136
<b>В.В.Сохорева, С.Чинзориг, <u>Е.Б.Кашкаров</u>, Е.С.Кулюкина, С.И.Кузнецов.</b> Формирование трекового шаблона облучением ПЭТФ высокоэнергетичными ионами гелия для темплейтного синтеза регулярных микроструктур.....	139
<b><u>А.В.Степанов</u>.</b> Моделирование движения иона в углеродной нанотрубке с учетом влияния возмущения стенки и электронной подсистемы: расчет из первых принципов.....	143
<b>А.К.Ташатов, Н.М.Мустафоева, Д.А.Ташмухамедова, Б.Е.Умирзаков.</b> Определение параметров энергетических зон и постоянных решеток силицидов металлов.....	147
<b>В.В.Углов, Н.Т.Квасов, В.И.Шиманский.</b> Радиационно-динамические процессы в наноструктурированных материалах при облучении ионами средних и высоких энергий.....	150
<b><u>Г.М.Филиппов</u>.</b> Прохождение ускоренных многозарядных ионов через систему параллельных тонких пленок.....	154
<b><u>В.Г.Шенгуров</u>, С.А.Денисов, В.Ю.Чалков, Д.В.Шенгуров, М.В.Степихова.</b> Стимулированное приложением потенциала легирование в процессе сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии Si и SiGe.....	158
<b><u>И.Д.Ядгаров</u>, В.Г.Стельмах, А.А.Джурахалов.</b> Влияние дефектов графена на осаждение атомов водорода.....	162
<b><i>Секция №6. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология</i></b> .....	165
<b><u>N. Ohno</u>, N.Matsunami and T.Kuwabara.</b> Dynamic behavior of hydrogen isotope retention in tungsten during and after plasma exposure.....	167
<b><u>Yu.Gasparyan</u>, M.Zibrov, V.Efimov, S.Ryabtsev, O.Ogorodnikova and A.Pisarev.</b> Hydrogen and helium retention in tungsten under ion irradiation.....	172
<b>G.G.Bondarenko, <u>V.I.Kristya</u>, D.O.Savichkin.</b> Modeling of the effect of field electron emission from the cathode with a thin dielectric film on its effective secondary electron emission yield in gas discharge plasma.....	178
<b><u>А.А.Айрапетов</u>, Л.Б.Беграмбеков, С.С.Довганюк, А.С.Каплевский.</b> Удаление дейтерия, внедрённого в графит, при последующем облучении ионами водородной плазмы.....	182
<b><u>В.В.Андреев</u>, Ю.П.Пичугин.</b> Взаимодействие в ячейке диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении микрозарядов с вращающимися и неподвижным диэлектриками.....	186
<b>Ю.Н.Девятко, В.В.Новиков, <u>О.В.Хомяков</u>.</b> Образование сплошных гидридов в оболочке ТВЭЛ.....	190

<b><u>Д.В.Сиделёв</u>, В.П.Кривобоков, В.А.Грудинин, С.В.Юдаков, В.О.Оскирко.</b> Эрозия Al мишени в плазме магнетронного разряда.....	194
<b><u>Н.Н.Черенда</u>, А.А.Малашевич, В.В.Углов, В.М.Асташинский, А.М.Кузьмицкий.</b> Модификация структуры, прочностных и коррозионных свойств поверхностного слоя инструментальной стали воздействием компрессионных плазменных потоков.....	198
<b>В.К.Абгарян, К.И.Круглов.</b> Эффективность преобразования ВЧ мощности в ионный ток в высокочастотных источниках ионов.....	202
<b><u>И.И.Амиров</u>, А.С.Шумилов, М.О.Изюмов, Л.А.Мазалецкий.</b> Самоформирование наноструктур на поверхности Si и SiO <sub>2</sub> в двухстадийном процессе травления в плазме фторсодержащих газов.....	206
<b>К.А.Аникин, А.М.Борисов, А.В.Желтухин, А.А.Жуков, Б.Л.Крит, С.В.Савушкина, И.Д.Федичкин, А.В.Эпельфельд.</b> Характеристики терморегулирующих плазменно-электролитических покрытий на алюминиевом сплаве.....	209
<b>В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов.</b> Определение параметров формируемого плазменного потока вакуумного дугового разряда и наносимых покрытий.....	212
<b>В.Н.Арустамов, Х.Б.Ашуров, И.Х.Худайкулов.</b> Влияние магнитного поля тока катода на перемещение катодных пятен вакуумной дуги.....	216
<b>В.П.Афанасьев, А.С.Грязев, П.С.Капля, М.Кёппен, <u>О.Ю.Ридзель</u>, Н.Ю.Субботин, П.Хансен.</b> Исследование дейтерида бериллия методами электронной спектроскопии.....	220
<b><u>А.А.Батраков</u>, О.С.Зилова, Г.В.Качалин, А.А.Бурмистров, А.П.Лепехов, Ю.Н.Андрянова.</b> Распыление защитных нанослойных покрытий с различным содержанием углерода при анализе оптико-эмиссионной спектроскопией тлеющего разряда.....	224
<b><u>Yu.V.Borisyuk</u>, V.V.Kozlova, D.V.Mozgrin, N.M.Oreshnikova, T.V.Stepanova, and A.A.Pisarev.</b> Pulsed abnormal glow discharge with hollow cathode for nitriding of internal cylindrical surfaces.....	228
<b>I.Borodkina, D.Borodina, S.Brezinsek, I.V.Tsvetkov, V.A.Kurnaev, C.C.Klepper, A.Lasa, C.Guillemaut, P.Jacquet, M.F.Stamp, C.Giroud and JET Contributors.</b> Analytical expression for the sheath electric field for sputtering modeling at JET ILW experiments.....	232
<b><u>E.N.Voronina</u>, Yu.A.Mankelevich, T.V.Rakhimova.</b> Reactive mechanisms of F atoms interactions with SiCF <sub>3</sub> surface groups.....	236
<b>Г.П.Гололобов, А.Н.Власов, М.В.Дубков, М.А.Буробин, Д.В.Суворов, М.А.Серпова.</b> Электрический взрыв металла в импульсном магнитном поле для напыления покрытия.....	240
<b><u>А.А.Гончаров</u>, А.Н.Юнда, А.И.Бажин, И.В.Шелест, В.В.Буранич.</b> Сравнительный анализ влияния параметров ВЧ- и ПТ-магнетронного распыления на формирование структуры тонких пленок диборида тантала...	244
<b><u>А.Г.Горобчук</u></b> Математическое моделирование технологий плазмохимического травления.....	248

