

XXVI Международная конференция  
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2023»

XXVI International Conference  
Ion-Surface Interactions «ISI-2023»

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»  
ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЯРОСЛАВСКИЙ ФИЛИАЛ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Взаимодействие ионов с поверхностью

## ВИП-2023

Труды  
XXVI Международной конференции

21 - 25 августа 2023 г.  
Ярославль, Россия

*Редакторы:*

Е.Ю. Зыкова

*Московский Государственный Университет*

П.А. Карасев

*Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет*

А.И. Титов

*Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет*

Том 2

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation  
Russian Academy of Sciences  
Yaroslavl State University  
Yaroslavl branch of Institute of Physics and Technology RAS  
National Research Nuclear University MEPhI  
Moscow State University  
St. Petersburg State Polytechnic University

# Ion-Surface Interactions

## ISI–2023

Proceedings  
of the XXVI International Conference

August 21–25, 2023  
Yaroslavl, Russia

*Editors*

E.Yu. Zykova

*Moscow State University*

P.A. Karaseov

*St. Petersburg State Polytechnic University*

A.I. Titov

*St. Petersburg State Polytechnic University*

Volume 2



*Секция 4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах*

*Section 4. Ion-assisted processes in nanostructures and thin films*



# **LARGE AREA ISOLATED NANO DOT AND WIRE FORMATION BY BROAD ION BEAM IMPLANTATION**

**Prasanta Karmakar\***

*\*Variable Energy Cyclotron Center, I/AF, Bidhannagar, Kolkata -700064, India, e-mail:prasantak@vecc.gov.in*

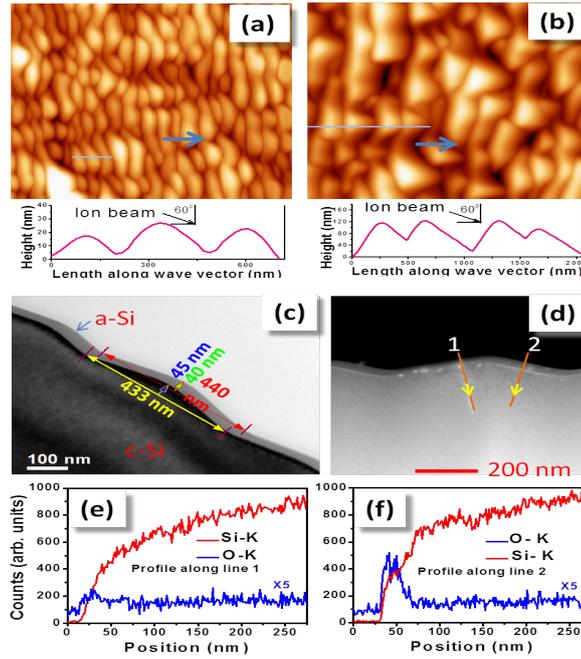
We report the isolated nano dot and nano wire formation on a large area via broad ion beam implantation without any mask or resist. Desired ions have been implanted at specific location of the prefabricated silicon ripple or pyramidal structures by exploiting the variation of local ion impact angle[1][2]. The fundamental feature of such nanopattern formation by broad beam ion implantation is explained by a geometrical model.

Development of a system with nanometer scale periodic array is technologically important because of its unique magnetic, electronic, optical as well as mechanical properties. The development of such system relies on the technique that can manipulate with atomic precision. Therefore modern technique like AFM/STM tip or dip pen lithography is used to realize such structure [3]. However, these approaches of nanopatterning are very slow and expensive for large area and mass production. Alternatively, nanometer focused beam of ions, electrons or photons can produce structures order of magnitude faster than mechanical tips[4] [5]. However, patterning with focused beam is not cost and time effective for large scale fabrication. Photolithography is conventionally used for large scale patterning but the spatial resolution of patterning in this case is restricted by optical diffraction limit. X-ray lithography is promising compared to photo lithography for nano scale patterning, but it is expensive and requires huge x-ray sources as well as resist, mask and also multi step processing. Similarly, broad beam of ions and electrons could also fabricate nanopatterns using resist, mask and multi step processing [6][7][8]. Therefore, search for a technique for fast and large area nanopattern formation in minimum steps without mask and lithography remains an important issue in materials science research.

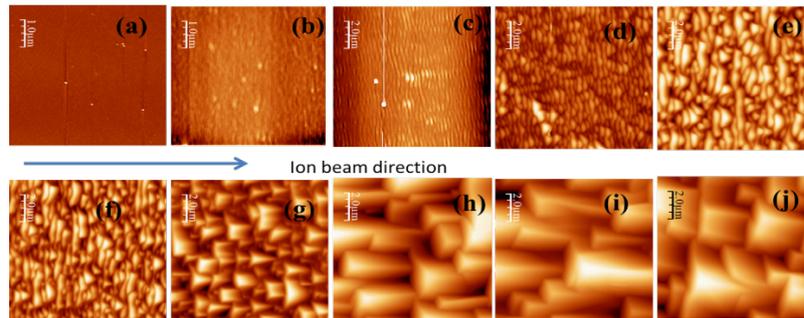
I have developed a method that allows patterning of isolated nanostructure arrays by broad ion implantation on ion beam induced prefabricated templates without any mask and/or lithography. Large area patterned Si substrate with sinusoidal or triangular surface profile have been first fabricated by broad nitrogen, oxygen and argon ion bombardment at oblique angle. We show that further implantation of Fe, Ni, Ag, C etc at same ion incidence angle on such a pre-formed patterned substrate could selectively deposit projectile atoms at the front face (facing the ion beam) of the sinusoidal or pyramidal structures. Consequently, one gets a self-

organized periodic array of wire or dot nanostructures of dimension 10-200 nm. The key feature of this method is that the projectile atoms are inserted and restricted at specific sites without any mask.

Cleaned and degreased Si(100) substrates are bombarded with broad 10-15 keV mass analyzed nitrogen, oxygen, carbon, carbon mono-oxide, nitric oxide or argon ion beams to develop the nano template structures. Figure 1 and 2 show the nano template development by oxygen ion bombardment.



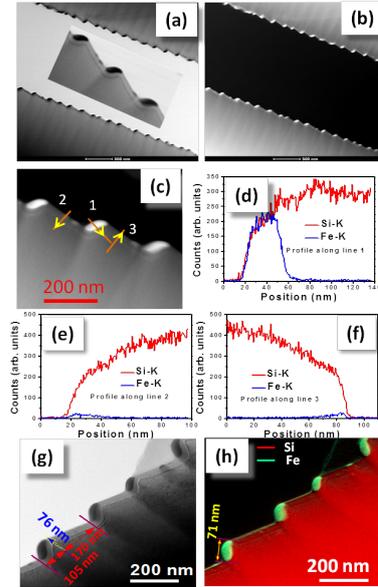
**Figure 1.** AFM and XTEM image of 8 keV  $O^+$  ion induced patterned Si surfaces. AFM images and line profiles along the marked lines, arrows indicate ion beam direction, (a) Sinusoidal ripple structure and (b) Triangular ripple structure. (c) Low magnification cross sectional TEM image and (d) STEM-HAADF image of sinusoidal ripples formed at ion fluence of  $7 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>-2</sup>. EDX line profiles of Si and O distribution across the structure, (e) for line 1 and (f) for line 2 as shown in (d).



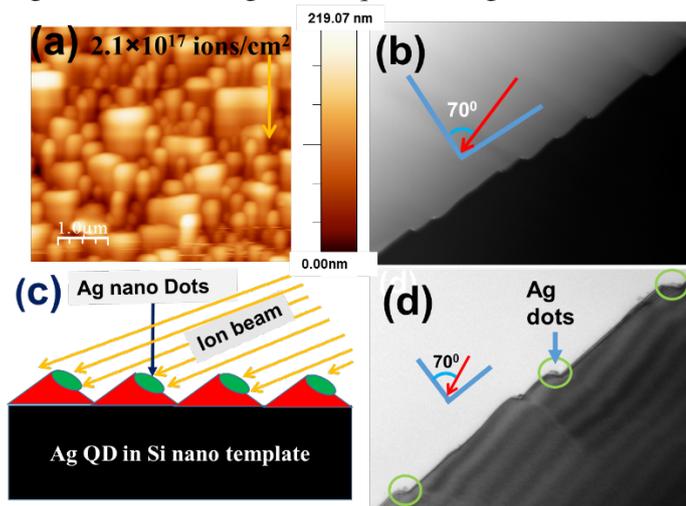
**Figure 2:** AFM images of (a) virgin Si, and 14 keV  $O_2^+$  ion bombarded Si at  $60^\circ$  angle of incidence with ion fluence (b) fluence  $2 \times 10^{17}$ , (c)  $3 \times 10^{17}$ , (d)  $5 \times 10^{17}$ , (e)  $8.8 \times 10^{17}$ , (f)  $1.4 \times 10^{18}$ , (g)  $2.06 \times 10^{18}$ , (h)  $4.2 \times 10^{18}$  (i)  $7.5 \times 10^{18}$  (j)  $1.9 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup>

Now, on the prefabricated Si nano template having sinusoidal, triangular or pyramidal shaped profile, desired ion beams are at an angle  $60^\circ / 70^\circ$  with respect to the global surface normal. The incident beams are only implanted on the front face of the nano-templates. Thus,

isolated periodic structures on silicon oxide matrix are generated on entire beam exposed area. XTEM image in Figure 3 shows the side view of the implanted iron in the silicon oxide matrix. Almost no Fe is implanted on the back side whereas pony bean like structures is visible in the front side. EDX line profiles on XTEM sample clearly show that Fe sits only on the front side (Figure 3(c)-(f)). Similarly, isolated Ag dot formation on nitrogen ion induced nano-templates are shown in Figure 4.



**Figure 3.** XTEM images of the patterned Si surface produced by 8 keV  $O^{1+}$  ions with fluence  $2 \times 10^{18}$  ions  $cm^{-2}$  and consequent 36 keV  $Fe^{3+}$  implantation with fluence  $1 \times 10^{18}$  ions  $cm^{-2}$ . (a) Bright-field STEM image and high-magnification image in the inset, (b) corresponding STEM-HAADF image. (c) High-magnification STEM-HAADF image. EDX line profiles for Si and Fe distribution across the structure, (d) for line 1, (e) for line 2 and (f) for line 3 as shown in (c). (g) Zero-loss image and (e) corresponding composite image showing Si (red) and Fe (green) acquired using EFTEM mode.

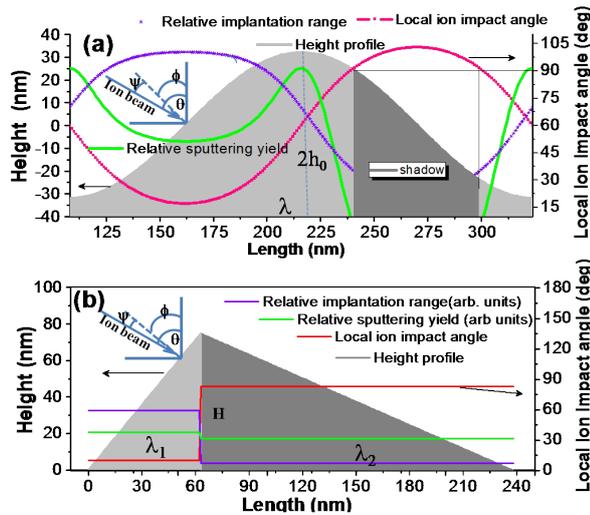


**FIGURE 4,** (a) AFM image of the silver deposited template with fluence  $2.1 \times 10^{17}$  ions/ $cm^2$ , (b) cross-sectional TEM image of irradiated silicon template by nitrogen, (c) pictorial cross-sectional view of Ag dot on nano template, and (d) high-resolution cross-sectional TEM image after Ag deposition.

The spatial variation of implanted species over the sinusoidal ripple structure and triangular wave like structure has been described by calculating the local ion impact angle, implantation depth and sputtering yield (Figure 5). As a first approximation, we can consider that initial stage of the ion bombardment forms the sinusoidal ripple structure with the surface profile described by  $h = h_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$  where  $h$  is the height,  $x$  is distance along the ripple wave vector,  $h_0$  is the amplitude and  $\lambda$  is the wavelength of the ripple. The slope at any arbitrary point is  $\frac{dh}{dx} = \frac{2\pi h_0}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ . If we consider the ion incidence angle is  $\theta$  with respect to the global normal of the surface and  $\phi$  is the angle between global normal and local normal then,  $\tan \phi = \frac{2\pi h_0}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ . Therefore, the ion incidence angle with respect to the local surface normal could be written for the above sinusoidal ripple structure as 
$$\psi = \theta - \tan^{-1} \left[ \frac{-2\pi h_0}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right] \quad (1)$$

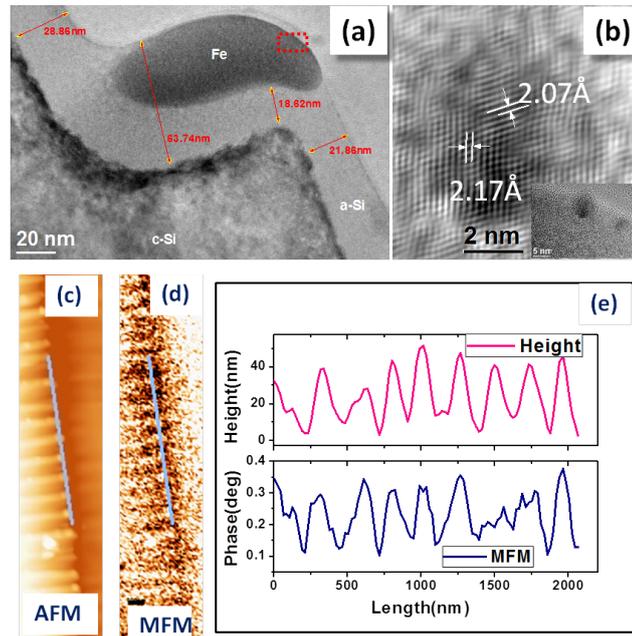
The variation of ion incidence angle at different point of the ripple with respect to the local normal is presented in Figure 5. From equation (1), condition for no beam exposure (shadowing) is  $\psi \geq \pi/2$  i.e.  $\tan(\pi/2 - \theta) \leq \frac{2\pi h_0}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ , Similar shadowing condition was also predicted by Carter et al.[9]

Figure 5(b) illustrates the case when sinusoidal ripples are transformed into triangular structure. The figure shows the different local ion impact angle on two faces of the triangular structure. In the front face the local ion impact angle is  $\psi_{front} = \theta - \tan(H/\lambda_1)$ , whereas at the back face, it is  $\psi_{rear} = \theta + (\tan H/\lambda_2)$ , where  $H$  is the height,  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$  are the bases of two triangles as shown in Figure 3(b).



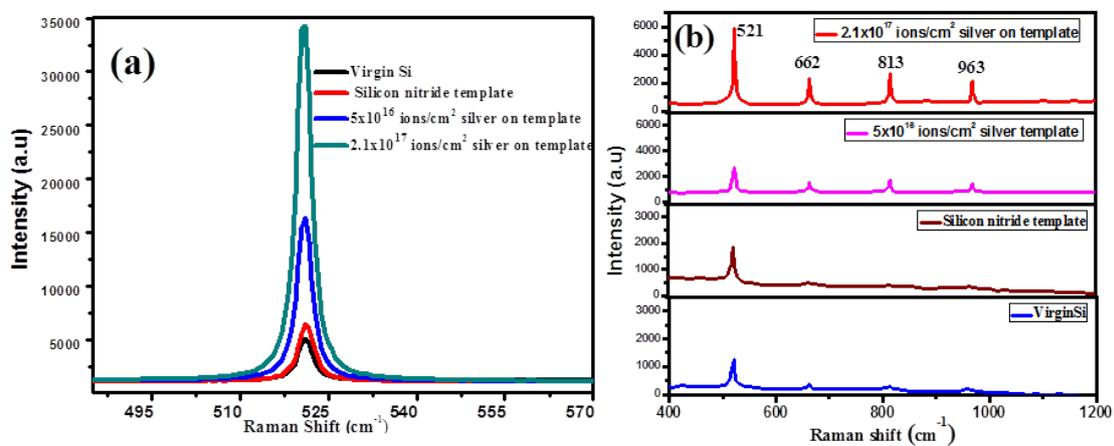
**Figure 5.** Variation of local ion impact angle, ion implantation range and sputtering yield with length along the wave vector direction. (a) A sinusoidal ripple with amplitude  $h_0 = 32$  nm and wavelength  $\lambda = 275$  nm similar to the structure shown in Figure. 1 . (b) A triangular faceted structure with height

$H = 76$  nm with  $\lambda_1 = 105$  nm and  $\lambda_2 = 170$  nm similar to the structure shown in Figure. 2. The ion incidence angel with respect to the global normal is  $\theta = 60^\circ$  and  $\psi$  is ion impact angle with respect to the local normal.



**Figure 6.** High resolution cross-sectional TEM images of (a) pony bean like Fe particle seating on the front side patterned Si surface and (b) Fourier filtered image from edge of Fe particle (shown in inset) from dotted box region in (a) showing lattice fringes and spacing close to (100) and (002) inter planer spacing of hexagonal Fe. Cross-sectional (c) atomic force and (d) magnetic force microscopy of the 36 keV Fe implanted patterned Si surface. Corresponding topographic (upper) and magnetic (lower) profiles along the line drawn on (c) and (d), respectively is shown in (e).

MFM measurements of the Fe implanted magnetic patterns are shown in Figure 6(c-d). Cross-sectional topographic and MFM measurements were performed on the same sample prepared for cross sectional TEM. The topographic images are consistent with the TEM images. The iron implanted zones are visible with the MFM measurement.



**Figure 7:** (a) SERS spectra of virgin silicon, silicon nano-templates and nano-template in the presence of silver nano-dots (a) without dye (b) with Rhodamine 6G molecules (dye). Please note the different scale of Y (intensity) axis.

Fig. 7 shows the Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) of the virgin Si, nitrogen ion induced silicon nitride nano templates and Ag nano-dot containing templates. Fig. 7(a) shows the SERS of ion bombarded silicon nano template and silver implanted templates for two different ion fluence of Ag at photon wavelength 521 nm. The presence of plasmon active Ag dots (fluence  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) increases the Raman signal by more than 3 times compared to the virgin silicon or silicon nitride nano template. Further increase of Ag ion-fluence to  $2.1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, the enhancement increases by almost 7 times (Fig 7(a)).

## References

- [1] P. Karmakar, B. Satpati, Site specific isolated nanostructure array formation on a large area by broad ion beam without any mask and resist, *Applied Physics Letters* 104 (2014) 231601-231601.
- [2] S. BhowmickJoy, M. Mukherjee, B. Satpati, P. Karmakarr, Optically sensitive isolated silver nano-dots development by broad ion implantation on nitrogen ion-induced pre-patterned silicon nano-templates, *Applied Surface Science* 578 (2021) 152079.
- [3] J.C. Garno, Y. Yang, N.A. Amro, S. Cruchon-Dupeyrat, S. Chen, G.-Y. Liu, Precise Positioning of Nanoparticles on Surfaces Using Scanning Probe Lithography, *Nano Letters*, 3 (2003) 389.
- [4] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties, *J. Magn.Magn. Mater*, 256 (2003) 449.
- [5] Z. Pan, N. Alem, T.S.V.P. Dravid, Site-Specific Fabrication and Epitaxial Conversion of Functional Oxide Nanodisk Arrays, *Nano Letters*, 6 (2006) 2344.
- [6] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F.R. Mathet, H. Launois, Planar Patterned Magnetic Media Obtained by Ion Irradiation, *Science*, 280 (1998) 1919.
- [7] J. Fassbender, T. Strache, M.O. Liedke, D. Markó, S. Wintz, K. Lenz, A. Keller, S. Facko, I. Mönch, J. McCord, Introducing artificial length scales to tailor magnetic properties, *New J. Phys.*, 11 (2009) 125002.
- [8] M.-V. Meli, A. Badia, P. Grütter, R.B. Lennox, Self-Assembled Masks for the Transfer of Nanometer-Scale Patterns into Surfaces: Characterization by AFM and LFM, *Nano Letters*, 2 (2002) 131.
- [9] G. Carter, The effects of surface ripples on sputtering erosion rates and secondary ion emission yields, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 455.

# **SURFACE EROSION OF MULTILAYER NANOSTRUCTURED ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> FILMS IRRADIATED WITH HELIUM IONS**

V.V. Uglov, S.V. Zlotski

*Belarusian State University, 220030, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, Belarus, uglov@bsu.by*

Increasing the intrinsic security and the performance of next-generation nuclear plants is a key issue for the development and public acceptance of nuclear energy. One of the conditions to achieve this goal is the elaboration of advanced materials tolerant to high irradiation fluence and to gas accumulation (He and/or H transmutation products) at high temperature [1].

Much attention is being paid to the study of materials with multiple interfaces (grain and phase boundaries), which act as defect absorbers that reduce the effects of radiation damage, and act as traps for implanted gases such as helium [2]. In addition to multilayer films having a crystalline/crystalline structure, multilayer films with a crystalline/amorphous structure are of great practical interest. Besides immiscibility between constitutive elements, a high strength of the multilayer structure is essential to prevent slip and swelling in a radiation environment [3]. Due to the lack of long-range atomic order in amorphous materials, they undergo fluctuations in free volume or local bonding when subjected to irradiation, rather than the generation and coalescence of point defects [4, 5]. Additionally, amorphous materials can accommodate implanted He ions into the free volume present in their structure [6].

The aim of the present work is to study the surface erosion of various ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayered films after irradiation by He<sup>2+</sup> ions with energy of 40 keV and fluences up to  $1.1 \times 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>, and compare their radiation-stability to monolithic ZrN films.

ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films were grown at 500°C by reactive magnetron sputter-deposition in a high vacuum chamber (base pressure < 10<sup>-5</sup> Pa) equipped with three confocal targets configuration and a cryogenic pump (max. 500 l/s) [7]. Films were deposited on Si(100) substrates covered with 10 nm thick thermally grown SiO<sub>2</sub> amorphous layer. A constant bias voltage of -60 V was applied to the substrate during deposition, while the substrate was rotated at 15 rpm throughout the whole deposition to ensure an equal deposition rate across the substrate area.

ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films with different thickness of ZrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> elementary layers have been investigated. The main characteristics of investigated ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer and

monolithic reference films are listed in Table 1: values of the thicknesses of ZrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> elementary layers, the fraction  $f_{\text{ZrN}}$  (thicknesses ratio of ZrN elementary layer to (ZrN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bilayer), number of bilayers, total film thickness. The total film thickness was about 300 nm.

Table 1. Characteristics of ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer and monolithic reference films: thickness ratio of ZrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> elementary layers, the fraction  $f_{\text{ZrN}}$ , number of bilayers, total film thickness, range of He ions.

ZrN to Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> layer thickness ratio	$f_{\text{ZrN}}$	Number of bilayers	Total film thickness (nm)	Projected range $R_p$ of He ions calculated by SRIM (nm)
5 nm/2 nm	0.71	43	275	178
10 nm/5nm	0.67	20	266	198
5 nm/5 nm	0.50	30	256	203
5 nm/10 nm	0.33	20	278	232
2 nm/5 nm	0.29	43	295	236

Ion implantation of the ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayered and ZrN monolithic films was carried out using 40 keV He<sup>2+</sup> ions at the DC-60 heavy-ion accelerator at the fluence from  $3.0 \times 10^{17}$  to  $1.1 \times 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>. Irradiation with helium ions was perpendicular to the surface of the samples. The implantation temperature was 300 K (RT). The energetic parameters of implantation were chosen so as the implanted He distribution depth did not exceed the film thickness, as calculated using the SRIM-2012 code [8].

The morphology of the films surface was studied by the method of scanning electron microscopy (SEM) on plan-view specimens using a JEOL JSM-7500F Field Emission Scanning Electron Microscope. The percentage of the removed area was estimated from the ratio of the area of flakes to the area of the total SEM image. The films thickness was determined from cross-section SEM micrographs analysis.

Previous TEM investigations of the as-deposited ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer system have revealed that the films consist of the alternating layers of nanocrystalline ZrN and amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [7, 9]. Laterally continuous layers, with planar and sharp interfaces are observed. A clear separation of the ZrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers indicates that they are not miscible. ZrN layers have a polycrystalline microstructure, while Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers showed no crystalline character. Columnar structure extends through the multilayers. More details of the study of the initial state of multilayer film are given in Ref. [7, 9].

Before investigating the surface of irradiated films, calculations using SRIM program were performed. For these calculations, the densities of ZrN (7.4 g/cm<sup>3</sup>) and of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3.0 g/cm<sup>3</sup>) layers, taken from the Ref. [7], were used. The results of SRIM calculations are presented in Table 1, where the mean depth of the He distribution, R<sub>p</sub>, is reported.

In order to evaluate the radiation resistance of ZrN monolithic films, the areal fraction of their eroded surface (the ratio of the area occupied by opened and closed blisters to the surface area of the film) was calculated (figure 1). In this work, only surface erosion associated with the formation of blisters or exfoliation is considered, since the variation of the film thickness caused by these processes is one or two orders of magnitude higher than the material removal due to re-sputtering caused by He irradiation [10]. For the case of ZrN, it is observed that the areal fraction of the eroded surface is rather constant with the irradiation fluence and equal to 90-91%, does (see figure 1). This can be explained by the already high density of blisters even at low fluence, which prevents the formation of new blisters. The distance between blisters is conditioned by the mobility of radiation defects (vacancies and He-vacancy complexes), and it does not exceed blister diameter for ZrN film.

The same methodology was employed to quantify the areal fraction of eroded surface for the ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films and studies the effect of crystalline/amorphous boundaries on the blister formation were investigated. We will examine the change of erosion properties (critical fluence of blister formation, diameter and density of blisters) when altering the fraction  $f_{ZrN}$  which characterizes the influence of thicknesses of the crystalline and amorphous layers in ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers. SEM studies of the films surface showed no blistering or exfoliation after irradiation with He ions at fluence below  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>.

Opened blisters with the diameter of 3 μm are formed at the surface of ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (10 nm/5 nm) film (Figure 2a) while opened and closed blisters of 7 μm diameter are formed at the surface of ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm/2 nm) film (Figure 2b). Diameter of blisters is substantially greater for multilayer films as compared with mononitride films that points to the difference of mechanisms of blister formation. At the same time, the blister density for multilayer films is noticeably lower than for monolithic films. The last fact is mainly conditioned by the influence of amorphous layers which play the role of the effective sinks for radiation defects.

In the case of high values of  $f_{ZrN}$ , the critical fluence of blister formation in ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (10 nm/5 nm) and ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm/2 nm) multilayer film is equal to  $5 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> and  $6 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, respectively, i.e. it does not exceed the value obtained for the monolithic ZrN film (Table 2).

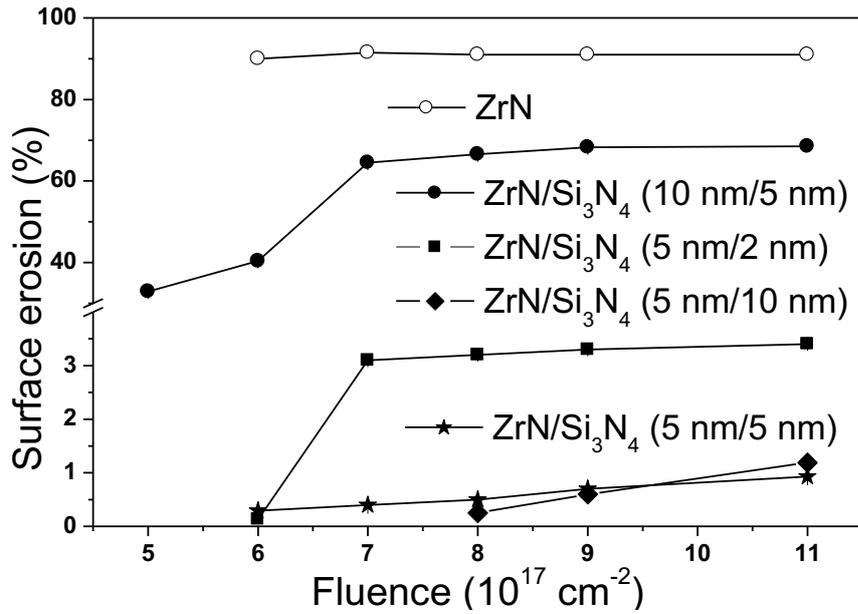


Figure 1 - The dependence of surface erosion on the fluence of implantation with with 40 keV He<sup>2+</sup> ions of MeN mononitride and ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films.

Table 2. Erosion characteristics of ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (multilayer and ZrN monolithic reference films: critical fluence of blistering, blisters diameter, blisters density).

$f_{ZrN}$	Critical fluence of blistering (cm <sup>-2</sup> )	Blisters diameter ( $\mu$ m)	Blister number density ( $\mu$ m <sup>-2</sup> )
1	$6 \times 10^{17}$	0.75 and 1.35	0.53
0.71	$6 \times 10^{17}$	3	$9.4 \times 10^{-5}$
0.67	$5 \times 10^{17}$	7	$3.8 \times 10^{-3}$
0.50	$6 \times 10^{17}$	5-6	$1.5 \times 10^{-4}$
0.33	$8 \times 10^{17}$	1	$3.2 \times 10^{-3}$
0.29	$1.1 \times 10^{18}$	4.5	$1.9 \times 10^{-5}$

The smaller thickness of the amorphous layer (2 nm) affects also the blister formation in ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm/2 nm) multilayer film and leads to increase in blisters diameter and density (Table 2). When  $f_{ZrN} = 0.50$ , that corresponds to the equivalent thicknesses of the crystalline and amorphous layers, the critical fluence of blister formation in multilayer films does not also exceed the value obtained for ZrN monolithi (Table 2). These data testify to lack of efficiency of the amorphous layers at  $f_{ZrN} = 0.50$  to enhance the radiation stability of multilayer films. In this situation, the opened blisters with the diameter of 5-6  $\mu$ m (Figure 2c) are mainly formed. Density of the blisters remains low about  $(1-4) \times 10^{-4} \mu$ m<sup>-2</sup> (Table 2).

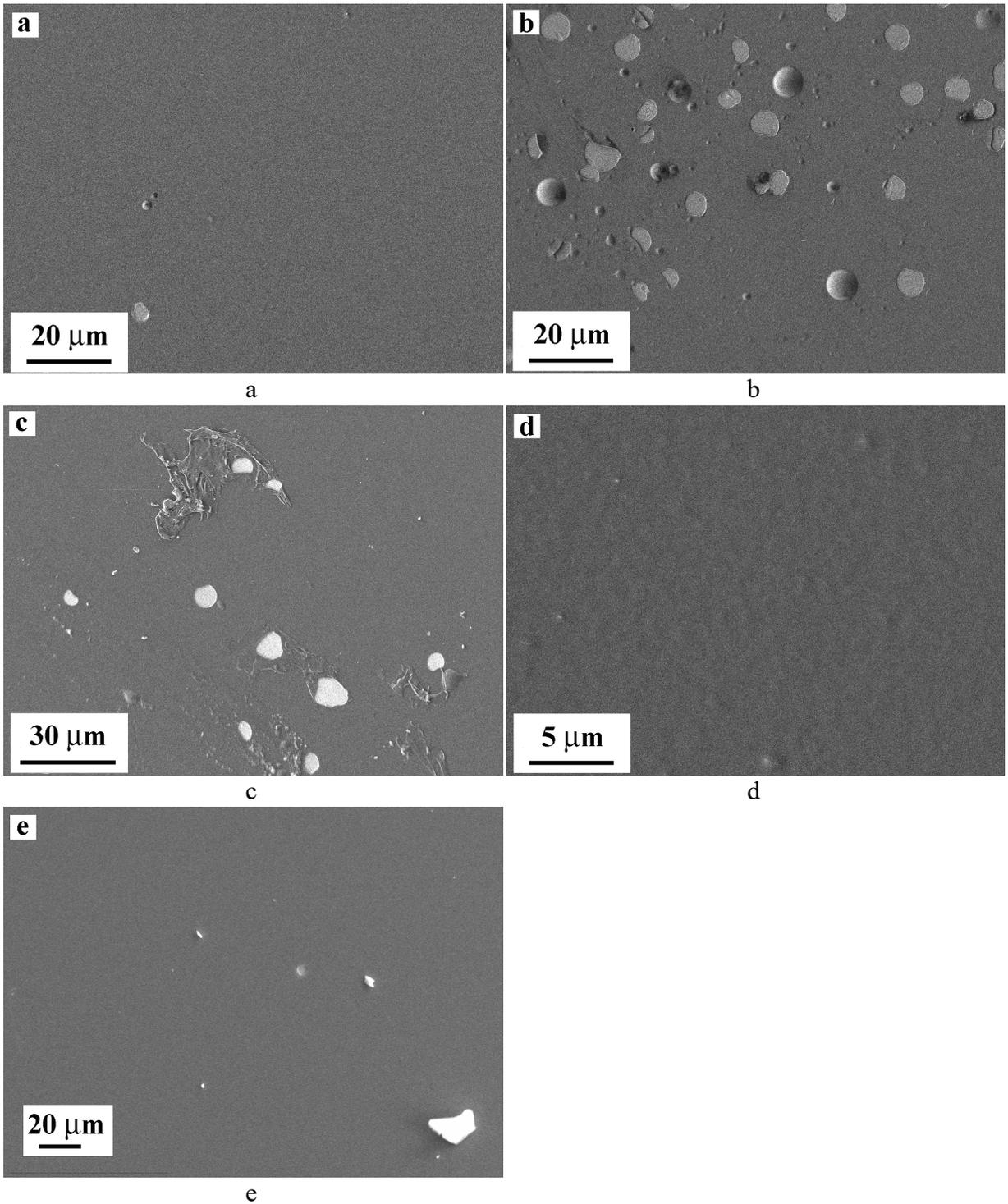


Figure 2 - SEM images of the surface of the ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm/2 nm) (a), (10 nm/5 nm) (b), (5 nm/5 nm) (c), (5 nm/10 nm) (d) and (2 nm/5 nm) (e) multilayers irradiated with 40 keV He<sup>2+</sup> ions at the fluence of  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (b),  $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (a, c),  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (d) and  $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (e).

For  $f_{\text{ZrN}}=0.33$  the critical fluence of blister formation for ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films increases up to  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (Table 2). Appearance of the closed blisters with the diameter of 1 μm takes place on the surface of ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films (figure 2d). Further decrease of  $f_{\text{ZrN}}$  down to 0.29 ensures the synthesis of multilayer films with high radiation stability

(Table 2). For ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 nm/ 5 nm) film, the opened blisters of 4.5 μm diameter are being formed and they are characterized by rather low density, namely,  $1.9 \times 10^{-5} \mu\text{m}^{-2}$  (figure 2e).

Quantification of the degree of surface erosion is plotted in figure 1 for ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system as a function of the irradiation fluence. As shown in figure 1, the areal fraction of eroded surface decreases in ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films when  $f_{\text{ZrN}}$  decreases. For ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (10 nm/5nm) and ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 nm/2 nm) multilayer films, the surface erosion increases rapidly up to reaching the fluence of  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , and it remains constant afterwards. However, for the ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films with lower  $f_{\text{ZrN}}$ , the surface erosion is rather small and it reaches only 1% when increasing the irradiation fluence up to maximum value (figure 1).

ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer films were synthesized by reactive magnetron sputtering with different thickness of elementary layers. The films consist of alternating crystalline ZrN and amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers.

The formed multilayered films were irradiated with helium (40 keV) ions at high fluence (up to up to  $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) that resulted in surface erosion (blister formation). Radiation surface erosion in ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayered systems is significantly lower as compared with ZrN monolithic films after high fluence (up to  $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) He ion irradiation. The degree of radiation erosion of multilayered films strongly depends on the ratio of the thicknesses of crystalline and amorphous layers ( $f_{\text{ZrN}}$ ). The critical dose for surface blister formation in multilayer films increases when  $f_{\text{ZrN}}$  decreases and is minimal when  $f_{\text{ZrN}} \sim 0.29$ .

- [1] P. Yvon, M. Le Flem, C. Cabet, J.L. Seran, Nucl. Eng. Des. 294 (2015) 161.
- [2] Z.J. Liu, N. Jiang, Y.G. Shen, X. Li., Thin Solid Films. 516 (2008) 7609.
- [3] G. Ackland, Science. 327(2010) 1587.
- [4] H. Gleiter, Acta Materialia. 48 (2000) 1.
- [5] I.J. Beyerlein, M.J. Demkowicz, A. Misra, B.P. Uberuaga, Prog. Mat. Sc. 74 (2015) 125.
- [6] N. Li, N.A. Mara, Y.Q. Wang, M. Nastasi, A. Misra, Scripta Mater. 64 (2011) 974.
- [7] M. Hong, F. Ren, Zh. Hongxiu, X. Xiao, B. Yang, C. Tian, D. Fu, Y. Wang, and Ch. Jianget, App. Phys. Let. 101 (2012) 153117.
- [8] <http://www.srim.org>.
- [9] X. Liang, J. Zhang, Y. Wang, S.H. Wu, F. Zeng, K. Wu, G. Liu, G.J. Zhang, J. Sun, Mater. Sci. Eng. A. 672 (2016) 153.
- [10] V.V. Uglov, N.T. Kvasov, G.E. Remnev, V.I. Shymanski, E.L. Korenevski, S.V. Zlotski, G. Abadias, J. O'Connell, A. van Vuuren, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 435 (2018) 228.

## Formation of nanoporous germanium layer by low-energy implantation with transition metal ions

A.L. Stepanov

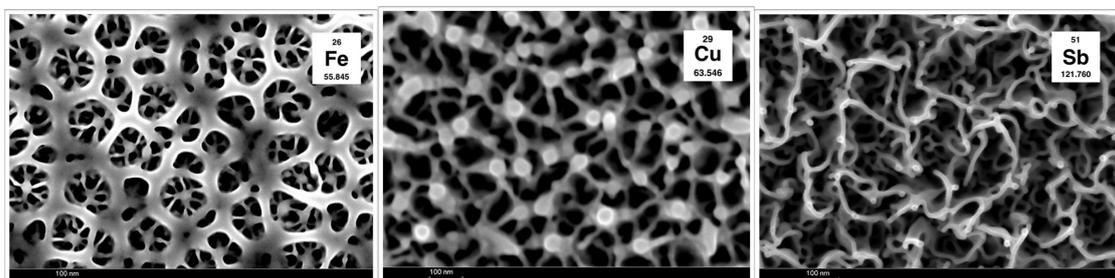
### Формирование слоев нанопористого германия методом ионной имплантации и их приложения

А.Л. Степанов

*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Российская федерация*

В докладе представлен обзор исследований, проводимых в последние годы в Казани, по формированию слоев нанопористого германия (PGe) низкоэнергетической высокодозовой имплантацией подложек монокристаллического *c*-Ge ионами переходных металлов ( $^{52}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^+$ ,  $^{59}\text{Ni}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{108}\text{Ag}^+$  и  $^{122}\text{Sb}^+$ ). Дополнительно к ранее опубликованной монографии [1], представлены новые результаты по особенностям образования, а также по физико-химическим характеристикам PGe слоев, в зависимости от условий и параметров ионной имплантации таких, как ионная доза, энергия, температура подложки *c*-Ge во время облучения и др. Отдельное внимание уделяется росту различных морфологических форм PGe подобным дырочным, лабиринтовым, трехмерным сетчатым и губкоподобным структурам, возникающим при имплантации ионами переходных металлов различных масс (Рис. Примеры). Обсуждаются результаты подробных экспериментов по вспучиванию и распылению поверхности облучаемой подложки *c*-Ge в процессе образования слоев PGe. Отдельное внимание уделяется экспериментам по модификации поверхности PGe слоев, подвергнутым воздействию некогерентными световыми импульсами. В заключение будут приведены примеры по практическому использованию слоев PGe, технология изготовления которых была недавно запатентована [2], для различных приложений, в частности, по созданию анодов для ионно-литиевых аккумуляторов [3]. Последние результаты вошли в Перечень важнейших достижений по Отделению физических наук РАН за 2021 г.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 19-79-10216.



1. А.Л. Степанов, В.И. Нуждин, А.М. Рогов, В.В. Воробьев. Формирование слоев пористого кремния и германия с металлическими наночастицами. Изд-во ФИЦ КазНЦ РАН: Казань, 2019. 190 с.
2. А.Л. Степанов, А.М. Рогов, В.И. Нуждин, В.Ф. Валеев. Способ изготовления подложки монокристаллического германия с тонким поверхностным слоем пористого германия. Патент РФ. № 2737692, 2019.
3. Т.П. Гаврилова и др. // Письма ЖТФ. 2022. Т.48, Вып. 8. С. 33-35.

NONTHERMAL ATOM ACCELERATION IN SWIFT HEAVY ION TRACKS:  
SUBPICOSECOND HEATING FROM INTERATOMIC POTENTIAL CHANGES

N. Medvedev<sup>1,2</sup>, A.E. Volkov<sup>3,4,5</sup>

<sup>2</sup> *Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic*

<sup>3</sup> *Institute of Plasma Physics, Czech Academy of Sciences, Za Slovankou 3, 182 00 Prague 8, Czech Republic*

<sup>1</sup> *P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Leninskij pr., 53, 119991 Moscow, Russia,*

<sup>4</sup> *Joint Institute of Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980, Dubna, Moscow Region, Russia*

<sup>5</sup> *National Research Centre Kurchatov Institute, Kurchatov Sq, 1, 123182, Moscow, Russia*

Swift heavy ions (SHI,  $E > 1$  MeV/nucl) are widely used for nanometric modifications of materials [1,2] well as for ion beam therapy [3,4]. Understanding of microscopic processes governing SHI interaction with matter can considerably facilitate development of advanced technological and experimental methods. An SHI impinges on a solid in the electronic stopping regime depositing a large amount of energy into the electronic system [1,2]. Spreading outwards from the ion trajectory, fast so-called delta-electrons then redistribute this energy *via* electronic cascades exciting secondary electrons, and creating deep-shell and valence holes [5]. The electronic kinetics eventually leads to energy transfer to the lattice. Atomic response to this excitation results in nanometric material modifications along the ion trajectory known as the SHI track [1,2].

Nowadays, the inelastic thermal spike (i-TS) [6], which is a version of the two-temperature model (TTM [7]), is most commonly used to describe material excitation in the track: two heat diffusion equations for the electronic and ionic temperature coupled by the term describing the energy exchange between the electronic and the atomic system. It is assumed that the electron-lattice scattering, often presumed to be electron-phonon scattering, is assumed as the background for this term. The problem of the macroscopic TS model [5] relates to too short cooling down time of the electronic ensemble. High gradients of the deposited energy result in fast spatial spreading of the electronic excitation. This restricts the time of energy transfer to the atomic system in the proximity of the ion trajectory by  $\sim 100$  fs after the ion impact.

The TS model solves this problem by fitting of the electron-phonon coupling parameter to the value providing fitting the calculated SHI track sizes to those detected in the experiments. These values are orders of magnitude larger than those ( $\sim 10^{16}$ - $10^{17}$  W/(m<sup>3</sup>K)) measured in the laser-irradiation experiments and calculated with various models [8] (see Figure 2).

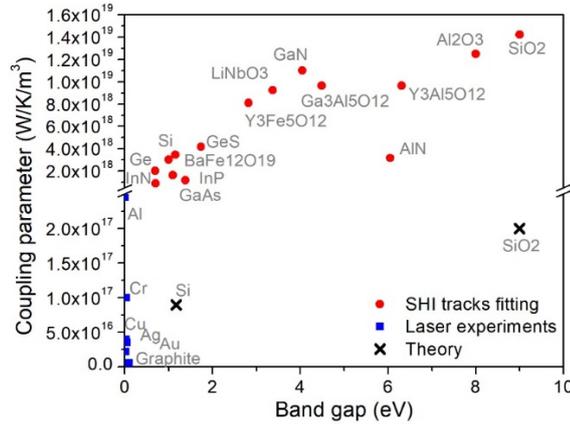


Figure 1 TS-fitted coupling parameter for various materials compared to those extracted from the SHI irradiations data [9], are shown with red circles. The electron-phonon coupling parameters measured in laser experiments (Ref. [10] and references therein) are marked by blue squares. Black crosses mean the calculated coupling parameters at the laser damage threshold doses[10,11].

Yet, SHI tracks are detected experimentally, implying that much faster atomic heating takes place there than predicted by electron-lattice coupling. It poses a challenge [12,13] to the fundamental understanding of the electron-ion energy exchange in highly excited solid states. Various possibilities of the energy exchange were discussed [14–20], but no solution has been found.

In this work, we point out [8] that electron-phonon coupling is not the only mechanism of atomic heating. A strong ultrafast excitation of the electronic system also changes the atomic potential energy surface due to changes in the electronic distribution over the bands [21,22]. Such a modification leads to atomic lattice instabilities since atomic positions are no longer equilibrium ones within the new, modified potential. This leads to acceleration of atoms, increasing their kinetic energy (kinetic temperature) [21,23]. It can result further in unusual phase or state transformations such as, e.g., nonthermal melting [24,25] and superionic transitions [26].

The increase of atomic kinetic energy due to modification of the interatomic potential is a distinct mechanism from the electron-phonon coupling (see Figure 2). It occurs within the Born-Oppenheimer (BO) approximation, which assumes that electrons are much faster than ions, and thus are capable of adjusting to atomic motion instantaneously. As a result, atomic displacements do not affect the electronic populations (distribution function) on the evolving bond energy levels resulting in no coupling between electrons and atoms [27,28].

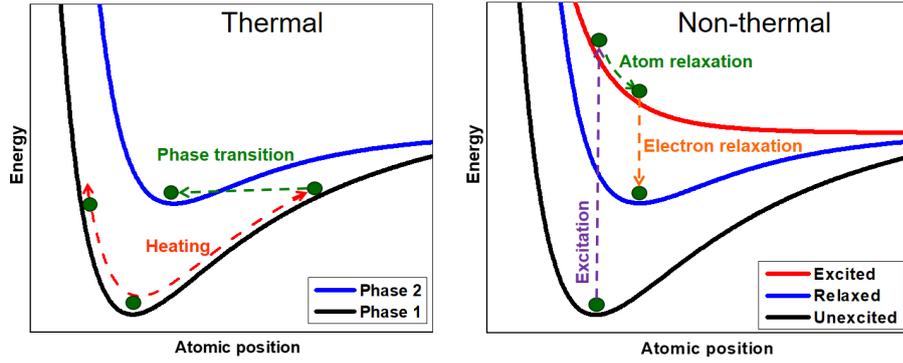


Figure 2 Difference between “thermal” (electron-lattice scattering) and “non-thermal” mechanisms of atomic heating and phase transformations.