<b>Д.В.Гранкин, А.И.Бажин, В.П.Гранкин.</b> Генерация высокоэнергетических электронов в металле под действием тепловых атомов водорода и дейтерия из плазмы.....	251
<b>А.Е.Евсин, Л.Б.Беграмбеков, С.С.Довганюк, А.С.Каплевский.</b> Подавление десорбции водорода из титана при ионном облучении с помощью нанесения защитных покрытий.....	255
<b>Е.Б.Кашкаров, Н.Н.Никитенков, А.Н.Сутыгина, М.С.Сыртанов, С.А.Захарченко.</b> Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана на кинетику проникновения водорода в циркониевый сплав Э-110....	259
<b>Е.С.Киселева, Н.Н.Никитенков, В.С.Сыпченко.</b> Характер формирования рамановских спектров плёнок диоксида титана, осаждённых реактивным магнетронным распылением.....	263
<b>А.И.Кудюкин, Е.Н.Моос, А.Т.Ротт, Н.Б.Рыбин, В.А.Степанов.</b> Модифицирование поверхности электродов вакуумным дуговым разрядом.	267
<b>S.E.Maksimov, N.R.Ashurov, M.I.Akhmedov, A.V.Gatvich, B.L.Oksengendler.</b> Features of ion-stimulated processes on perovskite fractal interfaces.....	271
<b>L.S.Novikov, E.N.Voronina, V.N.Chernik, L.A.Zhilyakov and N.P.Chirskaya.</b> Changes in polyimide structure under sequential irradiation with low-energy protons and oxygen plasma.....	274
<b>O.V.Ogorodnikova, C.Ruset, D.Dellasega, A.Pezzoli, M.Passoni, K.Sugiyama, Yu.Gasparyan, V.Efimov.</b> Correlation of deuterium retention with crystalline structure in dense and disordered tungsten coatings.....	278
<b>Т.Д.Раджабов, А.И.Камардин, А.А.Симонов, Г.А.Хамраева.</b> Ионно-плазменное нанесение покрытий тантала и циркония и их оксидирование....	281
<b>Т.Д.Раджабов, А.М.Назаров, С.В.Ковешников, Ш.З.Курбанбаев.</b> Просветляющие покрытия солнечных элементов малой толщины.....	285
<b>Б.К.Рахадиллов, М.К.Скаков, Ж.Б.Сагдолдина, Т.Р.Туленбергенев.</b> Изменение поверхности вольфрама при облучении водородной плазмой....	289
<b>С.В.Томилин, В.Н.Бержанский, А.Н.Шапошников, О.А.Томилина.</b> Ионно-плазменное азотирование и карбонитрация в плазме тлеющего ВЧ-разряда.....	293
<b>О.А.Томилина, А.М.Федоренко, С.В.Томилин, В.Н.Бержанский, А.А.Федоренко.</b> Эстафетно-редукционный механизм восстановления катионов $H^+$ в прикатодной области при электролизе кислых растворов.....	296
<b>А.В.Федотова, В.О.Дряхлов, И.Г.Шайхиев, М.Ф.Шаехов, Е.Бенова, И.Г.Гафаров.</b> Результаты воздействия ионного потока ВЧ емкостного разряда на характеристики полисульфонамидных мембран.....	300
<b>В.Н.Черник, Л.С.Новиков, Л.А.Жиляков.</b> Воздействие кислородной плазмы на покрытие из оксида индия-олова (ИТО).....	304
<b>Чжан Ле, Н.Н.Никитенков, В.С.Сыпченко, А.Н.Сутыгина, Ю.И.Тюрин, Инь Шаньшань.</b> Влияние предварительной плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана из плазмы дугового разряда на водородопроницаемость покрытий нитрида титана.....	307

<b>В.И.Шиманский, В.В.Углов, Н.Н.Черенда, В.М.Асташинский, А.М.Кузьмицкий.</b> Модификация поверхности вольфрама воздействием потоков плотной компрессионной плазмы.....	311
<b>М.Н.Шипко, В.В.Коровушкин, <u>М.А.Степович</u>, Е.Г.Розин.</b> Влияние плазмы коронного разряда на кристаллическую структуру Mn-Zn ферритов..	315
<b>A.A.Correa.</b> Atomistic calculation of electronic stopping from first principles, band structure and gap effects in the low energy limit.....	318
<b><i>Авторский указатель</i></b> .....	319