We used XTANT-3 code to model materials' response to ultrafast electronic excitations [29]. It is based on a tight-binding Molecular Dynamics approach. The non-BO electron-ion coupling (scattering) is described in XTANT within the kinetic equation approach with the Boltzmann collision integral [10].

Figure 3a demonstrates that after the rise of the electronic temperature, the atomic temperature (kinetic energy) starts to increase due to nonthermal mechanism within  $\sim 100$  fs. The rate of its increase rises with the increase of the dose. We emphasize that this increase in the kinetic energy of atoms is *not* due to electron-ion (electron-phonon) coupling, as this channel of energy exchange is absent within the BO simulations. This can be seen in Figure 3a which shows that the electronic and atomic temperatures do not equilibrate.

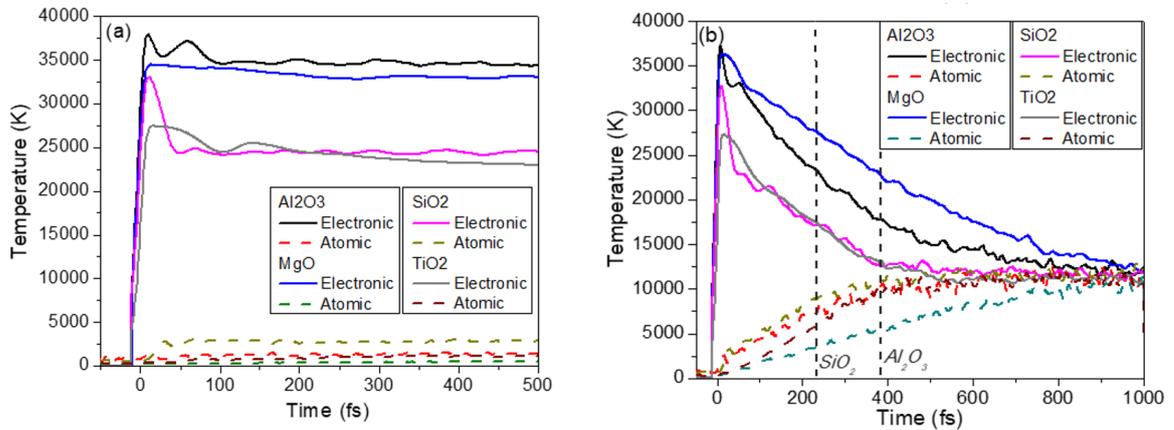


Figure 1. Electronic and atomic temperature changes after ultrafast deposition of 4 eV/atom into the electron system in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$ , modeled (a) within BO (excluding nonadiabatic electron-ion coupling); (b) with electron-ion coupling included. Dashed vertical lines indicate characteristic electron-phonon coupling times extracted from Fig.1.

Even though there is no apparent direct correlation between the nonthermal atomic acceleration and the electron-phonon coupling, the two effects may influence each other. It is also known that the electron-ion (electron-phonon) coupling parameter depends on both, the electronic and the atomic temperatures (as well as other parameters such as atomic structure and density) [10].

Its dependence on the atomic temperature is nearly linear [10]. A strong kick to atoms due to nonthermal heating increases their kinetic energy thus additionally increasing the electron-ion coupling. In turn, this enhanced coupling increases the atomic temperature further, leading to a self-amplifying process. This synergy results in a very fast increase in the atomic temperature, see Figure 3b. The characteristic times of atomic heating in an SHI track, extracted from Figure 1 (according to the estimate  $\tau=C/G$ , where  $C$  is the atomic heat capacity), are shown for comparison in Figure 3b as vertical lines. This resolves the discrepancy between the anomalously fast heating of atoms in SHI tracks and much too slow electron-phonon coupling: heating of atoms in a track takes place mainly *via* combined channels of nonthermal atomic heating and elastic scattering of electrons, not *via* slow coupling between electrons and phonons. Thus, estimates of the “electron-phonon coupling” extracted from the fast ion tracks parameters, such as in Figure 1, must be interpreted as reflecting the rate of nonthermal increase of the atomic kinetic energy, with a contribution of elastic scattering, and not as a real electron-phonon coupling parameter.

The potential energy of an atom in the second quantization tight-binding formalism can be approximated as a contribution of the ionic repulsion and attraction to electrons [30]:

$$V(\{R_{ij}(t)\}, t) = E_{rep}(\{R_{ij}(t)\}) + \sum_i f_i \varepsilon_i, \quad (1)$$

where the potential  $V$  depends on distances between all the atoms  $\{R_{ij}(t)\}$ ,  $E_{rep}$  is effective ion-ion repulsion term, and  $f_i$  is fractional electron occupation numbers (distribution function) on the transient molecular orbitals.

Refs. [29,31] demonstrated that an ultrafast rearrangement of the electronic structure causing a modification of the potential energy surface can result in fast bandgap collapse (see Figure 4).

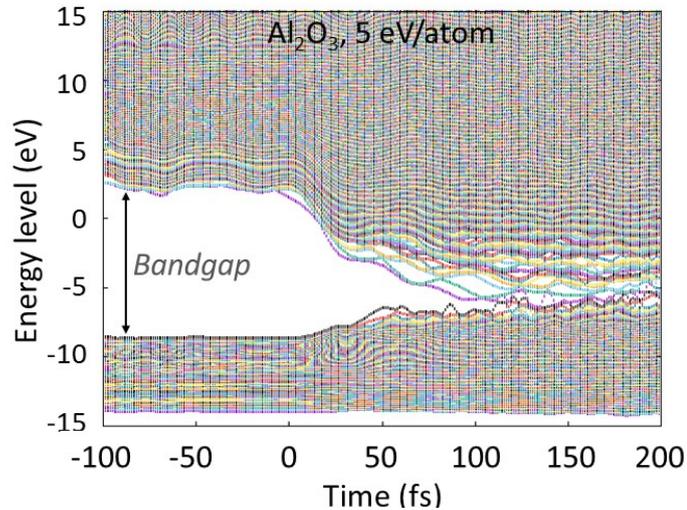


Figure 4 Evolution of electron energy levels in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  after ultrafast deposition of 5 eV/atom dose [32]

Conservation of the total energy demands that the changes of the potential energy between the initial state (before the bandgap collapse) and final one (after the collapse) must ultimately correspond to the changes in the kinetic energy of atoms. Eq. (1) indicates that the increase of the kinetic energy of atoms in such a process can be approximately estimated as follows:

$$\Delta E_{kin} = \Delta V(\{R_{ij}(t)\}, t) \approx \sum_i f^{in}(\varepsilon_i^{in} - \varepsilon_i^{fin}), \quad (2)$$

here the  $\varepsilon_i^{in}$  and  $\varepsilon_i^{fin}$  are the initial and final (after the atomic motion and accompanying band gap collapse) energy levels. In this process, there is no contribution of electron hopping between the levels. This is a purely Born-Oppenheimer effect because the electron distribution function  $f^n$  does not change [33].

Eq. (2) suggests that the transfer of the excess energy of electron-hole pairs to the atomic kinetic energy at times about 100 fs after the ion passage can model the nonthermal atomic heating by tracing the spatial distribution of the formed electron-hole pairs. That was used in Monte-Carlo TREKIS-3 code [34] describing excitation electronic system and its relaxation providing energy transfer to the atomic system in SHI tracks.

1. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions // *Physics-Uspekhi*. 2017. Vol. 60, № 05. P. 435–471.
2. Wesch W., Wendler E. *Ion Beam Modification of Solids, Ion-Solid Interaction and Radiation Damage* / ed. Wesch W., Wendler E. Berlin: Springer, Cham, 2016. 528 p.
3. Gunderson L.L., Tepper J.E., Bogart J.A. *Clinical radiation oncology*. Saunders/Elsevier, 2012. 1638 p.
4. Pompos A., Durante M., Choy H. *Heavy Ions in Cancer Therapy* // *JAMA Oncol*. 2016. Vol. 2, № 12. P. 1539–1540.
5. Medvedev N. et al. Frontiers, challenges, and solutions in modeling of swift heavy ion effects in materials // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2023. Vol. 133, № 10. P. 100701.
6. Dufour C., Toulemonde M. *Models for the Description of Track Formation* // *Ion Beam Modification of Solids*. Springer Series in Surface Sciences / ed. Wesch W., Wendler E. Cham: Springer International Publishing, 2016. P. 63–104.
7. Lifshits I.M., Kaganov M.I., Tanatarov L. V. On the theory of radiation-induced changes in metals // *J. Nucl. Energy. Part A. React. Sci.* 1960. Vol. 12, № 1–2. P. 69–78.
8. Medvedev N., Volkov A.E. Nonthermal acceleration of atoms as a mechanism of fast lattice heating in ion tracks // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2022. Vol. 131, № 22. P. 225903.
9. Toulemonde M. et al. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. North-Holland, 2000. Vol. 166–167. P. 903–912.
10. Medvedev N., Milov I. [DELETE] Electron-phonon coupling in metals at high electronic temperatures // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2020. Vol. 102, № 6. P. 064302.
11. Medvedev N. Nonthermal phase transitions in irradiated oxides // *J. Phys. Condens. Matter*. 2020. Vol. 32, № 43. P. 435401.
12. Volkov A.E., Borodin V.A. The rate of the electron-ion heat transfer in swift heavy particle tracks in metals // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 1996. Vol. 107, № 1–4. P. 172–174.

13. Duffy D.M., Daraszewicz S.L., Mulroue J. Modelling the effects of electronic excitations in ionic-covalent materials // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2012. Vol. 277, № null. P. 21–27.
14. Volkov A.E., Borodin V.A. Heating of metals in swift heavy ion tracks by electron–ion energy exchange // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1998. Vol. 146, № 1–4. P. 137–141.
15. Duffy D.M., Daraszewicz S.L., Mulroue J. Modelling the effects of electronic excitations in ionic-covalent materials // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2012. Vol. 277, № null. P. 21–27.
16. Weber W.J. et al. The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. Elsevier, 2015. Vol. 19, № 1. P. 1–11.
17. Toulemonde M. et al. Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. North-Holland, 2012. Vol. 277. P. 28–39.
18. Zhang Y. et al. Competing effects of electronic and nuclear energy loss on microstructural evolution in ionic-covalent materials // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. North-Holland, 2014. Vol. 327, № 1. P. 33–43.
19. Krashennikov A. V, Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107, № 7. P. 71301.
20. Zhang Y., Weber W.J. Ion irradiation and modification: The role of coupled electronic and nuclear energy dissipation and subsequent nonequilibrium processes in materials // Appl. Phys. Rev. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2020. Vol. 7, № 4. P. 041307.
21. Stampfli P., Bennemann K. Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46, № 17. P. 10686–10692.
22. Jeschke H.O., Garcia M.E., Bennemann K.H. Theory for laser-induced ultrafast phase transitions in carbon // Appl. Phys. A. 1999. Vol. 69. P. S49–S53.
23. Silvestrelli P. et al. Ab initio Molecular Dynamics Simulation of Laser Melting of Silicon // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, № 15. P. 3149–3152.
24. Siders C.W. et al. Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction // Science. 1999. Vol. 286, № 5443. P. 1340–1342.
25. Rousse A. et al. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. // Nature. Macmillan Magazines Ltd., 2001. Vol. 410, № 6824. P. 65–68.
26. Voronkov R.A., Medvedev N., Volkov A.E. Superionic states formation in group III oxides irradiated with ultrafast lasers // Sci. Reports 2022 121. Nature Publishing Group, 2022. Vol. 12, № 1. P. 1–9.
27. Zijlstra E.S. et al. Squeezed Thermal Phonons Precursor Nonthermal Melting of Silicon as a Function of Fluence // Phys. Rev. X. 2013. Vol. 3, № 1. P. 011005.
28. Medvedev N., Jeschke H.O., Ziaja B. Nonthermal phase transitions in semiconductors induced by a femtosecond extreme ultraviolet laser pulse // New J. Phys. 2013. Vol. 15, № 1. P. 15016.
29. Medvedev N. et al. Various damage mechanisms in carbon and silicon materials under femtosecond x-ray irradiation // 4open. EDP Sciences, 2018. Vol. 1. P. 3.
30. Jeschke H.O., Garcia M.E., Bennemann K.H. Microscopic analysis of the laser-induced femtosecond graphitization of diamond // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, № 6. P. R3701–R3704.
31. Medvedev N. et al. An interplay of various damage channels in polyethylene exposed to ultra-short XUV/x-ray pulse // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 30. P. 16193–16205.
32. Medvedev N., Voronkov R., Volkov A.E. Nonthermal effects in solids after swift heavy ion impact // 10.48550/arxiv.2207.05711. 2022. Vol. Preprint.
33. Tully J.C. Perspective: Nonadiabatic dynamics theory // J. Chem. Phys. AIP Publishing, 2012. Vol. 137, № 22. P. 22A301.
34. Medvedev N. et al. Modeling time-resolved kinetics in solids induced by extreme electronic excitation // Adv. Theory Simulations. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Vol. 5, № 8. P. 2200091.

## MODIFICATION OF SURFACES AND INTERFACES WITH SWIFT HEAVY IONS

R.A. Rymzhanov<sup>1,2</sup>, J.H. O'Connell<sup>3</sup>, N. Medvedev<sup>4,5</sup>, M. Čosić<sup>6</sup>, V.A. Skuratov<sup>1,7,8</sup>,  
A. Janse van Vuuren<sup>3</sup>, A.E. Volkov<sup>1,9,10</sup>

<sup>1</sup>*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia;*

<sup>2</sup>*The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan;*

<sup>3</sup>*Nelson Mandela University, Port Elizabeth, South Africa;*

<sup>4</sup>*Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic;*

<sup>5</sup>*Institute of Plasma Physics, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic;*

<sup>6</sup>*Vinča Institute of Nuclear Science, Belgrade, Serbia;*

<sup>7</sup>*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia;*

<sup>8</sup>*Dubna State University, Dubna, Moscow Region, Russia;*

<sup>9</sup>*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;*

<sup>10</sup>*National Research Centre Kurchatov Institute, Moscow, Russia.*

Swift heavy ions (SHI) penetrating through a solid lose main part of the energy to the electronic stopping. The extremely high level of the electronic excitation generated by incoming ion at the femtosecond scale is followed by relaxation of the perturbed electron ensemble. Subsequently, the acceleration of target atoms occurs at sub-picosecond times, resulting in the formation of a nanometric damaged region within hundreds of picoseconds after the ion passage. These structural changes can affect its physical, chemical, and mechanical properties of the irradiated target. Due to these features, accelerated ion beams serve as a versatile tool for the patterning and modification of nanometric materials [1,2], as well as the investigation of radiation stability against cosmic rays and fission fragments [3–5].

Despite active experimental investigations, the mechanisms of surfaces and interfaces damage by SHI irradiation are not yet entirely comprehended. Nanohillocks appearing at the surface under irradiation turned out to have different internal structures, dependent on the material and projectile properties [6–9]. Recent research has demonstrated that grazing angle incidence of SHIs can effectively create extended periodical chains of hillocks [10] or grooves [11] on the surfaces of dielectrics.

Nanocrystalline materials are of significant interest nowadays, since it consist of grains with sizes ranging up to several tens of nanometers, resulting in a higher volumetric fraction of interfacial boundaries or grain boundaries [12]. This can change properties and radiation stability of the materials in comparison with conventional polycrystalline targets. Recent studies demonstrated various effects of swift heavy irradiation on grains and their boundaries: grain coarsening [13], improved radiation resistance [14], lowering of amorphization threshold [15] etc.

This work reviews our results on simulations of swift heavy ions damage in near-surface and interface regions in amorphizable and non-amorphizable dielectrics irradiated with high-energy

heavy ions. To analyze the changes in the structure of insulators under the influence of swift heavy ions we use a multiscale hybrid model [16–19]. This model integrates the Monte Carlo (MC) TREKIS code [18] describing excitation of the electron subsystem and energy transfer to the target lattice, with molecular dynamics (MD) simulations of further relaxation of the atomic subsystem [20–22].

Figure 1 presents the experimental and theoretical results of surface modifications of MgO, CaF<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) under normal SHI irradiations. The studied materials demonstrated different relaxation kinetics of the lattice energy deposited by an SHI [22]. Understanding the reasons for these differences can help in managing of a nanostructure formation, which is important for various nanostructuring technologies. The simulations reveal that amorphizable MgO, CaF<sub>2</sub> have lower viscosities and surface tensions allowing molten material to be extruded stronger at initial times and lead to formation of spherically shaped crystalline hillocks. In contrast, the higher surface tension and viscosity in YAG limits protrusion of a liquid droplet from the surface, transiently forming semi-spherical amorphous hillock [22].

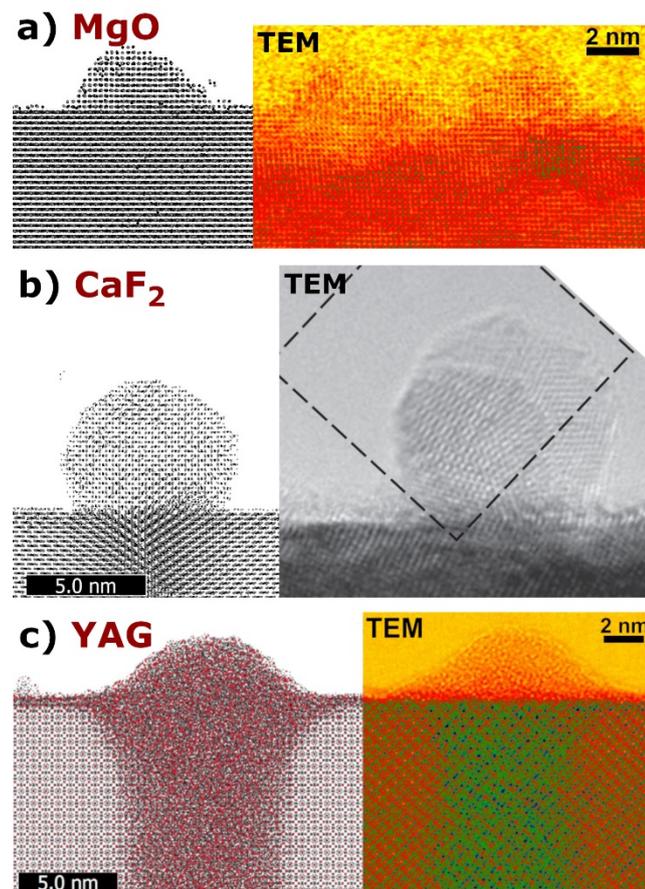


Figure 1. The MD simulated supercells of (a) MgO, (b) CaF<sub>2</sub> and (c) YAG after a passage of a swift heavy ion [22]. Simulation results are accompanied by TEM images. TEM micrograph of surface hillock in CaF<sub>2</sub> was taken from [6].

Grazing ion impacts into MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied by means of the simulation of the ion trajectories at 1 nm depth parallel to the sample surface. The research discovered that the characteristics of these materials in the molten state play a vital role in shaping tracks on the surface. The differences in atomic mobilities and surface tensions between MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> accounted for the distinct track morphologies observed. While ion track formation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was facilitated by the suppression of recrystallization at the material surface, resulting in an usual nanohillock sequence morphology, MgO's lower viscosity and surface tension caused material loss, leading to the formation of groove-like ion track morphology, as indicated by simulations and experimental findings [23].

Studying amorphizable and non-amorphizable nanocrystalline insulators, we found that the recrystallization processes in MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> strongly and very fast (within 100 ps) affects the morphology of the grains and grain boundaries, activating the grain enlargement resulting from the disorder of the track core, further recrystallization and epitaxial growth of neighboring grains. The fragmentation of grains due to strong heating and expansion of a material in the track periphery is also observed in relatively large nanoclusters. On the other hand, SHI impacts in the amorphizable nanocrystalline YAG exhibits a weaker interaction with grain boundaries due to the lack of recrystallization. This material also tend to have larger track sizes compared to their bulk counterparts, which may be caused by elevated stresses within the nanograins [24].

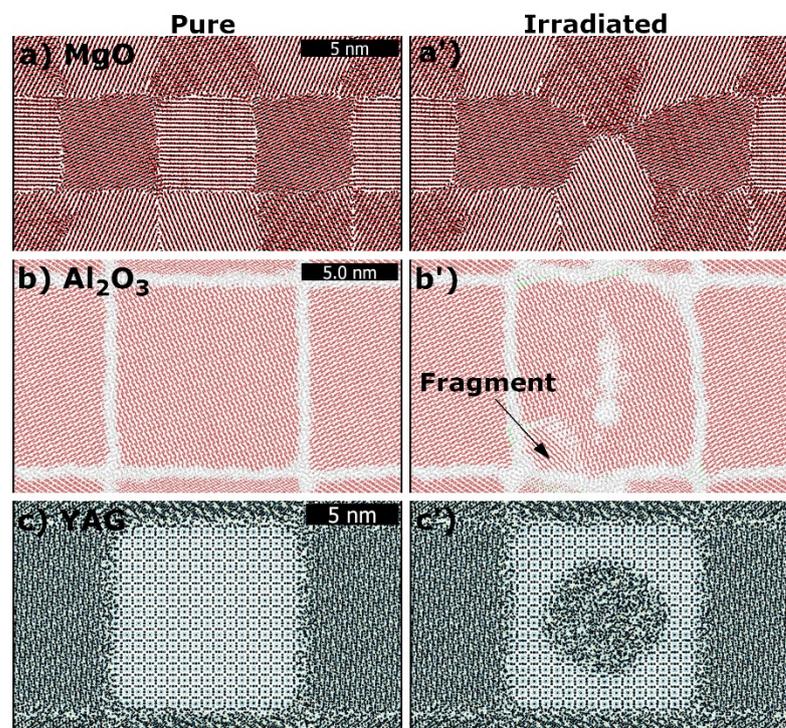


Figure 2. MD cells of nanocrystalline (a) MgO, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c) YAG with cubic grains of 5-10 nm in size before ion impact. (a'-c') shows the same MD snapshots of the same cells after swift heavy ion passage.

To sum up, our research has examined how the high-energy heavy ion irradiation affects the surfaces and interfaces of amorphizable and non-amorphizable dielectrics. We found that the normal irradiation result in formation of spherical and semi-spherical bumps on the surfaces. When an SHI hits the surface at a grazing incidence angle, it causes the formation of a roll-like structure or a groove-like structure surrounded by hillocks. The recrystallization processes observed in non-amorphizable nanocrystalline MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> strongly affects the grain boundaries that may result in association and enlargement of nanoparticles. In contrast, swift heavy ion passage almost does not affect the grains morphology forming amorphous tracks in the amorphizable nanocrystalline sample. Our findings are consistent with recent experiments, and shed light on the mechanisms of extreme excitation of surface and interface regions. These insights offer potentially better control of production of nano-objects by manipulating the parameters of targets and ion beams.

- [1] F.F. Komarov, *Physics-Uspekhi*. 60 (2017) 435–471.
- [2] W. Wesch, E. Wendler, *Ion Beam Modification of Solids, Ion-Solid Interaction and Radiation Damage*, Springer, Cham, Berlin, 2016.
- [3] M. Lang, F. Djurabekova, N. Medvedev, M. Toulemonde, C. Trautmann, *Fundamental phenomena and applications of swift heavy ion irradiations*, in: *Compr. Nucl. Mater.*, Elsevier, 2020: pp. 485–516.
- [4] S. V. Rogozhkin, A.A. Bogachev, A.A. Nikitin, A.L. Vasiliev, M.Y. Presnyakov, M. Tomut, et al., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 486 (2021) 1–10.
- [5] V.A. Skuratov, A.S. Sohatsky, J.H. O’Connell, K. Kornieieva, A.A. Nikitina, J.H. Neethling, et al., *J. Nucl. Mater.* 456 (2015) 111–114.
- [6] N. Ishikawa, T. Taguchi, N. Okubo, *Nanotechnology*. 28 (2017) 445708.
- [7] J. O’Connell, V. Skuratov, A. Janse van Vuuren, M. Saifulin, A. Akilbekov, *Phys. Status Solidi*. 253 (2016) 2144–2149.
- [8] N. Ishikawa, N. Okubo, T. Taguchi, *Nanotechnology*. 26 (2015) 355701.
- [9] P. Zhai, S. Nan, L. Xu, W. Li, Z. Li, P. Hu, et al., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 457 (2019) 72–79.
- [10] S. Akcöltekin, E. Akcöltekin, T. Roll, H. Lebius, M. Schleberger, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 267 (2009) 1386–1389.
- [11] E. Gruber, P. Salou, L. Bergen, M. El Kharrazi, E. Lattouf, C. Grygiel, et al., *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016) 405001.
- [12] S.C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 45 (2004) 1–88.
- [13] W.F. Cureton, R.I. Palomares, J. Walters, C.L. Tracy, C.-H. Chen, R.C. Ewing, et al., *Acta Mater.* 160 (2018) 47–56.
- [14] Y. Chimi, A. Iwase, N. Ishikawa, M. Kobiyama, T. Inami, S. Okuda, *J. Nucl. Mater.* 297 (2001) 355–357.
- [15] F. Lu, J. Wang, M. Lang, M. Toulemonde, F. Namavar, C. Trautmann, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12295–12300.
- [16] P.N. Terekhin, R.A. Rymzhanov, S.A. Gorbunov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 354 (2015) 200–204.
- [17] R.A. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*. 365 (2015) 462–467.
- [18] N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (2015) 355303.
- [19] R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, A.E. Volkov, *Appl. Surf. Sci.* 566 (2021) 150640.
- [20] R. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017) 475301.
- [21] R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, A.E. Volkov, J.H. O’Connell, V.A. Skuratov, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 435 (2018) 121–125.
- [22] R.A. Rymzhanov, J.H. O’Connell, A. Janse Van Vuuren, V.A. Skuratov, N. Medvedev, A.E. Volkov, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 015901.
- [23] M. Karlusic, R.A. Rymzhanov, J.H. O’Connell, L. Brockers, K.T. Luketic, Z. Siketic, et al., *Surfaces and Interfaces*. 27 (2021) 101508.
- [24] R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, A.D. Ibrayeva, *Comput. Mater. Sci.* 221 (2023) 112078.

## **Radiation damage and erosion study in Tungsten Carbide thin films due to low and high energy ion irradiation**

Ratnesh K Pandey<sup>1</sup>, Shristi Bist<sup>1</sup>, Sejal Shah<sup>2,3</sup>, D K Avasthi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, University of Petroleum and Energy Studies, Dehradun 248007, India

<sup>2</sup>ITER India, Institute for Plasma Research, Bhat, Gandhinagar-382428, India

<sup>3</sup>Homi Bhabha National Institute (HBNI), Anushaktinagar, Mumbai-400094, India

Tungsten Carbide (WC) is a popular material due to its high mechanical strength [1], high melting point, and good thermal and electrical conductivity, and is often used in applications such as cutting tools, wear-resistant coatings, and nuclear fuel cladding[2][3][4][5]. However, when exposed to ionizing radiation, WC can undergo severe damage and erosion, leading to performance limitations and shorter lifetime. Recently, Oliver et al.[6] investigated the emergence and clustering of defects using density functional theory atomic simulations to study the microstructural evolution of WC under irradiation. They concluded that the defects produced by irradiation fully accommodate the stoichiometry deviation. To demonstrate this, though, a lengthy experimental process is necessary. There is a recent study on SHI irradiation of WC-6Co alloy showing reorganization of defects with fluence[7], while no such study exists for WC thin films. While considering tungsten carbide as a promising material in harsh radiative environments, its detailed response needs to be established towards low and high energy ion irradiation in order to know the maximum radiation it can withstand without being degraded. This study investigates the radiation damage and erosion in WC thin films due to low and high energy ion irradiation and examines the damage mechanisms and morphological changes using Atomic Force Microscopy (AFM), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), Raman Spectroscopy, and X-ray Diffraction (XRD) techniques.

The sputtering technique was used to deposit WC thin films using RF Magnetron sputtering machine on silicon substrates at five different substrate temperatures: 300K, 400 K, 500 K, 600 K and 700 K (Table 1) at Central Instrumentation Centre (CIC), UPES. Before the deposition, base vacuum of range  $2.7$  to  $4.9 \times 10^{-6}$  mbar was maintained in the sputtering chamber in case of every substrate. Sputtering was done under  $3 \times 10^{-2}$  mbar pressure with a power of 150 W RF for 30 minutes. Argon gas was used to create plasma having flow rate 30 sccm throughout the deposition process.

In order to investigate the crystalline state of the as-deposited thin films, a glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) from Philips: PW1830 diffractometer was performed. The GAXRD

pattern was recorded at glancing angle  $1^\circ$  using Cu  $K_\alpha$  radiation having wavelength equal to 1.54 Å, 45 kV generator voltage, and 40 mA tube current for the  $2\theta$  range from  $20^\circ$  to  $80^\circ$ . All the samples were examined through Rutherford Backscattering (RBS) measurements using a 2 MeV He-ion beam from 1.7 MeV tandem Pelletron. The scattering angle during the RBS measurement was  $165^\circ$  and the beam spot size was of diameter  $\sim 1$ mm. The RBS spectrum was analyzed using the SIMNRA 6.06 software[8].

Micro Raman measurements of the thin films were performed using RIMS-U-DC spectrometer equipped with a microscope having an objective of 10X magnification. Green laser of wavelength 532 nm was used as an excitation source at 300 mW. All the measurements were recorded under the same conditions.

Table I. Deposition parameter of different WC samples.

S. No	Substrate Temperature	Base Vacuum (mbar)
1.	Room Temperature	$4.9 \times 10^{-6}$
2.	400 K	$4.3 \times 10^{-6}$
3.	500 K	$2.7 \times 10^{-6}$
4.	600 K	$4.3 \times 10^{-6}$
5.	700 K	$4.9 \times 10^{-6}$

Later, the as-deposited thin films were irradiated at normal incidence with 100 keV  $Kr^+$  ions from the low energy ion beam facility (LEIBF) at three different fluences  $3 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ , and  $3 \times 10^{12}$ , and 100 MeV  $Ag^{8+}$  ions from 15 MV Pelletron accelerator (IUAC, New Delhi) at three different fluences:  $3 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  and  $3 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> scanning the whole area (1cm x 1cm) of the samples. To study the morphological changes that might have occurred in the WC thin films because of irradiation, atomic force microscopy (AFM) measurements were performed.

XRD analysis of the as-deposited WC thin films showed a predominant (100) orientation, indicating that the films were highly crystalline (Fig. 1). AFM images of the as-deposited films revealed a smooth and uniform surface morphology. After low energy ion irradiation, the WC films showed significant surface roughening and erosion, as evidenced by the increase in surface roughness, which increased with increasing ion fluence. The surface morphology became more irregular at high fluences, and the erosion was observed to penetrate deeper into the film. This indicates that the erosion is primarily due to sputtering, which occurs when the ion collides with the surface of the film and ejects atoms from the surface.

In contrast, high energy ion irradiation resulted in significant radiation damage within the WC films, as evidenced by the decrease in peak intensity of the (100) plane and the emergence of amorphous halo. The intensity of the (100) plane decreased with increasing ion fluence, indicating a loss of crystallinity. The AFM images also revealed the presence of surface defects within the films, which increased with increasing ion fluence. The degree of damage was observed to be dependent on the ion energy, with higher energy ions causing more damage than lower energy ions at the same fluence.

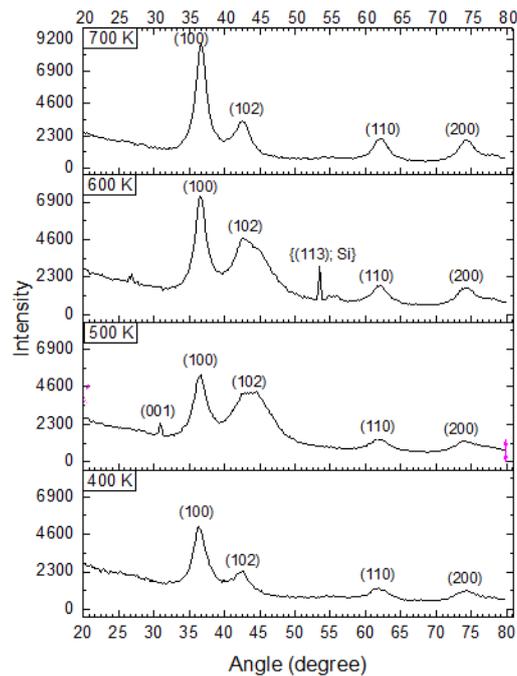


Fig. 1 GAXRD pattern of pristine thin films deposited at different substrate temperatures.

To investigate the effect of ion energy on the erosion and damage mechanisms, we compared the results of low and high energy ion irradiation. At low energies, the primary mechanism of erosion was sputtering, which occurs when the ion collides with the surface of the film and ejects atoms from the surface. At high energies, however, the primary mechanism of damage was due to displacement cascades, which occur when the ion penetrates deep into the film and deposits energy into the lattice, causing atomic displacements and defect formation.

The increase in surface roughness observed in the low energy ion irradiation is due to the sputtering of surface atoms, which leads to the formation of craters and roughness on the surface. The surface roughness increased with increasing fluence because the number of ion impacts on the surface increased, resulting in more ejected atoms and more surface damage. The deeper erosion observed at high fluences is likely due to the cumulative effects of the sputtering and the formation of ion-induced defects in the subsurface region of the film.

The decrease in peak intensity of the (111) plane and the emergence of the amorphous halo observed in the high energy ion irradiation indicate that the damage is primarily due to displacement cascades. In this process, the high energy ion penetrates deep into the film and deposits energy into the lattice, causing atomic displacements and defect formation. The defects formed include vacancies, interstitials, and dislocations, which can alter the atomic arrangements and lead to a loss of crystallinity. The degree of damage observed in the WC films was found to be dependent on the ion energy, with higher energy ions causing more damage than lower energy ions at the same fluence. This is because higher energy ions deposit more energy into the lattice, resulting in a larger number of atomic displacements and defect formation.

In conclusion, this study investigated the radiation damage and erosion in WC thin films due to low and high energy ion irradiation. The results showed that low energy ion irradiation primarily leads to surface erosion due to sputtering, while high energy ion irradiation causes significant radiation damage due to displacement cascades. The degree of damage observed was found to be dependent on the ion energy, with higher energy ions causing more damage than lower energy ions at the same fluence. AFM and XRD techniques were used to characterize the morphological changes and damage mechanisms in the WC films. This study provides valuable insights into the mechanisms of radiation damage and erosion in WC thin films, which can be used to develop more radiation-resistant materials for various applications.

- [1] Humphry-Baker S A and Smith G D W 2019 Shielding materials in the compact spherical tokamak *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **377** 20170443
- [2] García J, Collado Ciprés V, Blomqvist A and Kaplan B 2019 Cemented carbide microstructures: a review *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **80** 40–68
- [3] Badaluddin N A, Mohamed I F and Ghani J A 2018 Coatings of Cutting Tools and Their Contribution to Improve Mechanical Properties: A Brief Review **13** 12
- [4] Jafari A, Fayaz V, Meshkani S and Terohid S A A 2018 Interaction Between Plasma and Tungsten Carbide Thin Films Coated on Stainless Steel as Tokamak Reactor First Wall **147** 7
- [5] Windsor C G, Marshall J M, Morgan J G, Fair J, Smith G D W, Rajczyk-Wryk A and Tarragó J M 2018 Design of cemented tungsten carbide and boride-containing shields for a fusion power plant *Nucl. Fusion* **58** 076014

- [6] Oliver S X, Jackson M L and Burr P A 2020 Radiation-Induced Evolution of Tungsten Carbide in Fusion Reactors: Accommodation of Defect Clusters and Transmutation Elements *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 868–78
- [7] Demir E, Popov E, Mirzayev M, Slavov L, Neov D, Donkov A, Siemek K, Vershinina T, Genov I, Beskrovnyi A, Skuratov V, Krezhov K, Horodek P, Mamedov F, Valizade A and Vural Ö 2022 Effects of swift heavy ions at different fluencies on WC-6Co hard metal alloy *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **106** 105865
- [8] Mayer M SIMNRA User's Guide 350

## FOCUSED ION BEAMS IN THERMAL SCIENCE AND ENGINEERING

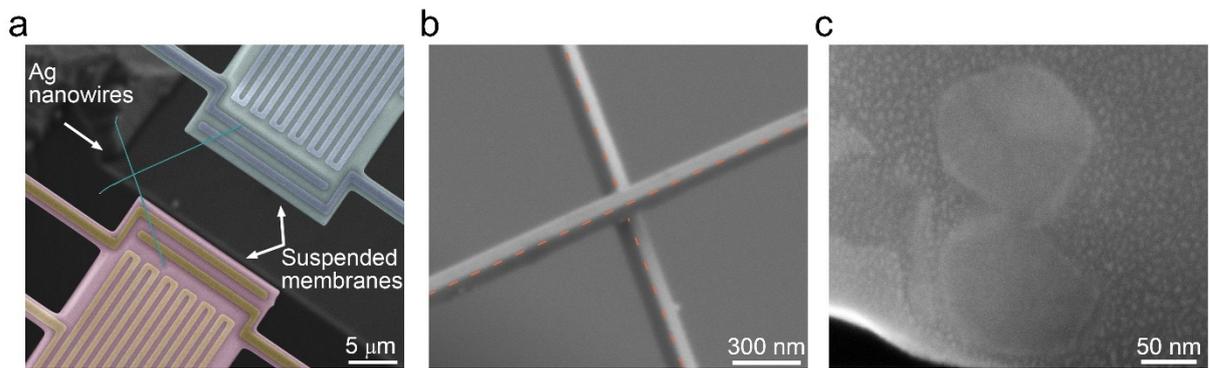
Y. Xiong, Q. Wang and X. Liu\*

*\*Institute of Micro/Nano Electromechanical System, College of Mechanical Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai, China, [xjliu@dhu.edu.cn](mailto:xjliu@dhu.edu.cn)*

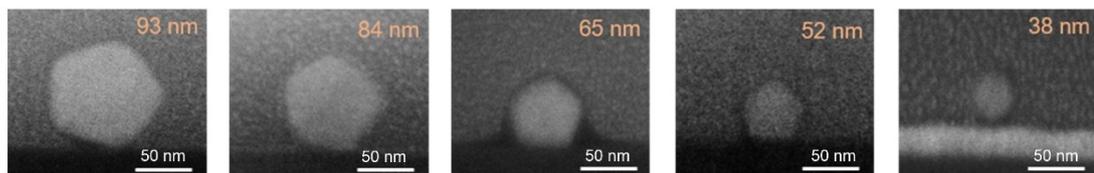
Heavy ions with high energy inherently exhibit destructive nature, so focused-ion-beam (FIB) is a powerful tool for defining micro/nanoscale structures. FIB is mainly considered as an etching and deposition tool, and widely used for the microelectronics industry and the fabrication and preparation of samples at the micro/nanoscale. In this paper, both the etching and deposition of nanostructures by FIB are demonstrated for applications in thermal science and engineering [1-5]. Electrical and thermal transport through metallic point contact is a key issue in the design and operation of various engineering devices. Here the electrical and thermal transport across point contacts between silver Ag nanowires is measured with the suspended microdevice, as shown in Figure 1a and 1b. To characterize the point contact, FIB is used to etch and cut the Ag nanowires, which is infeasible by other techniques. Figure 2 shows that the Ag nanowires of various sizes have a pentagonal cross-section. Figure 1c shows the cross-section of the point contact, which indicates that two nanowires form contact in an edge-face configuration. The Ag nanowires of various sizes are characterized, as shown in Figure 3. It is found the effective Lorenz number, which relates the thermal to electrical conductance of point contacts, significantly deviates from the Sommerfeld value by up to 5.2 times and exhibits nonmonotonic variation with temperature.

FIB is a promising way to tailor (dope, or roughen) the surfaces for a variety of technological applications. We modulate and enhance the thermal properties of structures with atomic scale surface engineering. Heat dissipation in two-dimensional (2D) material based electronic devices is a critical issue for their applications. The bottleneck for this thermal issue is inefficient heat removal across the van der Waals (vdW) interface between 2D material and its supporting three-dimensional (3D) substrate, as shown in Figure 4. In this work, we demonstrate that an atomic scale thin amorphous layer atop the substrate surface can remarkably enhance the interfacial thermal conductance (ITC) of 2D-MoS<sub>2</sub>/3D-GaN vdW

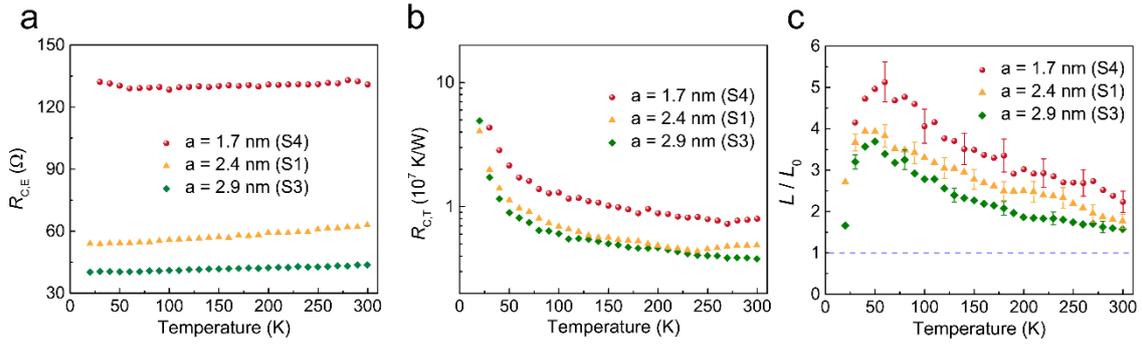
interface. The ITC can be broadly manipulated through adjusting substrate surface roughness by a factor of 4 compared to that of untreated crystalline substrate surface, as shown in Figure 5. Phonon dynamic and heat flux spectrum analyses show that this giant enhancement is attributed to the increased phonon densities and channels at the interfaces, and the enhanced thermal coupling. The slight surface fluctuation in MoS<sub>2</sub> and the increased diffuse interfacial scattering facilitates energy transfer from MoS<sub>2</sub> in-plane phonons to its out-plane phonons and then to the substrate. In addition, it is further found that the substrate and its surface topology can dramatically influence the thermal conductivity of MoS<sub>2</sub> due to the reduction of phonon relaxation time especially for low-frequency acoustic phonons, as shown in Figure 6. This study elucidates the effects of amorphous surface of substrate on thermal transport across 2D/3D vdW interfaces, and provides a new dimension to aid in the heat dissipation in 2D-based electronic devices via atomic scale surface engineering.



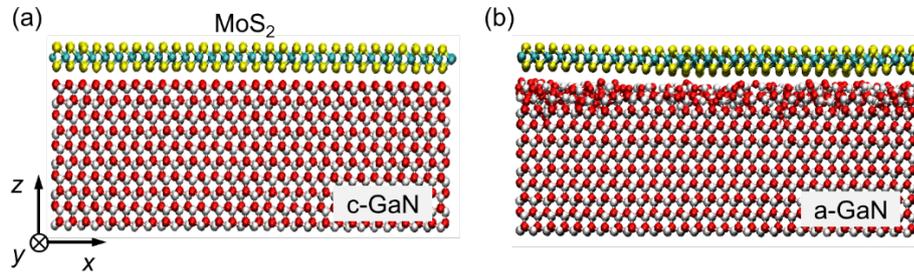
**Figure 1.** (a) False-colored SEM image of the suspended microdevice for thermal and electrical measurements. Two segments of an Ag nanowire were aligned to form a point contact on the microdevice. (b) Zoom-in view of the point contact in (a). A sharp edge can be identified for each wire, as indicated by the dashed lines. (c) SEM image of the cross-section of a point contact prepared by FIB, which indicates pentagonal cross sections for Ag nanowires and an edge-face contact configuration between two wires.



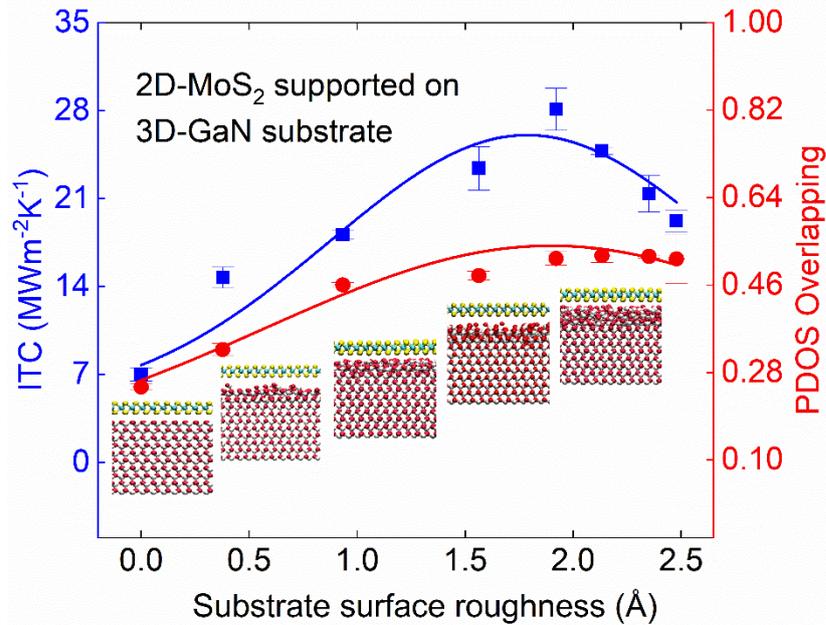
**Figure 2.** SEM images of the cross section of the Ag nanowires of various sizes, with all nanowires exhibiting a pentagonal shape.



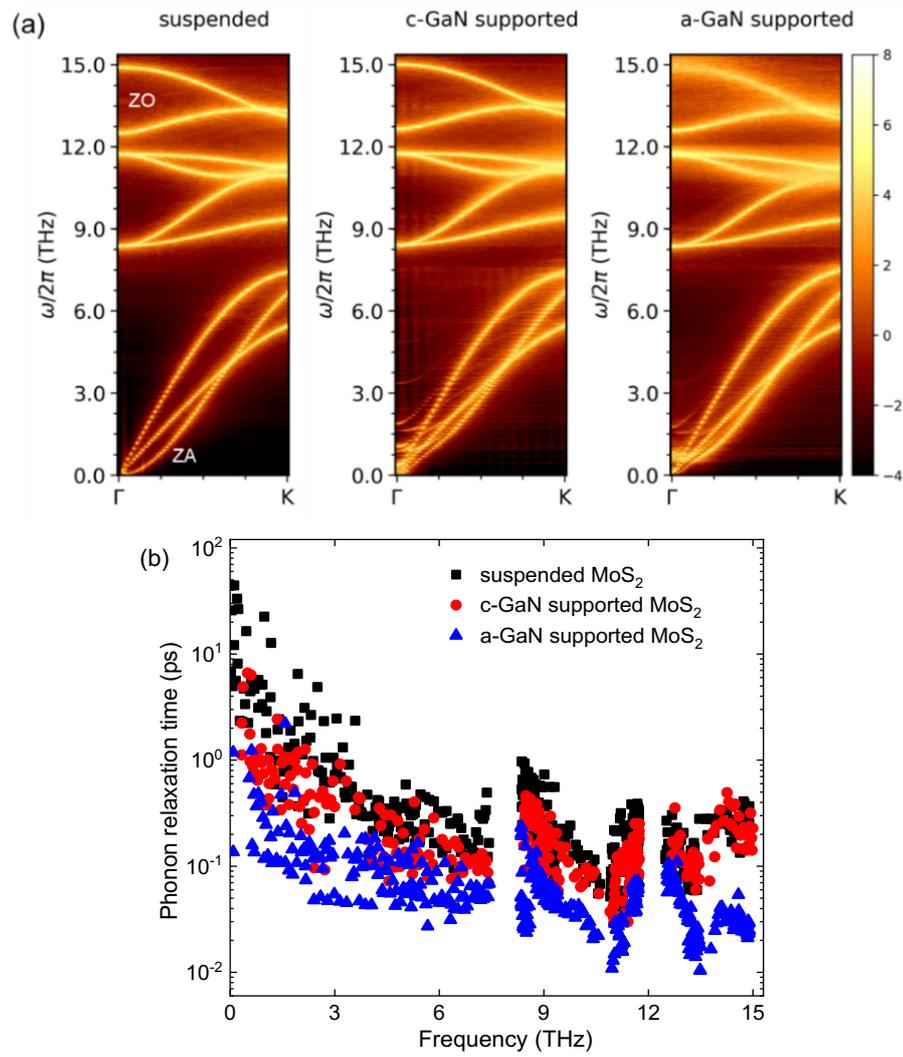
**Figure 3.** (a) Extracted electrical resistance ( $R_{C,E}$ ), (b) thermal resistance ( $R_{C,T}$ ), and (c) effective Lorenz number ( $L/L_0$ ) of the point contact for the three samples.



**Figure 4.** Schematic for MoS<sub>2</sub>/GaN vdW heterostructures. The MoS<sub>2</sub> monolayers are supported on the GaN substrates with (a) crystalline (c-GaN) and (b) amorphous (a-GaN) surfaces.



**Figure 5.** Interface thermal conductance ( $G$ ) and PDOS overlap factor ( $S$ ) between MoS<sub>2</sub> monolayer and GaN surfaces as a function of surface roughness ( $\delta$ ).



**Figure 6.** (a) Spectral energy density and (b) phonon relaxation times of suspended MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> supported by c-GaN and a-GaN.

- [1] Y. Xiong, Y. Zhao, Y. Tao, F. Yao, D. Li, D. Xu. *Nano Lett.* 20 (2020), 8576.
- [2] Q. Wang, J. Zhang, Y. Xiong, S. Li, V. Chernysh, and X. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15 (2023) 3377.
- [3] X. Liu, Q. Wang, R. Wang, S. Wang, X. Liu, *J. Appl. Phys.*, 133 (2023) 095101.
- [4] Z. Huang, Q. Wang, X. Liu, X. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25 (2023) 2349.
- [5] Q. Wang, X. Wang, Liu, X. J. Zhang, *J. Appl. Phys.*, 129 (2021) 235102.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННО-ЛУЧЕВОГО СИНТЕЗА НАНОВКЛЮЧЕНИЙ  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ  
REGULARITIES OF ION-BEAM SYNTHESIS OF Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOCINCLUSIONS IN  
DIELECTRIC MATRIXES**

Д.С. Королев, Р.Н. Крюков, К.С. Матюнина, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов,  
А.И. Белов, П.А. Юнин, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум  
D.S. Korolev, R.N. Kriukov, K.S. Matyunina, A.A. Nikolskaya, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov,  
P.A. Yunin, A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23/3, Нижний Новгород, Россия,  
dmkorolev@phys.unn.ru*

The composition and structure of SiO<sub>2</sub>/Si and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si samples in which gallium oxide nanoinclusions were synthesized by implantation of gallium and oxygen ions and subsequent annealing were studied. It is shown that the properties of the obtained samples depend significantly on the regimes of ion synthesis - the order of implantation, the dose of ions and the conditions of post-implantation annealing.

Оксид галлия на протяжении уже нескольких лет активно привлекает внимание исследователей благодаря возможности его применения в качестве одного из основных материалов электроники будущего. Поскольку оксид галлия является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны ~ 4,5 – 5,2 эВ), среди основных перспектив его применения – создание миниатюрных элементов силовой электроники, газовых сенсоров и «солнечно-слепых» фотодетекторов. Другим преимуществом этого материала является существование нескольких полиморфных модификаций с существенно отличающимися свойствами. Несмотря на то, что в мире существует технология создания монокристаллических подложек, оксид галлия пока не получил широкого распространения в силу ограниченных возможностей технологии и дороговизны подложек. Тонкопленочные технологии роста пленок Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложках (в том числе с помощью эпитаксии) также пока имеют большое количество нерешенных проблем, ограничивающих возможность коммерческого использования таких технологий. Нами предлагается новый подход к созданию материалов на основе оксида галлия – ионно-лучевой синтез наноразмерных включений Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диэлектрических матрицах. Этот метод позволяет создавать структуры со свойствами, свойственными оксиду галлия, с использованием полностью совместимых с традиционной КМОП технологией процессов ионной имплантации и термического отжига. В дополнение к вышесказанному, дополнительным преимуществом является возможность контролировать свойства синтезированных образцов как вариацией режимов получения исходных структур, так и с применением дополнительной ионно-

лучевой и термической обработки. В данной работе представлены результаты исследования ионного синтеза нановключений  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в структурах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , их химический состав, структурные и светоизлучающие свойства.

В качестве исходных образцов использовались пластины  $n\text{-Si}$  (100) с удельным сопротивлением  $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  с нанесенными на них пленками  $\text{SiO}_2$  (350 нм) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (200 нм). Облучение проводилось ионами  $\text{Ga}^+$  ( $80 \text{ кэВ}$ ,  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и  $\text{O}_2^+$  ( $45 \text{ кэВ}$ ,  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Использование молекулярных ионов кислорода проводилось для сокращения времени облучения. Выбранные энергии и дозы обеспечивали максимальное перекрытие профилей распределения атомов, рассчитанных с помощью программы SRIM ([www.srim.org](http://www.srim.org)). Использовался различный порядок облучения ионами, а также использовалось облучение только ионами  $\text{Ga}^+$  для проверки возможности участия атомов кислорода из матрицы для окисления. Пострадиационный отжиг проводился последовательно при температурах  $300\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере осушенного азота (по 30 мин). Также проводился однократный отжиг при температуре  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосферах азота и кислорода (30 мин).

Химический состав образцов изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Преимуществом этого метода является возможность не только элементного анализа, но и анализа химического состояния атомов. Так, в облученных образцах даже в отсутствие отжига происходило образование химических связей Ga-O, причем в случае матрицы  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  образование окисленного галлия происходило без дополнительной имплантации кислорода с участием кислорода из оксидной матрицы. В матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  окисления галлия без имплантации кислорода не происходит. В целом, для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  характерно значительно меньшее содержание примеси галлия, что может быть обусловлено потерей примеси уже в процессе имплантации. После отжига в образцах  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  происходит перераспределение галлия и его дополнительное окисление. Интересным является тот факт, что отжиг в атмосфере кислорода позволил получить практически полное окисление галлия, причем до состояния, соответствующего стехиометрическому  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (рисунок 1). В случае матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  отжиг приводит к дополнительной потере галлия, но при этом доля галлия в окисленном состоянии незначительно возрастает.

Исследование светоизлучающих свойств образцов показало, что для облученных образцов в отсутствие отжига люминесценции не наблюдается, тогда как отжиг при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к появлению люминесценции с максимумами при

~ 400 нм и при ~ 500 нм, которая предположительно связывается с люминесценцией в нановключениях Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

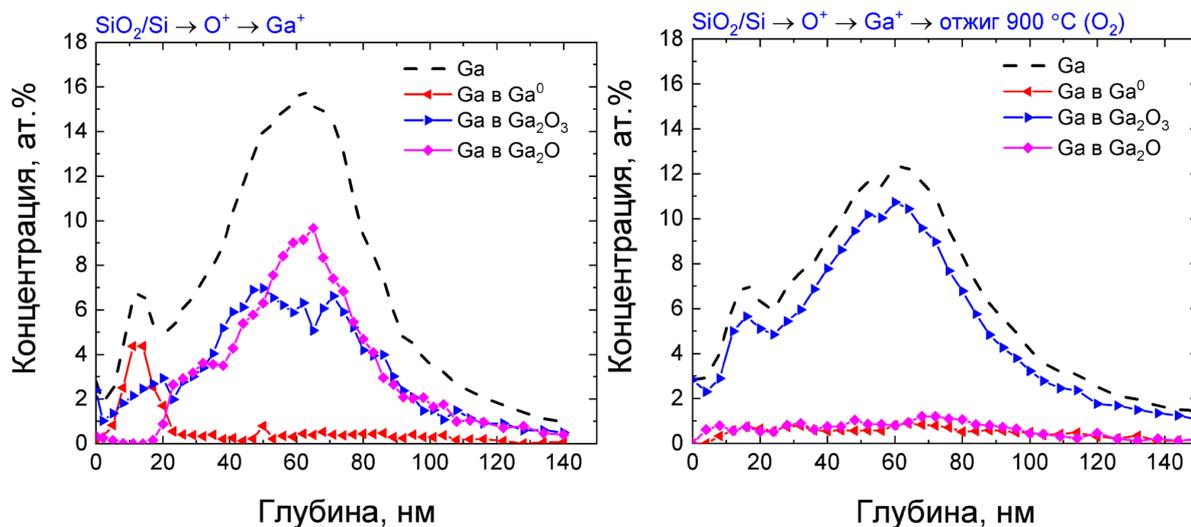


Рисунок 1. Распределение атомов галлия, в том числе в различных химических состояниях, в структурах SiO<sub>2</sub>/Si, облученных ионами O<sup>+</sup> + Ga<sup>+</sup>, до и после отжига в атмосфере кислорода.

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 700 и 900 °C приводит к частичному ослаблению первого максимума и усилению длинноволнового максимума с его одновременным сдвигом в сторону более коротких длин волн. Усиление интенсивности люминесценции длинноволнового максимума может быть связано с увеличением количества нановключений, а сдвиг его положения после отжига – с возможным «квантово-размерным» эффектом, вызванным изменением размеров нановключений. Контрольные эксперименты по отжигу необлученных образцов не выявили появления каких-либо люминесцентных линий.

Изучение структуры образцов SiO<sub>2</sub>/Si после отжига методом просвечивающей электронной микроскопии выявило наличие двух областей темного контраста на глубинах, соответствующих максимумам на профилях распределения галлия, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Детальный анализ снимков высокого разрешения показал наличие нанокристаллических включений в пленке. Расшифровка изображений путем прямого измерения межплоскостных расстояний, а также анализа данных, полученных методом Фурье-преобразования, показала, что в результате ионного синтеза происходит формирование нанокристаллических включений β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10233, <https://rscf.ru/project/21-79-10233/>.

## ВЛИЯНИЕ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПЛЁНОК НИТРИДА ГАЛЛИЯ

### EFFECT OF PROTON IRRADIATION ON CATHODOLUMINESCENCE OF GALLIUM NITRIDE FILMS

Е.Ю. Зыкова<sup>1</sup>, А.Е. Иешкин<sup>1</sup>, Н.Г. Орликовская<sup>1</sup>, А.А. Татаринцев<sup>1</sup>, Ю.В. Балакшин<sup>2</sup>,  
А.А. Шемухин<sup>2</sup>

E.Yu. Zyкова<sup>1</sup>, A.E. Ieshkin<sup>1</sup>, N.G. Orlikovskaya<sup>1</sup>, A.A. Tatarintsev<sup>1</sup>, Yu.V. Balakshin<sup>2</sup>,  
A.A. Shemukhin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, дом 1,  
стр. 2, Москва, Россия, [zykova@phys.msu.ru](mailto:zykova@phys.msu.ru)

<sup>2</sup>НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва,  
Россия

In this work, we study the effect of 350 keV proton irradiation on cathodoluminescence (CL) intensity and CL spectrum of GaN. A strong decrease in the integral intensity of cathodoluminescence for samples pre-irradiated by protons is shown. Measurements of surface potentials have shown that all samples are not charged under electron irradiation. The CL signal drop can be caused by a decrease in the concentration of initial luminescence centers associated with intrinsic and impurity defects.

Нитрид галлия является важным полупроводниковым материалом, применяемым в качестве излучателей и детекторов в зеленой, синей и ультрафиолетовой частях спектра, а также в качестве радиочастотных электронных устройств [1]. При принятии решения об использовании различных приборов в космосе, прежде всего, учитываются их размер и масса, а также стойкость к радиационному воздействию космического пространства. С этой точки зрения привлекательными являются высокоомощные транзисторы с большой подвижностью электронов (HEMT) на основе GaN, обладающие в 10 раз большей устойчивостью к радиационным повреждениям по сравнению с аналогичными AlGaAs/GaAs транзисторами [2].

Основным компонентом радиационного воздействия космического пространства является протонное облучение. При этом наибольшая плотность потока протонов достигается при энергии в несколько сотен кэВ [3]. Такое радиационное воздействие приводит к деградации функциональных и конструктивных материалов космического аппарата.

Несмотря на то, что нитрид галлия считается устойчивым к радиационному облучению материалом, в работе [4] показано, что при облучении протонами с

энергией 600 кэВ удельное электрическое сопротивление GaN может увеличиваться на 7-8 порядков. Такое изменение происходит достаточно резко – при увеличении флюенса облучения протонами в небольшом диапазоне от  $10^{13}$  до  $10^{15}$  ион  $\text{см}^{-2}$ .

В данной работе исследуется изменение интенсивности и спектральных характеристик катодоллюминесценции нитрида галлия после предварительного протонного облучения с различными дозами.

Для исследования использовались плёночные образцы нелегированного нитрида галлия толщиной  $\sim 4.5$  мкм, выращенные на сапфировой подложке методом газофазной эпитаксии. Образцы GaN обладали фоновой проводимостью по дефектам вблизи сапфировой подложки. Облучение протонами проводилось на ускорителе HVEE-500 [5] в высоком вакууме при энергии протонов 350 кэВ с флюенсами  $10^{13}$  и  $10^{15}$  ион  $\text{см}^{-2}$ . Спектры катодоллюминесценции снимались в СВВ камере Varian при помощи микроспектрометра Ocean STS-VIS в диапазоне длин волн 350-800 нм. Энергия электронного пучка варьировалась от 2,5 до 15 кэВ при плотности электронного тока  $\sim 3,5 \cdot 10^{-3}$  А/ $\text{см}^2$ . Базовое давление в камере в процессе измерения катодоллюминесцентного сигнала составляло  $10^{-8}$  торр.

На рис. 1 представлены КЛ спектры, регистрируемые в начальный момент времени облучения для исходного нитрида галлия (кривая 1) и образцов, облученных протонами (кривые 2 и 3). В спектре всех образцов GaN наблюдаются три линии. Узкая линия с длиной волны 370 нм обусловлена переходом электронов из зоны проводимости в валентную зону ( $E_g=3.4$  эВ), а линия 440 нм (Y10) и хорошо известная широкая линия 570 нм (YL) связаны с собственными точечными дефектами в кристалле [1]. Из рисунка 1 видно, что предварительное облучение протонами приводит к существенному уменьшению интенсивности всех линий, причем тушение катодоллюминесценции тем больше, чем больше флюенс протонного облучения.

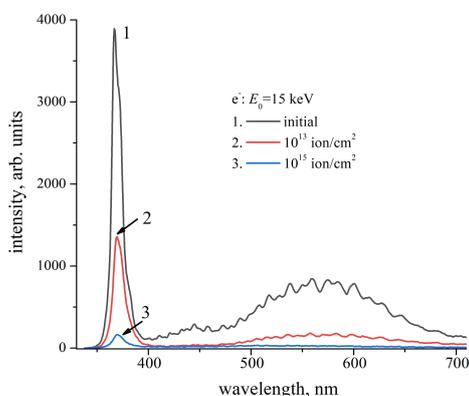


Рис. 1. Спектр катодоллюминесценции нитрида галлия исходного (1) и облученных  $\text{H}^+$  с энергией 350 кэВ и флюенсами  $10^{13}$  ион/ $\text{см}^2$  (2) и  $10^{15}$  ион/ $\text{см}^2$  (3). Энергия электронного пучка при регистрации спектра  $E_0=15$  кэВ, плотность электронного тока  $\sim 3,5 \cdot 10^{-3}$  А/ $\text{см}^2$ .

Одной из причин, вызывающих падение КЛ интенсивности предварительно облученных протонами образцов, может быть уменьшение их проводимости и, как

следствие, быстрая зарядка поверхности пленки под электронным пучком до высокого отрицательного потенциала. В этом случае возникающее над поверхностью поле тормозит падающие электроны, энергия их падения снижается, и уменьшается их пробег внутри пленки. Такое сокращение области генерации КЛ сигнала, должно приводить к падению интегральной интенсивности катодолюминесценции.

Для проверки этой гипотезы, были проведены исследования поверхностного потенциала зарядки облученных протонами образцов нитрида галлия при электронном облучении при помощи электростатического спектрометра электронов, установленного в сканирующем электронном микроскопе LEO 1455VP [6].

На рис. 3 представлены спектры вторичных и отраженных электронов, зарегистрированные через 2 минуты после начала облучения электронным пучком с энергией  $E_0=15$  кэВ. Ток пучка составлял  $I_0=1$  нА, площадь области облучения  $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>.

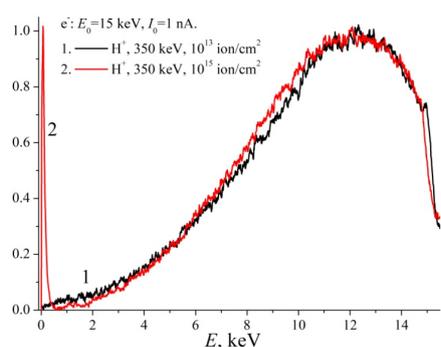


Рис. 2. Спектры эмитированных электронов, зарегистрированные в процессе исследования зарядки облученных разными флюенсами образцов GaN: 1 –  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>, 2 –  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Слева на спектре 2 виден пик вторичных электронов, возникший вследствие отрицательной зарядки поверхности.

Для образца, облученного с меньшим флюенсом (кривая 1), пик вторичных электронов не наблюдался, что свидетельствует о положительной зарядке поверхности, которая происходит вследствие вторичной электронной эмиссии. При этом для нитрида галлия, облученного флюенсом протонов  $10^{15}$  ион см<sup>-2</sup>, зарегистрирована небольшая отрицательная зарядка образца до величины  $\sim -70$  В. Такой небольшой по величине отрицательный поверхностный потенциал не может существенно влиять на область генерации катодолюминесцентного сигнала, а значит причина снижения люминесценции не связана с зарядовыми эффектами.

Падение интенсивности катодолюминесценции после протонного облучения может быть связано с уменьшением числа центров свечения в GaN – собственных и примесных дефектов. Облучение протонами такой энергии и флюенса приводит к созданию радиационно-индуцированных точечных дефектов – междоузельных атомов и вакансий, взаимодействие которых с существующими до облучения в кристалле GaN собственными и примесными дефектами может приводить к созданию комплексов,

являющимися глубокими безызлучательными ловушками. Это приводит к резкому падению интенсивности катодолуминесценции.

На рис.3 представлена динамика изменения интенсивности двух люминесцентных линий на длине волны  $\lambda = 370$  и  $\lambda = 570$  нм для исходного образца GaN и образца, облученного протонами флюенсом  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>. Из рис. видно, что после небольшого роста в начальный момент времени интенсивность обоих пиков снижается.

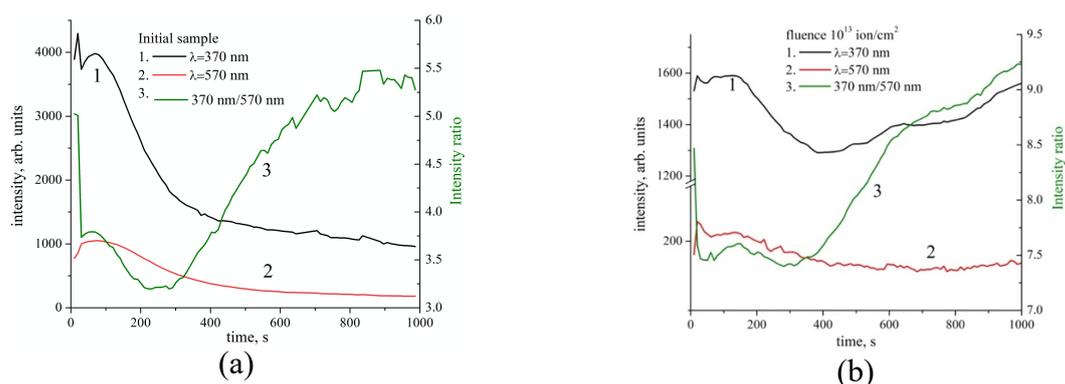


Рис. 3. Динамика КЛ интенсивности линий  $\lambda=370$  нм (1) и  $\lambda=570$  нм (2) при облучении электронами с энергией  $E_0=15$  кэВ для исходного образца нитрида галлия (а) и образца, облученного ионами с флюенсом  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>. Динамика отношения интенсивностей линии 370 и 570 нм представлена кривой 3.

Плавное снижение интенсивности пиков наблюдается во многих работах по катодолуминесценции и связывается с обычно с ростом на поверхности образцов под действием электронного пучка углеродной пленки, поглощающей люминесцентное излучение. При этом нарастающая углеродная пленка сильнее поглощает коротковолновую часть спектра [7]. В нашем же случае, напротив, отношение КЛ интенсивности линии 370 нм к линии 570 нм начинает расти через 300 с после включения электронного пучка как для обоих образцов. Это указывает на значительное уменьшение в процессе электронного облучения концентрации центров люминесценции, связанной со свечением исходных собственных дефектов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00083, <https://rscf.ru/project/23-22-00083/>

- [1] М.А. Reshchikova, Н. Morkoc. J. Appl. Phys. 97, 061301 (2005)
- [2] Сборник “Экспресс-выпуск по зарубежной электронной технике”, в.29, 2016.
- [3] Л.С. Новиков «Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов», М. Универ. книга, 2010.
- [4] S.O. Kucheyev, Н. Boudinov, J.S. Williams, et. al. J. Appl. Phys., 91, 4117 (2002).
- [5] <http://ionlab.sinp.msu.ru/>
- [6] Э.И. Рау, А.А. Татаринцев. ФТТ, 2021, 63(4), 483.
- [7] К.Н. Орехова, Ю.М. Серов, и др. ЖТФ, 2019, 89 (9), 1412.

## **Radiation tolerance and blistering effect of nanostructured CrAlN coatings under high-fluence Ar<sup>+</sup> ion irradiation**

S.V. Konstantinov<sup>1</sup>, E. Wendler<sup>2</sup>, F.F. Komarov<sup>1</sup>, I.V. Chizhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University,  
220045 Kurchatov Str 7, Minsk, Belarus [svkonstantinow@gmail.com](mailto:svkonstantinow@gmail.com)

<sup>2</sup>Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, Jena D-07743, Germany

Development of novel radiation tolerant materials for modern nuclear reactors and spacecrafts is now the current trend [1]. Nanostructured materials have higher radiation resistance due to the higher integral length of phase boundaries working as effective sinks for radiation defects [2]. Such materials and coatings could be used as protective for fuel claddings as well as spacecraft electronic equipment barrier shelter.

As it was detected in our previous research TiAlN coatings effectively resist 200 keV Ar<sup>+</sup> ion irradiation up to the fluence of  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> [2]. CrAlN are reviewed as hard thermal resistant and wear resistant ones [3]. During the metal cutting or any other heavy wear process, arising chromium oxides CrO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aluminium oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> form an efficacious diffusional barrier for oxygen and thus protect coating and underlying material from further oxidation. In this regard, it is very important and promising to study the radiation tolerance of nanostructured CrAlN coatings formed by vacuum deposition methods.

CrAlN coatings were sputtered by separated vacuum arc deposition on substrates of glassy carbon and monocrystalline silicon Si (100). Ion irradiation of the obtained CrAlN coatings was performed with 200 keV Ar<sup>+</sup> ions with fluences of  $2,5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at the ion accelerator ROMEO of the Friedrich-Schiller-University Jena, Germany [2]. All irradiations were performed at room temperature. The elemental composition of initial and irradiated CrAlN coatings was studied by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using 2.5 MeV He<sup>+</sup> ions at the JULIA ion accelerator of the Friedrich-Schiller-University Jena, Germany. The backscattering angle was 168° and the detector resolution was 15 keV. The obtained spectra were fitted using HEAD-6 and SIMNRA-6 software to get the depth distribution of elements in the coatings. Morphology of initial and irradiated samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM) with 5 kV acceleration voltage in the plan-view geometry using a FEI Helios 600i Dual-Beam FIB instrument. Atomic force microscopy (AFM) investigations were

conducted using NANOEDUCATOR II NT-MDT Spectrum Instruments equipment. Mechanical properties of the CrAlN coatings were evaluated by nanoindentation using a Nano Hardness Tester (NHT2) (CSM Instruments, Switzerland) and the Oliver-Pharr method implemented in this system [4]. A Berkovich diamond tip with 20 nm radius of curvature at the vertex was used. The hardness measurements were carried out under load of 50 mN. Ten indentations were made for each sample.

RBS analyses reveals the following elemental composition of initial coating: 26 at. % Cr, 24 at. % Al, 50 at. % N and an absence of oxygen. This means practically stoichiometric composition of high quality. It was discovered, that irradiation in the mentioned conditions leads to the light components sputtering: of nitrogen and aluminium and coatings doping by argon atoms up to a concentration of  $8 \pm 1$  at. % in the narrow zone near depth of ions projected range  $R_p$ .

Figure 1 shows plan-view SEM images of irradiated samples.

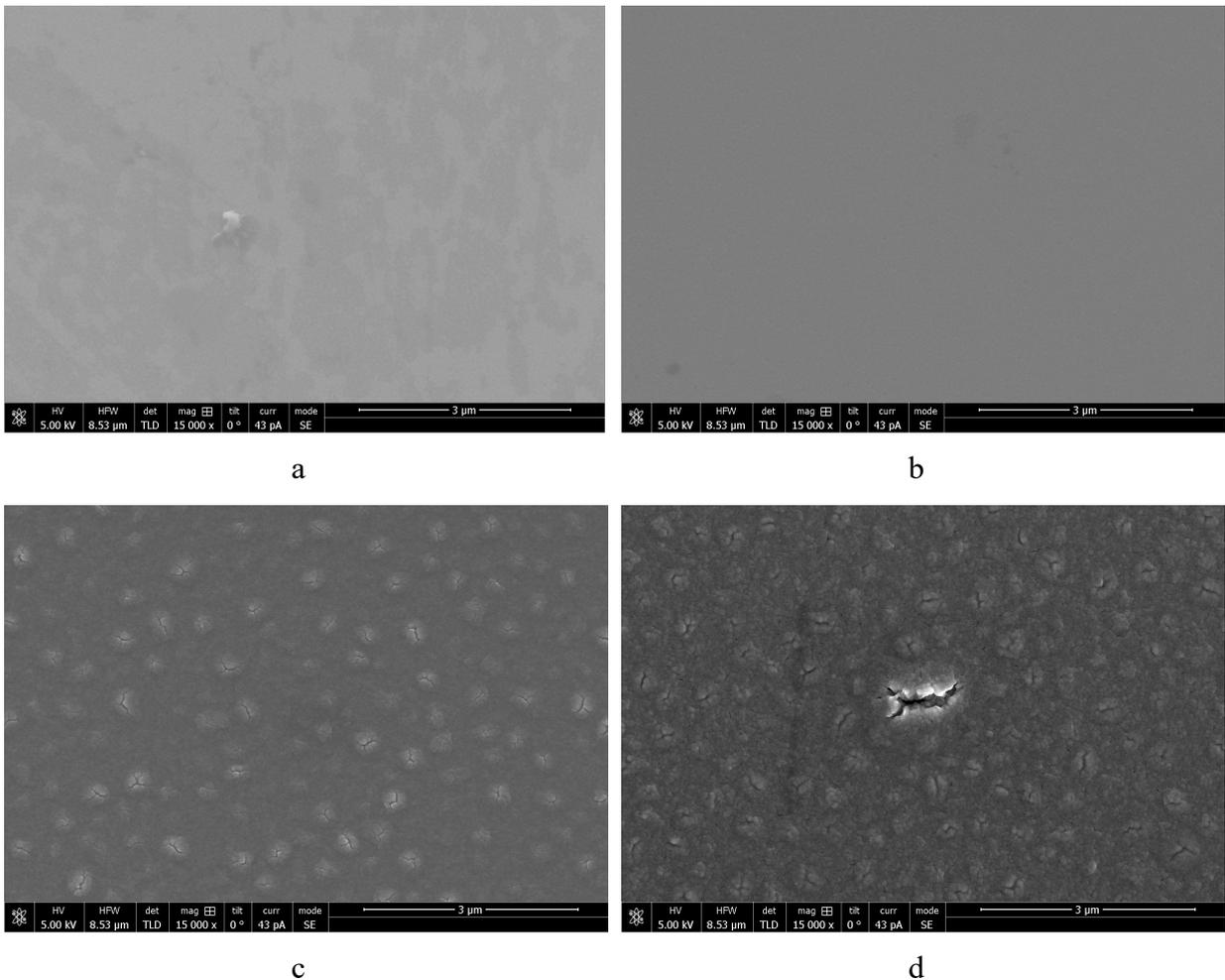


Figure 1 – Plan-view SEM images of 200 keV  $\text{Ar}^+$  irradiated CrAlN coatings with different fluences: a –  $2,5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, b –  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, c –  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, d –  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

CrAlN as other nitride coatings formed by physical vapour depositions (PVD) methods consist of crystalline columns. It was detected, that initial coatings surface morphology almost remains up to the irradiation fluence of  $2,5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (Figure 1 a). At the irradiation fluence of  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (Figure 1 b) there is still uniform flat surface. Nanosized blisters are detected on samples irradiated with fluence  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (Figure 1 c). At the highest irradiation fluence of  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> among nanosized blisters there are also microsized ones such presented in the centre of Figure 1 d. These objects were created by agglomerated argon atoms implanted inside. When the pressure inside the material exceeds the tensile strength, local destruction of the blister occurs with the release of the implanted gas.

Figure 2 shows AFM image of CrAlN coatings surface in the region of initial (a) and irradiated (b) areas border. It is observed, that initial area is smooth with average roughness  $R_a \approx 7 \pm 3$  nm. The irradiated area is represented by rows of micro- and nanoblister with  $R_a \approx 24 \pm 3$  nm.

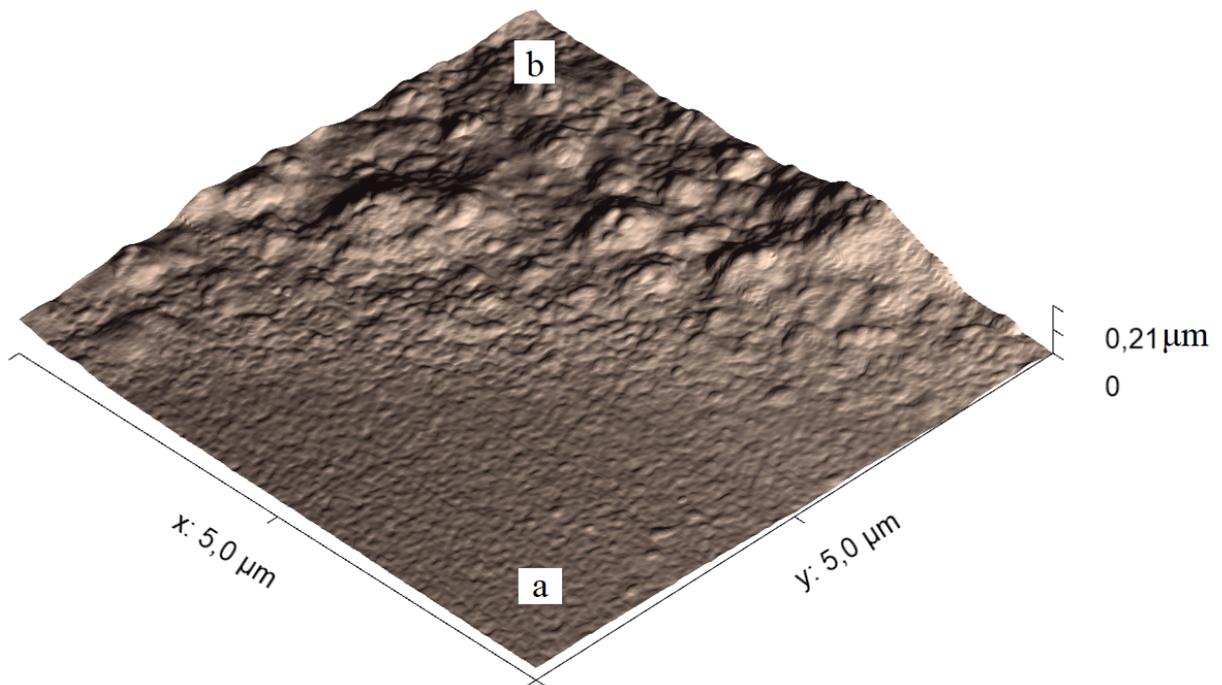


Figure 2 – AFM image of CrAlN surface in the initial (a) and irradiated (b) areas border

Figure 3 presents CrAlN coatings mechanical tests results. Initial coating demonstrates hardness  $H = 25,4$  GPa and Young's modulus  $E = 247.1$  GPa. Irradiation with fluence  $2,5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> leads to the hardness increase up to  $H = 26,9$  GPa and Young's modulus slightly decrease  $E = 245.0$  GPa. Moreover, the highest hardness is measured for coating irradiated with fluence  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> –  $H = 28.1$  GPa. Further fluence increase leads to the

CrAlN coatings softening –  $H = 16.4$  GPa at fluence  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, and  $H = 14.3$  GPa at fluence  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. These effects occurs due to the radiation induced defect formation and thus hardening. At fluences  $1 \cdot 10^{17}$ - $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> blistering effect takes place with coatings density reduce. Previously mentioned causes hardness significant lowering.

According to the results obtained, the radiation tolerance threshold for CrAlN coatings irradiated with 200 keV Ar<sup>+</sup> ions is  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

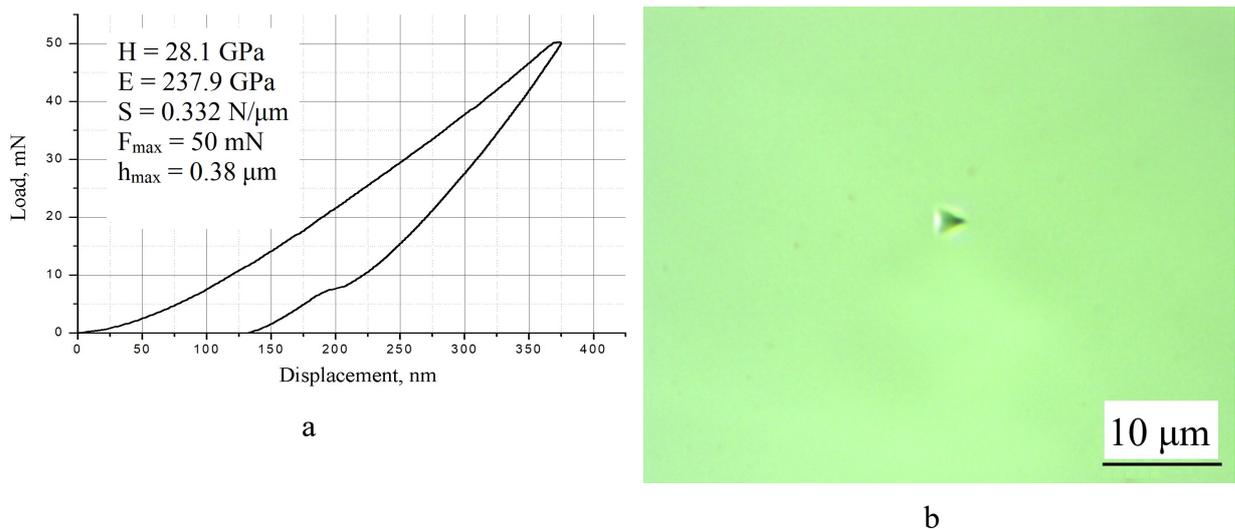


Figure 3 – Load-unload curve (a) and indenter imprint (b) on CrAlN coating surface irradiated with 200 keV Ar<sup>+</sup> fluence  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>

Thus, CrAlN nanostructured coatings were formed by separated vacuum arc deposition on substrates of glassy carbon and monocrystalline silicon Si (100) of good quality, plane continuous and without oxygen. It was discovered that 200 keV Ar<sup>+</sup> ion irradiation with fluences  $2.5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> leads to a mechanical properties enhancement effect. At the irradiation fluences  $1 \cdot 10^{17}$ - $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> occurs micro- and nanoblister formation which is a threshold for CrAlN coatings radiation tolerance.

- [1] F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, V.A. Zaikov, V.V. Pil'ko, Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 94 (6) (2021) 1609–1618.
- [2] S.V. Konstantinov, E. Wendler, F.F. Komarov, V.A. Zaikov, Surface and Coatings Technology. 386 (2020) 125493.
- [3] Nanostructured Coatings (Ed.), A. Cavaleiro, J.T.M. De Hosson, Springer, Berlin, 2006.
- [4] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 19 (1) (2004) 3–20.

**Фотолюминесценция наночастиц в Zn-, Mn-имплантированных слоях SiO<sub>2</sub>:  
экситонные и дефектные пути возбуждения**

**Photoluminescence of nanoparticles in Zn-, Mn-implanted silica layers: exciton and  
defect excitation pathways**

Зацепин А.Ф.<sup>1</sup>, Бунтов Е.А.<sup>1</sup>, Пустоваров В.А.<sup>1</sup>,  
Zatsepin A.F.<sup>1</sup>, Buntov E.A.<sup>1</sup>, Pustovarov V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, 620002, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия,  
e-mail: e.a.buntov@urfu.ru

The low-temperature luminescent properties of the 100 nm SiO<sub>2</sub> films implanted with Zn and Mn ions were studied upon UV/VUV synchrotron excitation in spectral range of 4.5 – 10.7 eV. Implantation with Zn and Mn ions with different fluence leads to the formation of  $\alpha$ -Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> nanoparticles and Si - quantum dots in irradiated films. Both X-Ray diffraction and photoluminescence spectroscopy data confirm the formation of willemite phase Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in SiO<sub>2</sub> matrix. The characteristic 2.4 eV emission band observed resembles the properties of classical Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphor, though no manganese were introduced into the films. Along with this, oxygen-deficient emission centres with singlet and triplet electron transitions are pronounced. PL excitation spectra demonstrate the contribution of willemite and silica band states, thus suggesting interphase energy transfer mechanism. The exciton- and defect-related PL excitation mechanisms were revealed, both influenced by the concentration of implanted manganese. Based on the spectroscopy data, schemes of defect-related and exciton mechanisms for oxygen-deficient centers and nanoparticles PL excitation are proposed.

В последние годы наблюдается растущий интерес к разработке люминесцентных материалов для различных применений, от твердотельных источников освещения и дисплеев до биологических сенсоров. Одним из многообещающих классов материалов для этих приложений являются люминесцентные наночастицы, оптические свойства которых демонстрируют зависимость от размера и высокое отношение площади поверхности к объему.

Легированный марганцем виллемит Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn является широко используемым зеленым люминофором в люминесцентных лампах и катодных трубках благодаря своей устойчивости к влажности, высокой химической и термической стабильности, хорошей квантовой эффективности (КЭ) и высокой чистоте цвета [1]. Наночастицы цинка и его оксидов также привлекают внимание исследователей как источники света, излучатели одиночных фотонов и мемристоры. В этой связи ионная имплантация часто используется как чистый и универсальный инструмент для их синтеза в оксидных матрицах, таких как SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub>, с точно контролируруемыми концентрациями ионов металлов и кислорода. Однако механизмы ионно-лучевого синтеза наночастиц

виллемита в матрице кремнезема тщательно не изучены и требуют дальнейшего изучения для оптимизации параметров производства.

В рамках предыдущих исследований мы изучали люминесцентные свойства чистого [2] и легированного редкоземельными элементами [3] виллемита при возбуждении вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) и обнаружили, что эти свойства не зависят от используемого канала возбуждения. В настоящей работе мы используем импульсное ВУФ-возбуждение от синхротронного источника для изучения роли ионов Zn и Mn в образовании дефектов и наночастиц в пленках SiO<sub>2</sub>.

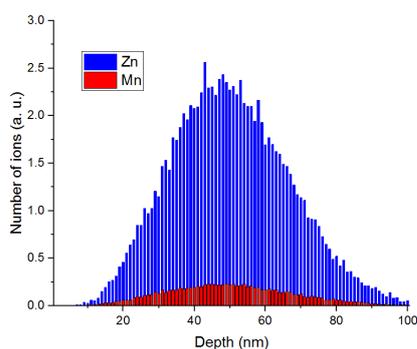


Рис. 1. Расчетные профили имплантации ионов Zn в пленках SiO<sub>2</sub>.

Исследуемые объекты представляли собой пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 100 нм, полученные окислением кремниевой подложки р-типа, а затем имплантированные ионами Zn<sup>+</sup> (стационарный пучок нормального падения, 65 кэВ, 3·10<sup>16</sup> ионов/см<sup>2</sup>). Дополнительную имплантацию Mn<sup>+</sup> проводили с энергией 55 кэВ и флюенсом от 0.3·10<sup>15</sup> до 3·10<sup>15</sup> ионов/см<sup>2</sup>. На рис. 1 показано распределение имплантированных ионов Zn и Mn по глубине, рассчитанное с помощью программы SRIM 2013. Энергии ионов подбирались для достижения максимальной концентрации в середине пленки. Расчетная средняя глубина проникновения ионов составляет 52 нм. Все образцы были отпущены при 900°C в атмосфере азота. Как эталонную пленку с имплантированным цинком, так и основную пленку с имплантированным марганцем дополнительно отжигали в атмосфере воздуха при 1000°C в течение 1 - 2 часов.

Спектроскопические измерения люминесценции при УФ/ВУФ возбуждении синхротронным излучением были выполнены на конечной станции фотолюминесценции FINESTLUMI [4] ондуляторной линии пучка FinEstBeAMS синхротронной установки MAX IV (Лунд, Швеция). Диапазон энергий возбуждения составлял 4,5–10,7 эВ, все спектры регистрировались при T = 7 К. Спектры возбуждения

ФЛ нормировались с использованием калибровочной кривой, полученной с помощью диода AXUV-100G.

В спектрах образцов  $\text{SiO}_2:\text{Zn}$  наблюдается несколько люминесцентных полос. Наиболее интенсивный пик элементарной гауссовой формы расположен при 4,3 эВ (рис. 2а), тогда как гораздо более слабые пики присутствуют в диапазоне 1,6 эВ – 2,4. Зеленая полоса 2,4 эВ имеет характерную асимметричную форму и может быть разложена на два гауссовых максимума. Спектры возбуждения (рис. 2б) для всех полос ФЛ содержат пики в области 6,5–10,5 эВ. Элементарный пик 4,3 эВ демонстрирует одинаковую форму возбуждения независимо от энергии излучения (рис. 2б). Напротив, если мы сместим энергию излучения в область точечных дефектов диоксида кремния (2,6 эВ), пики возбуждения сместятся в сторону более высоких энергий, а форма спектра станет похожей на дефектное ВУФ-возбуждение.

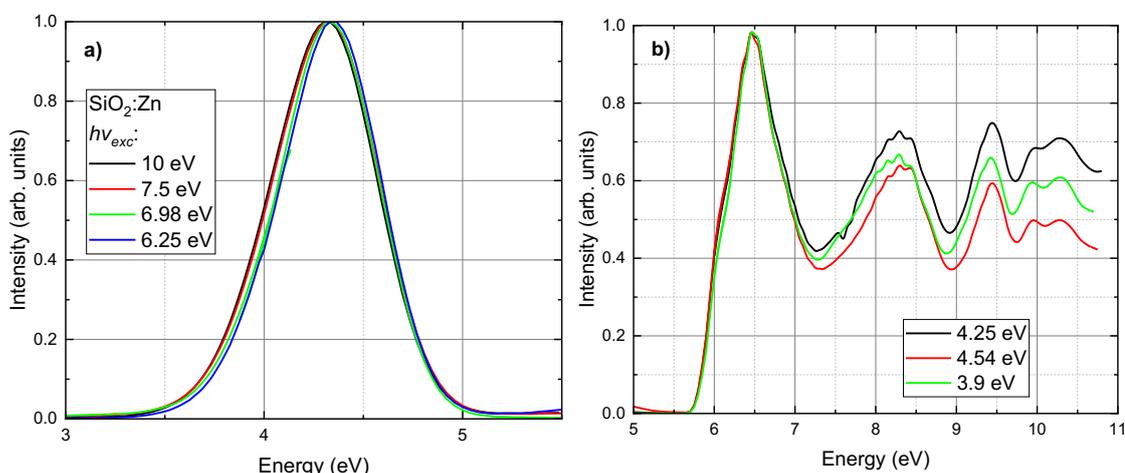


Рис. 2. Спектры ФЛ (а) и возбуждения ФЛ (б) образцов пленок без марганца

Аналогичная картина возбуждения-эмиссии ФЛ наблюдается для пленок  $\text{SiO}_2:\text{Zn}:\text{Mn}$  (рис. 3). Однако введение марганца существенно влияет на форму спектров ФЛ. Низкая доза имплантации марганца приводит к появлению широких пиков вблизи 2,9 эВ и 4,6 эВ, которые хорошо возбуждаются в ВУФ-диапазоне около 7 эВ и, таким образом, напоминают триплетные и синглетные полосы известных точечных дефектов типа ODC типа [23]. При средней дозе ионов  $\text{Mn}^+$  появляется полоса квантовых точек кремния при 1,86 эВ вместе с пиком, связанным с виллемитом, при 2,36 эВ. Все полосы ФЛ, показанные на рис. 3а, наиболее эффективно возбуждаются за счет высокоэнергетических экситонных полос  $\text{SiO}_2$  вблизи 10 эВ. Введение марганца, по-видимому, контролирует образование наночастиц и дефектов в оксиде.

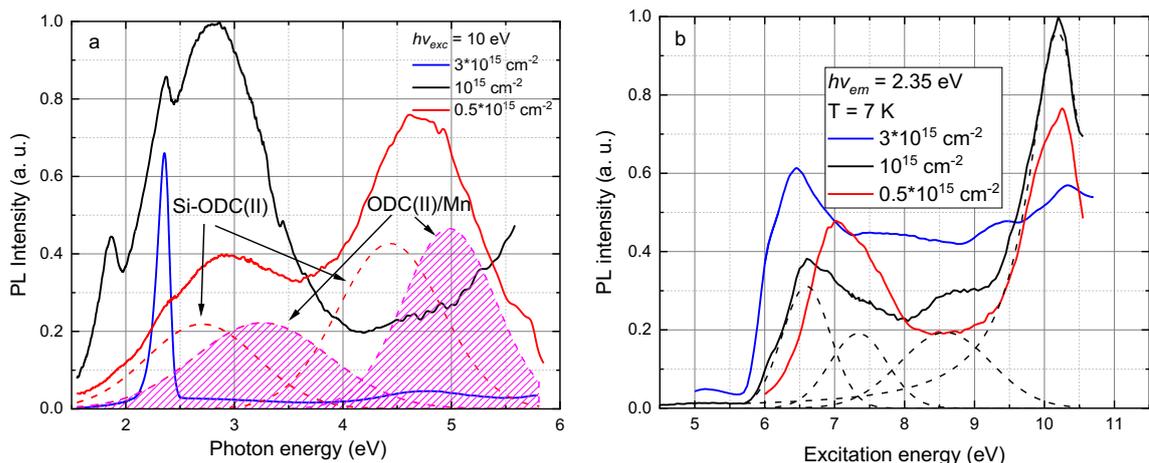


Рис. 3. Зависимость спектров ФЛ (а) и ВФЭ (б) пленок, имплантированных Zn и Mn, от концентрации марганца

Таким образом, исследованы низкотемпературные люминесцентные свойства пленок  $\text{SiO}_2$ , имплантированных ионами Zn + Mn, при УФ/ВУФ синхротронном возбуждении. Выявлены экситонный и дефектный механизмы возбуждения ФЛ, на которые влияет концентрация имплантированного марганца. При нулевой концентрации Mn наночастицы кремния и виллемита играют роль центров люминесценции, а точечные дефекты  $\text{SiO}_2$  становятся посредниками в процессах переноса энергии. При добавлении небольшой доли ионов Mn дефекты стабилизируются и начинают излучать свет через триплет-синглетные переходы несмотря на то, что проводился термический отжиг при 900 °C. При увеличении концентрации Mn спектры образцов возвращаются к исходным полосам ФЛ  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и кремниевых квантовых точек с некоторым синим смещением, указывающим на вызванное Mn изменение размера и свойств наночастиц.

- [1] C. Wang, J. Wang, J. Jiang, S. Xin, G. Zhu, Redesign and manually control the commercial plasma green  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  phosphor with high quantum efficiency for white light emitting diodes, *J. Alloys Compd.* 814 (2020) 152340.
- [2] A. Zatsepin, E. Buntov, N. Gavrilov, H.-J. Fitting, Ion-beam synthesis and thermal behaviour of luminescent  $\text{Zn}^{2+}/\text{SiO}_4$  nanoparticles in silica glasses and films, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 253 (2016).
- [3] D.A. Zatsepin, A.F. Zatsepin, D.W. Boukhvalov, E.Z. Kurmaev, Z. V. Pchelkina, N. V. Gavrilov, Electronic structure and photoluminescence properties of Zn-ion implanted silica glass before and after thermal annealing, *J. Non. Cryst. Solids.* (2016).
- [4] V. Pankratov, R. Pärna, M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Nõmmiste, S. Omelkov, S. Vielhauer, K. Chernenko, L. Reisberg, P. Turunen, A. Kivimäki, E. Kukk, M. Valden, M. Huttula, Progress in development of a new luminescence setup at the FinEstBeAMS beamline of the MAX IV laboratory, *Radiat. Meas.* 121 (2019) 91–98.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ (Hf,Zr)-Mo-Si-B, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ  
МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МИШЕНЕЙ В РЕЖИМЕ  
HIPIMS**

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF (Hf,Zr)-Mo-Si-B COATINGS DEPOSITED BY  
MAGNETRON SPUTTERING OF HETEROPHASE TARGETS IN HIPIMS MODE**

Ф.В. Кирюханцев-Корнеев<sup>1</sup>, А.Д. Сытченко<sup>1</sup>, Р. Feng<sup>2</sup>, Х. Ren<sup>3</sup>,

А.Ю. Потанин<sup>1</sup>, Е.А. Левашов<sup>1</sup>

Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev<sup>1</sup>, A.D. Sytchenko<sup>1</sup>, P. Feng<sup>2</sup>, X. Ren<sup>3</sup>,

A.Yu. Potanin<sup>1</sup>, E.A. Levashov<sup>1</sup>

1-Университет науки и технологий МИСИС, Ленинский пр-т., д. 4, стр. 1, 119049,

Москва, Россия, e-mail: [kiruhancev-korneev@yandex.ru](mailto:kiruhancev-korneev@yandex.ru)

2- China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China,

3- Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China

The (Hf,Zr)-Mo-Si-B coatings were deposited by high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) at different frequency and energy characteristics. Heterophase ceramics obtained by self-propagating high-temperature synthesis and hot pressing were used as the cathode materials. Structural studies of as-deposited coatings were carried out, mechanical, tribological properties, as well as oxidation resistance in temperature range of 1000-1700 °C were determined.

Дисилициды молибдена, циркония и гафния являются перспективными материалами для изготовления высокотемпературных покрытий [1]. Их высокая стойкость к окислению обусловлена образованием пассивного поверхностного слоя SiO<sub>2</sub> при воздействии высоких температур [2]. Оксид кремния обладает высокой вязкостью и способствует залечиванию трещин и других дефектов, которое происходит за счет межзеренной и поверхностной диффузии в точках контакта в области трещины. Введение в состав покрытий бора способствует снижению вязкости поверхностного слоя SiO<sub>2</sub> и повышает жаростойкость покрытий [3]. При исследовании покрытий на основе дисилицида молибдена, полученных методом магнетронного напыления на постоянном токе (DCMS-direct current magnetron sputtering), было показано, что многокомпонентные покрытия Mo-Zr-Si-B и Mo-Hf-Si-B превосходят Mo-Si-B по трещиностойкости, термической стабильности и жаростойкости за счёт измельчения структуры базового покрытия [4]. В свою очередь введение в состав покрытий ZrSi<sub>2</sub> силицида молибдена

MoSi<sub>2</sub>, подавляет трансформацию тетрагональной кристаллической решётки фазы ZrO<sub>2</sub> в моноклинную, вызывающую объемное расширение и приводящую к растрескиванию покрытия [5]. Для микрокристаллических покрытий ZrSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>, высокая жаростойкость объясняется: формированием термостойкой гетерогенной оксидной пленки; растворением ZrO<sub>2</sub> в боросиликатном слое с образованием ZrSiO<sub>4</sub>; образованием термостойких частиц на основе соединений Mo, препятствующих диффузии кислорода; высокой температурой плавления и низкой теплопроводностью оксидного слоя на основе ZrO<sub>2</sub>, защищающего внутренние слои [6].

Многообещающим является применение для нанесения жаростойких гетерофазных покрытий метода высокоомощного импульсного магнетронного распыления, известного также, как технология HIPIMS (high power impulse magnetron sputtering) [7-10]. Метод HIPIMS обеспечивает высокую плотность плазмы  $\sim 10^{14}$  ион/см<sup>3</sup>, тогда как для DCMS эта величина составляет  $10^{10}$  ион/см<sup>3</sup> [9]. В случае HIPIMS распыленные атомы интенсивно ионизируются во время прохождения через плазму, и поток состоит преимущественно из ионов, а не атомов, как в случае DCMS. Увеличение соотношения ион/атом в потоке приводит к значительному повышению плотности, прочностных свойств, износо- и жаростойкости, а также росту адгезионной прочности осаждаемых покрытий за счет образования псевдодиффузионных слоев и эффектов ионной имплантации на этапе предварительного травления поверхности подложки [10].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и свойств жаростойких наноструктурных покрытий (Hf,Zr)-Mo-Si-B, полученных методом HIPIMS с использованием гетерофазных катодов-мишеней.

Для магнетронного распыления были изготовлены функционально-градиентные мишени (ZrSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>)/Cr, (HfSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>)/Cr, (MoSi<sub>2</sub>-MoB-ZrB<sub>2</sub>)/Mo, (MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub>)/Mo. Из элементных порошков готовились высокоэкзотермические смеси для последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в реакторе марки СВС-3. Измельченные продукты горения подвергались горячему прессованию (1250°C, 35 МПа) на установке DSP515 SA (Dr.Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия). Для получения нижних слоёв мишеней использовались порошки Cr и Mo.

Покрытия наносились в режиме HIPIMS на установке типа УВН-2М, оснащённой магнетронами и ионным источником для очистки подложек, с использованием блока питания Trumpf TruPlasma 4200. Частота варьировалась в диапазоне от 100 до 1000 Гц, пиковый ток при средней мощности 1 кВт составлял от 70 до 100 А. Распыление

проводилось в аргоне при давлении 0.1-0.5 Па. В качестве подложек использовались пластины из оксида алюминия ВК-100-1 и кремния КЭФ-4.5 (100).

Состав и структуру покрытий исследовали с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР), рентгенофазового анализа (РФА). Механические свойства покрытий определялись на приборе Nanohardness Tester CSM Instr. методом наноиндентирования. Поверхность покрытий исследовалась на оптическом профилометре WYKO-NT1100 Veeco. С целью определения жаростойкости покрытий были проведены отжиги на воздухе в муфельных печах SNOL-7.2/1200 (при температуре 1000 °С, выдержки от 10 до 240 мин, изотермический режим) и ТК 15.1800.ДМ.1Ф (1300-1700°С, 10 мин, неизотермический режим), и последующие исследования с помощью РЭМ, ЭДС, ОЭСТР, РФА.

Результаты исследований показали, что изготовленные функционально-градиентные мишени имели фазовый состав, близкий к расчётному, характеризовались плотностью не менее 95%, твёрдостью >10 ГПа и успешно работали при реализации высокоэнергетического режима HIPIMS, выдерживая условия термоциклирования с изменением мощности 0→70→0 кВт. На поверхности рабочего слоя в результате длительной эксплуатации выявлялась сетка микротрещин, однако целостность мишени не нарушалась. Данные РЭМ-ЭДС на рис. 1 показывают зону мишени вблизи границы (ZrSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>)-Cr.

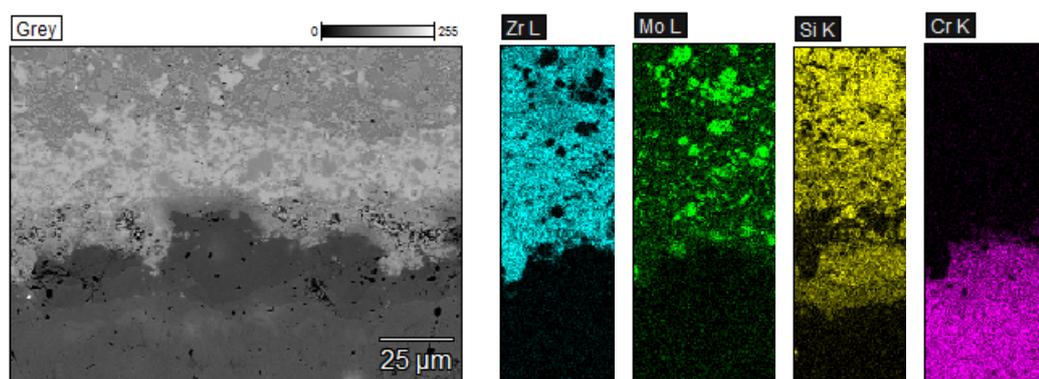


Рисунок 1. РЭМ-изображение и ЭДС-карты поперечного шлифа функционально-градиентной мишени (ZrSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>)/Cr

Все полученные покрытия обладали плотной малодефектной структурой с равномерным распределением элементов по толщине (рис. 2) и низким уровнем примесей (C+O). РЭМ показала, что на изображениях поперечных изломов покрытий,

столбчатых зерен, типичных для однофазных ионно-плазменных покрытий не наблюдается. Покрытия в большинстве случаев были рентгеноаморфными. Твёрдость составляла свыше 20 ГПа, причём установлена чёткая корреляция между энергетическими параметрами HIPIMS, внутренними сжимающими напряжениями и механическими характеристиками покрытий.

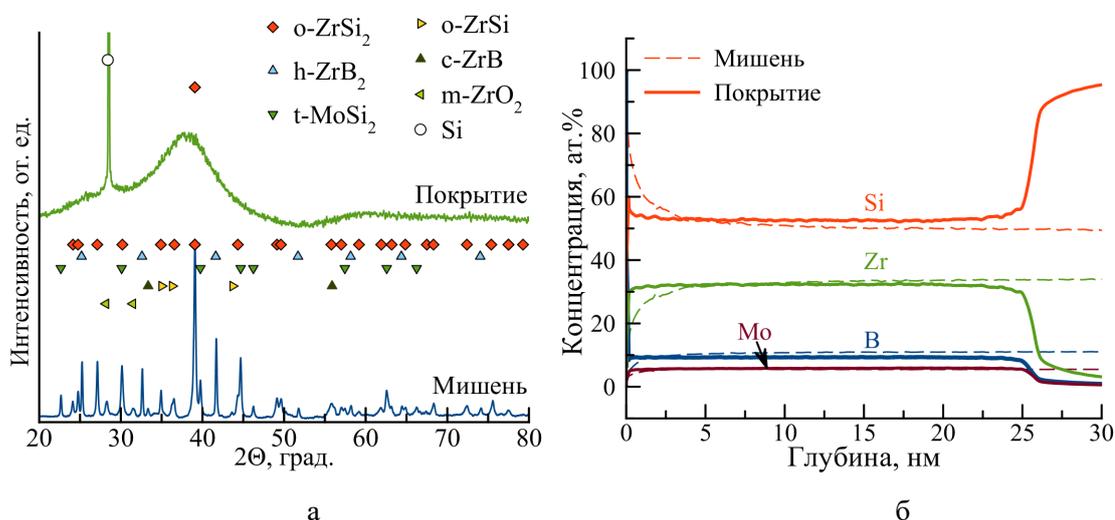


Рисунок 2. Результаты исследования методами РФА (а) и ОЭСТР (б) мишени ( $ZrSi_2$ - $ZrB_2$ - $MoSi_2$ )/Cr и покрытий Zr-Mo-Si-B, полученных с её использованием

Покрытия обладали высокой стойкостью к окислению при температурах 1000–1500 °С, что было связано с образованием защитных поверхностных слоёв на основе боросиликатного стекла с дисперсными включениями металлсодержащих оксидных фаз, препятствующих проникновению кислорода вглубь покрытий при высокотемпературном нагреве на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-49-00141)

- [1] Y. C. J. Mudiyanse et al. Surf. Coat. Technol. 202 (2022) 1470.
- [2] H. Geßwein et al. J. Therm. Anal. Calorim. 91 (2008) 517.
- [3] J. H. Perepezko, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 71 (2018) 246.
- [4] P. V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Surf. Coat. Technol. (2022) 128141.
- [5] L. Wang et al. Surf. Coat. Technol. 347 (2018) 257.
- [6] I. P. Lifanov et al. J. Phys. Conf. Ser. 1713 (2020) 012025.
- [7] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev et al. Ceram. Int. 46 (2020) 1775.
- [8] H. Lin et al. Surf. Coat. Technol. 452 (2023) 129119.
- [9] U. Helmersson et al. Thin Solid Films 513 (2006) 1–24.
- [10] M. Lattmann et al. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 649.

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА,  
ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ ГЕЛИЯ, УСИЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОННЫМ  
ОБЛУЧЕНИЕМ**  
**ELECTRON IRRADIATION ENHANCED LUMINESCENCE OF HELIUM ION-  
IRRADIATED HEXAGONAL BORON NITRIDE**

Yu. Petrov<sup>1</sup>, O. Vyvenko<sup>1</sup>, O. Gogina<sup>1</sup>, K. Bolotin<sup>2</sup>, S. Kovalchuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of physics, Saint-Petersburg state university, Universitetskaya nab. 7/9, Saint-Petersburg, Russia,  
e-mail: y.petrov@spbu.ru;*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany*

Hexagonal boron nitride (h-BN) is a wide bandgap semiconductor, and point defects in this material are considered as promising candidates for single photon emitters [1]. The luminescence spectrum of h-BN consists of several emission bands, and the most investigated bands are: 650 nm (1.9 eV), 320 nm (3.9 eV) and 215 nm (5.8 eV). The energy of the last one is close to the band gap of h-BN, so this band is usually attributed to indirect exciton [2]. The origin of two other luminescence bands is still under discussion, and they are usually attributed to diverse point defects such as vacancies or antisite defects for 1.9 eV [3] and carbon and oxygen impurities for 3.9 eV [1, 4]. Fabrication of abovementioned single photon emitters requires some method of control of the concentration of point defects in hexagonal boron nitride. Several methods of such control are considered, and one of the most promising is irradiation with a focused ion beam. Though several attempts to use ion irradiation for the fabrication of single photon emitters were made [5, 6], the process of defect formation in this case is not well understood yet. In our previous work we have showed that irradiation with a focused helium ion beam at certain ion fluence might lead to increase of the intensity of 1.9 eV emission band [7]. In this work we present new results of the investigation of the evolution of cathodoluminescence of helium ion irradiated h-BN under subsequent prolonged electron irradiation.

Thin crystals of hexagonal boron nitride were prepared from high quality single crystal by means of exfoliation and transfer onto a substrate. Silicon nitride film on silicon was used as the substrate. The thickness of the sample was measured by means of atomic force microscopy. Helium ion microscope Zeiss Orion Plus was used for helium ion irradiation. The samples were locally irradiated with 30 keV He ions at an ion fluence ranging from  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  to  $3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Cathodoluminescence (CL) investigations were performed with SEM Zeiss Supra equipped with Gatan MonoCL 3 system at an electron beam energy and current of 5 keV and of 3 nA respectively.

CL spectrum of pristine hexagonal boron nitride (figure 1) consisted of three bands: an intense peak at 215 nm, a band at 640 nm and broad and a weak band with a maximum at 320 nm.

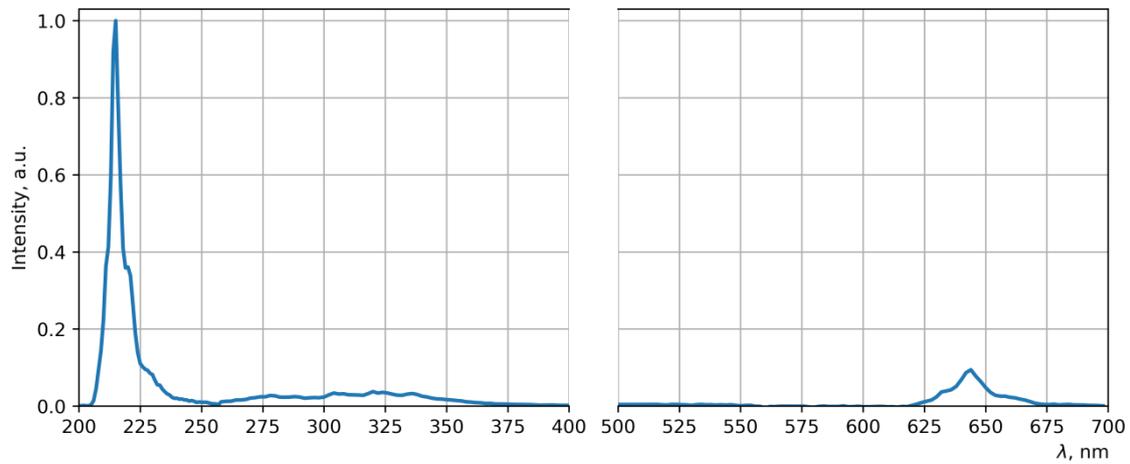


Figure 1. CL spectrum of 190-nm-thick h-BN on silicon nitride.

CL maps acquired at three mentioned spectral band wavelengths in the initial sample are depicted in figure 2 a-c. Then, the series of raster scans of rectangular areas (3x25 mkm) on the sample surface were performed with focused helium ion beam. Ion irradiation resulted in a decrease of the intensity of all CL bands as it can be clearly recognized from CL maps in figure 2 d-f, where the irradiated areas are seen as dark stripes.

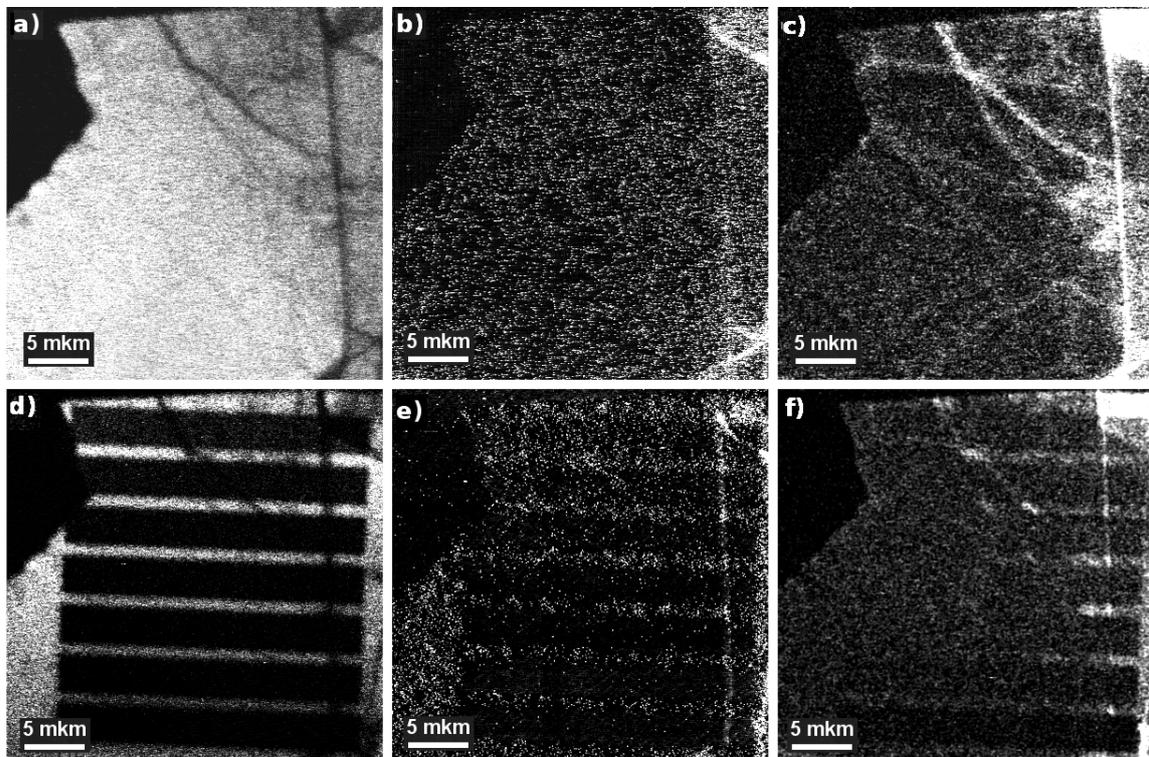


Figure 2. Monochromatic CL maps of pristine (a-c) and ion-irradiated (d-f) samples, acquired at different wavelengths: a), d) - 215 nm, b), e) - 320 nm, c), f) - 650 nm. The ion fluence starts from  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  for the top stripe doubling then each previous strip value up to  $3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  for the lowermost stripe.

Therefore, we can conclude that ion-induced defects in h-BN act as non-radiative recombination centers. However, as it was previously observed [8], the CL measurements themselves might have a significant effect on the intensity of 640 nm band, so the dependence of this intensity on electron beam excitation time was measured for each ion-irradiated rectangle. It was found that the intensity of this CL band had a non-monotonic character upon the duration of the continuous electron beam irradiation: the intensity of the CL band first increased quickly and then decreased slowly. The intensity of the same CL band for pristine h-BN remained almost constant during electron irradiation.

The dependences of CL intensity on time of electron irradiation for all ion-irradiated rectangles were approximated with a sum of two exponential functions, one for rapid growth and another one for slow decay. It was found that the time constants are roughly proportional to helium ion fluence, which the rectangle was irradiated with. This dependence can be explained if the ion-induced defects turn into the luminescence centers of this CL band under electron beam irradiation. The process of the formation of new centers, responsible for 1.9 eV CL, can be easily explained if such centers are antisite complexes  $V_N N_B$  [5] that can be formed from boron vacancy, which in turn was formed by ion irradiation.

Thus, helium ion irradiation of hexagonal boron nitride can be used not only for quenching of its luminescence by means of generation of defects, as has been shown in [5], but also for the preparation of non-equilibrium state with a high concentration of defects, which can be converted into new luminescence centers by means of electron beam treatment.

Experimental results were obtained using the equipment of Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology of Research Park of SPbSU. The authors are thankful to K. Watanabe and T. Taniguchi for provided crystal of h-BN. The research was supported by Russian Science Foundation (project 23-22-00067, <https://rscf.ru/en/project/23-22-00067/>)

1. R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L.H.G. Tizei, and A. Zobelli, *Nano Letters* 16, (2016), 4317–4321
2. G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil. *Nature Photonics*, 10, (2016), 262
3. S. Castelletto, F.A. Inam, S. Sato, A. Boretti. *Beilstein J. Nanotechnol.* 11, (2020), 740–769
4. A. Vokhmintsev, I. Weinstein, D. Zamyatin. *Journal of Luminescence*, 208, (2019), 363–370
5. G. Grosso, H. Moon, B. Lienhard, S. Ali, D.K. Efetov, M.M. Furchi, P. Jarillo-Herrero, M.J. Ford, I. Aharonovich, D. Englund. *Nature Communications*, 8, (2017), 705
6. N. Chejanovsky, M. Rezai, F. Paolucci, *Nano Letters* 16, (2016), 7037–7045
7. Yu.V. Petrov, O.A. Gogina, O.F. Vyvenko, S. Kovalchuk, K. Bolotin, K. Watanabe, T. Taniguchi. *Technical Physics*, 92(8), (2022), 984-989
8. Yu.V. Petrov, O.A. Gogina, O.F. Vyvenko, S. Kovalchuk, K. Bolotin, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* (in press)

## **ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ КАРБИДА КРЕМНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЛУЧЕНИЯ**

### **DEPENDENCE OF THE SILICON CARBIDE RADIATION RESISTANCE ON THE IRRADIATION TEMPERATURE**

А.А.Лебедев<sup>1)</sup>, В.В.Козловский<sup>2)</sup>, М.Е.Левинштейн<sup>1)</sup>, К.С.Давыдовская<sup>1)</sup>, Р.А.Кузьмин<sup>1)</sup>

A.A.Lebedev<sup>1)</sup>, V.V.Kozlovski<sup>2)</sup>, M.E.Levinshtein<sup>1)</sup>, K.S.Davydovskaya<sup>1)</sup>, R.A.Kuzmin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2)</sup> *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251,  
Санкт-Петербург, Россия*

The effect of high-temperature electron and proton irradiation on the characteristics of SiC based devices has been studied. It is shown that the radiation resistance of SiC Schottky diodes under high-temperature irradiation significantly exceeds the resistance of diodes at room temperature irradiation. It has been shown that this effect occurs due to the annealing of compensating radiation defects during high temperature irradiation.

Первые исследования радиационных дефектов (РД) в карбиде кремния, проведенные в 1950–1960-х годах, подтвердили высокую радиационную стойкость этого материала [1]. Следует отметить, что исследуемые в те годы кристаллы были сильно легированы и имели высокую плотность структурных дефектов. Однако по мере получения все более совершенных и чистых образцов SiC их измеренная радиационная стойкость постепенно снижалась. Появились исследования, в которых указывалось, что SiC не только не превосходит кремний по радиационной стойкости, но даже уступает ему по ряду параметров [2-4]. Хорошо известно, что уменьшение радиационной стойкости с улучшением качества материала характерно практически для всех полупроводниковых материалов, поскольку различные структурные дефекты и неконтролируемые примеси служат стоками для РД, и таким образом снижают скорость деградации параметров материала.

Тем не менее, сопоставимость скоростей удаления носителей в Si и карбиде кремния под влиянием облучения выглядит удивительной, так ширина запрещенной зоны 4H-SiC (3.2 эВ) почти в три раза больше запрещенной зоны кремния. В работе [5] нами было высказано предположение, что это может быть связано с различными температурами отжига первичных РД в Si и SiC. При 300 К в кремнии происходит

заметный отжиг первичных РД, а в карбиде кремния при этой температуре процесс отжига практически отсутствует. Для проверки этого предположения было необходимо исследовать зависимость радиационной стойкости SiC от температуры облучения. Проведение такого исследования и было целью настоящей работы.

Для исследования были использованы промышленные 4H-SiC интегральные диоды Шоттки (JBS - Junction Barrier Schottky) с базой n-типа проводимости с блокирующим напряжением 600, 1200 и 1700 В производства компании Cree. Концентрация нескомпенсированной донорной примеси ( $N_d - N_a$ ) в исходных приборах до облучения составляла  $\sim 6.5 \times 10^{15}$ ,  $\sim 4.5 \times 10^{15}$  и  $\sim 3.5 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, соответственно. Облучение проводилось электронами с энергией 0.9 МэВ и протонами с энергией 15 МэВ. Максимальные дозы облучения составляли  $7 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> для электронов и  $1 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup> для протонов.

В таблице 1 представлены ранее полученные данные для скорости удаления носителей  $V_d$  в SiC в случае облучения при комнатной температуре.

Таблица 1 Скорости удаления носителей в приборах на основе SiC и Si.

Тип устройства	SiC ДШ 600 В	SiC ДШ 1200 В	SiC JBS 1700 В	Si
$N_d - N_a$ в базе, см <sup>-3</sup>	$6.5 \times 10^{15}$	$4.5 \times 10^{15}$	$3.5 \times 10^{15}$	$\sim 10^{15}$
$V_d$ (0,9 МэВ электроны), см <sup>-1</sup>	0.095	0.073	0.15	0.23 [6]
$V_d$ (15 МэВ протоны), см <sup>-1</sup>	63	50	54	110 [7]

Как видно из таблицы, действительно скорость удаления носителей в карбиде кремния всего в два раза меньше чем в кремнии. Для подтверждения высказанной в работе [5] гипотезы было проведено облучение 4H-SiC JBS структур электронами и протонами при температурах до 500 °С. Было обнаружено значительное уменьшение скорости удаления носителей с увеличением температуры облучения (Рис 1).

При исследовании вольтамперных характеристик было обнаружено, что при повышении температуры облучения от 23 до 500 °С сопротивление базы (при дозе облучения  $1,3 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>) уменьшается на 6 порядков (Рис 2). Аналогичные результаты были получены и при облучении протонами при повышенных температурах (Рис 3 и 4)

С использованием метода *DLTS* были проведены исследования параметров глубоких радиационных центров образующихся после облучения SiC. Было обнаружено, что *DLTS* спектры образцов после холодного и горячего облучения

заметно отличаются (Рис 5). Очевидно, что при повышенных температурах облучения происходит значительный отжиг компенсирующих дефектов, что наблюдалось ранее и по C-V и I-V характеристикам. Как видно из рисунка 5, амплитуды сигнала от наиболее глубоких центров, перезаряжающихся при температурах  $> 300$  К практически не изменились. Как было показано ранее, наиболее известные радиационные дефекты в 4H-SiC ( $Z1/2$ ,  $E5$ ,  $E6/7$ ) отжигаются при температурах  $\sim 1000$  °C [8].

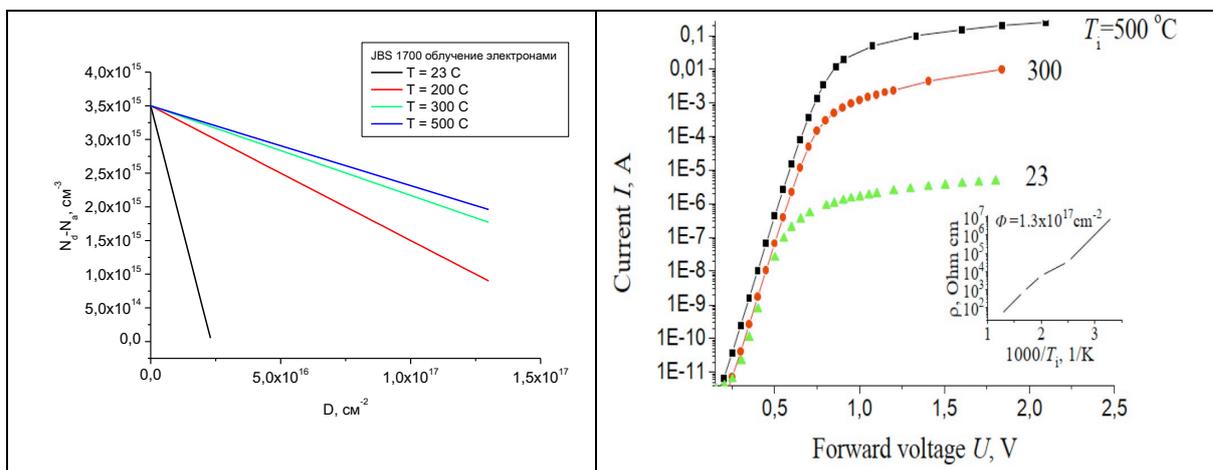


Рисунок 1 Зависимости концентрации ( $N_d - N_a$ ) в 1700 В JBS-структурах от дозы облучения электронами при разных температурах.  $V_{d(23^{\circ}\text{C})} = 0.15 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_{d(200^{\circ}\text{C})} = 0.02 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_{d(300^{\circ}\text{C})} = 0.0133 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_{d(500^{\circ}\text{C})} = 0.01185 \text{ см}^{-1}$ .

Рисунок 2 Прямые вольт-амперные характеристики диодов после облучения электронами при трех различных температурах  $T_i$ . Доза  $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Вставка: зависимость удельного сопротивления базы  $\rho$  от обратной температуры  $1/T_i$  после облучения дозой  $D = 1.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

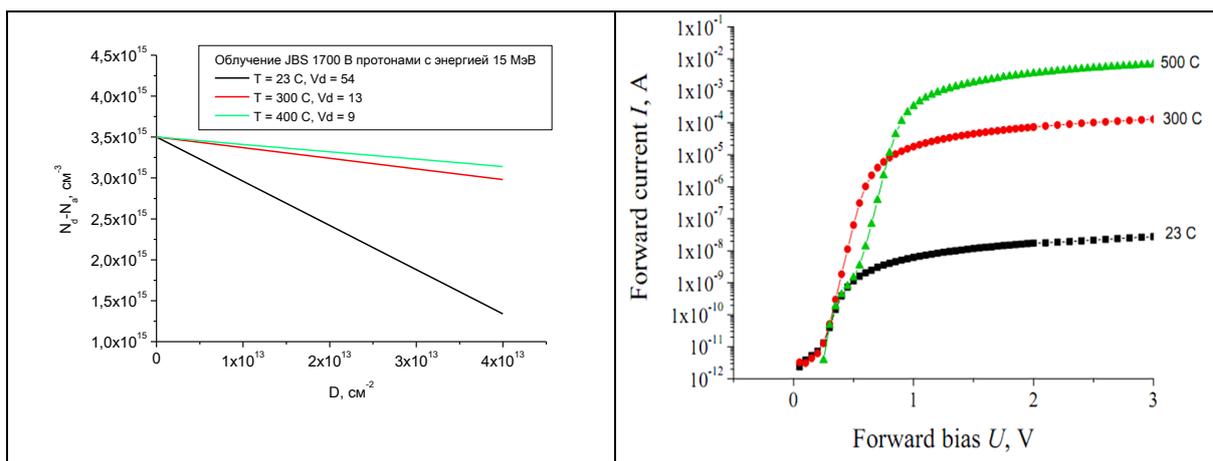


Рисунок 3 Зависимости концентрации некомпенсированных носителей заряда ( $N_d - N_a$ ) в 1700 В JBS-структурах от дозы облучения протонами при разных температурах.  $V_{d(23^{\circ}\text{C})} = 54 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_{d(300^{\circ}\text{C})} = 13 \text{ см}^{-1}$ ,  $V_{d(400^{\circ}\text{C})} = 9 \text{ см}^{-1}$ .

Рис. 4. Прямые вольтамперные характеристики диодов после облучения протонами с энергией 15 МэВ при трех различных температурах облучения  $T_i$ . Доза  $D=1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

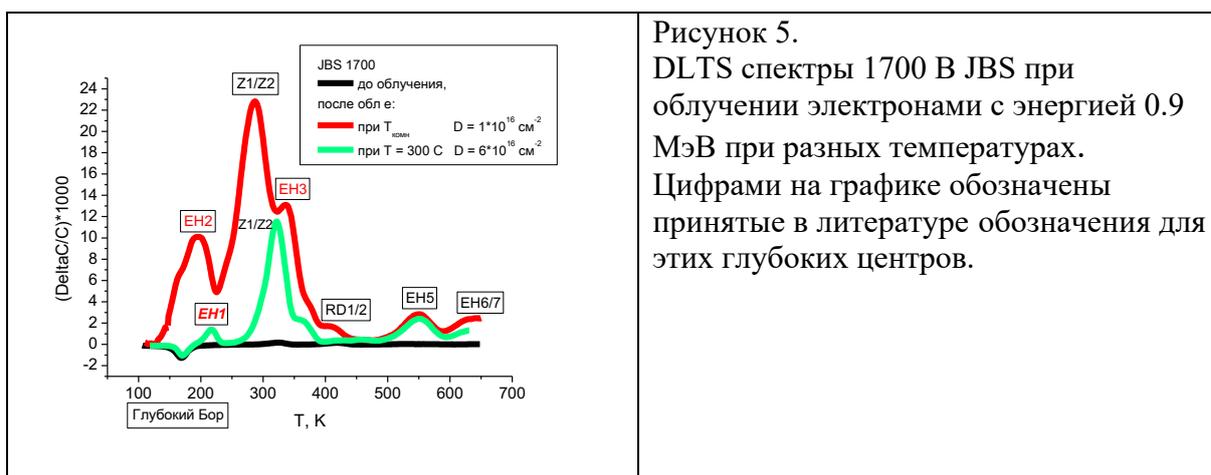


Рисунок 5.  
DLTS спектры 1700 В JBS при облучении электронами с энергией 0.9 МэВ при разных температурах. Цифрами на графике обозначены принятые в литературе обозначения для этих глубоких центров.

Заключение. Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Увеличение температуры облучения приводит к росту радиационной стойкости карбида кремния. Это важно для SiC, так как это материал рассматривается, прежде всего, как материал для создания приборов высокотемпературной электроники.
2. Уменьшение скорости удаления носителей в SiC при повышенных температурах облучения обусловлено отжигом образующихся РД при температурах 300-450 К.

Настоящая работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-12-00003.

This study was supported by the Russian Science Foundation, project no 22-12-00003.

Список литературы.

- [1] W. J. Choyke, Inst. Phys.: Conf. Ser. 31, 58 (1977).
- [2] A. Hallen, A. Henry, P. Pelligrino, B. G. Swensson, D. Aberg, Material Science and Eng, B61-62 (1999) 378-381.
- [3] G. Casse. Methods Phys. Res. A 598, 54(2009).
- [4] J. Metcalfe, Silicon Detectors for the sLHC, Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.) 215, (2011) 151
- [5] А.А.Лебедев, В.В.Козловский. ФТП т 48 в 10, (2014) стр 1329-1331.
- [6] Kozlovski, V.V.; Strokan, N.B.; Ivanov, A.M.; Lebedev, A.A.; Emtsev, V.V.; Oganesyanyan, G.A.; Poloskin, D.S.. Phys. B 2009, 404, 4752–4754.
- [7] Kalinina, E.V.; Lebedev, A.A.; Bogdanova, E.V.; Lebedev, A.A.; Berenquier, B.; Ottaviani, L.; Violina, G.N.; Skuratov, V.A.. Semiconductors 2015, 4, 540–546.
- [8] Radiation Effects in Silicon Carbide/ A.A. Lebedev// Material Research Forum LLC, Millersville, PA 17551, USA, Volume 6 (2017) ISSN 2471-8890; ISBN 978-1-945291-11-1

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СПЛАВАХ  
ВОЛЬФРАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ  
SIMULATION OF RADIATION DRIVEN PROCESSES IN TUNGSTEN ALLOYS USING  
ION IRRADIATION

А.А. Никитин<sup>1,2</sup>, С.В. Рогожкин<sup>1,2</sup>, Н.П.Бобырь<sup>1</sup>, П.А. Федин<sup>1</sup>, О.В. Огородникова<sup>2</sup>,  
A.A. Nikitin<sup>1,2</sup>, S.V. Rogozhkin<sup>1,2</sup>, N.P. Bobyr<sup>1</sup>, P.A. Fedin<sup>1</sup>, O.V. Ogorodnikova<sup>2</sup>

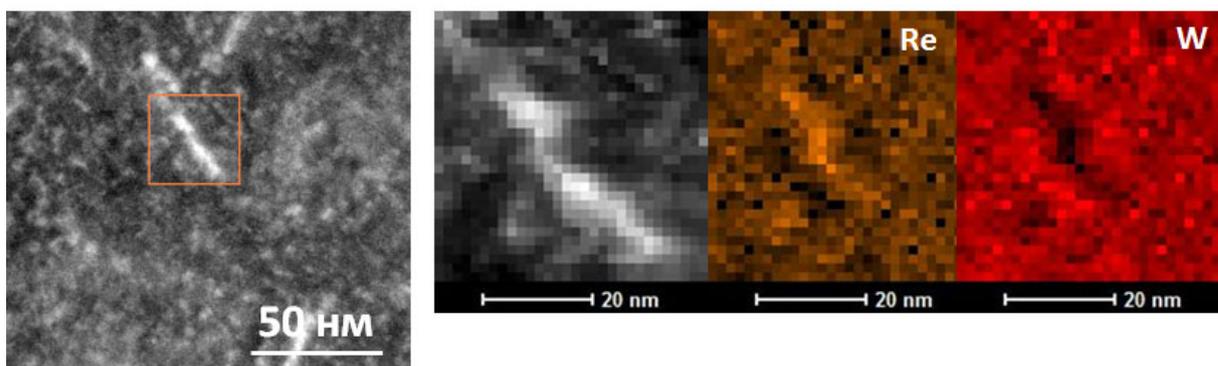
<sup>1</sup>*Национальный Исследовательский Центр "Курчатовский Институт", пл. Академика  
Курчатова, д. 1, Москва, Россия, [nikitin@itep.ru](mailto:nikitin@itep.ru)*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Каширское ш., 31,  
Москва, Россия*

In this work, a comprehensive study of a W-6Re and W-10Cr alloys after accelerated irradiation with ions to a damage dose of 10 displacements per atom at temperatures of 300 and 500 °C was carried out. A detailed chemical analysis of radiation induced defects acquired by means of transmission electron microscopy and atom probe tomography. It is shown that, as a result of irradiation, nanosclae clusters enriched in rhenium and chromium are formed. In addition, a high density (of the order of  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) of clusters of point defects was found in the area of material damage.

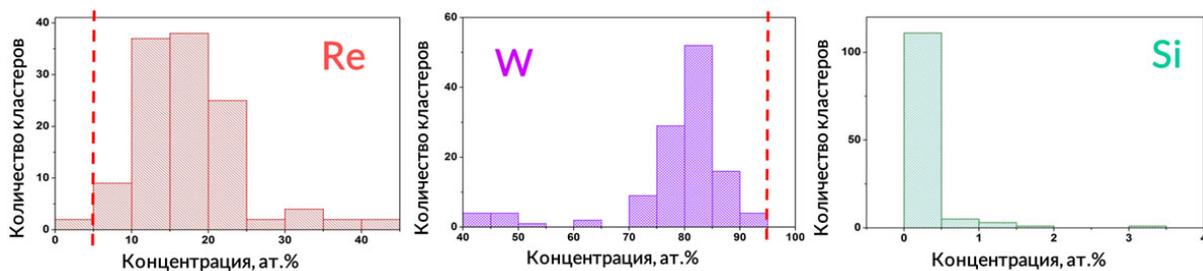
Вольфрам и его сплавы являются основными кандидатными материалами для частей термоядерного реактора, обращённых к плазме. Данный выбор обусловлен высокой температурой плавления, теплопроводностью и коррозионной стойкостью материала, а также стойкостью к распылению при взаимодействии с плазмой. На данный момент планируется использование вольфрама в конструкциях активной зоны термоядерных реакторов ITER (крупнейший строящийся исследовательский реактор) и DEMO (первый энергетический демонстрационный реактор) [1-3]. В условиях работы реактора вольфрам и его сплавы должны выдерживать огромные механические нагрузки, одновременно подвергаясь интенсивному воздействию радиационных потоков [6], при этом температура эксплуатации конструкций будет лежать в пределах 200-1000 °C. Интересной и востребованной задачей является исследование радиационной стойкости сплавов на основе вольфрама и развитие моделей радиационной деградации материалов и связи наблюдаемых радиационно-индуцированных изменений в микроструктуре с механическими свойствами. При этом радиационные эффекты в исследуемых сплавах создавались путем облучения на ионном ускорителе. Эта методика получила довольно сильное развитие в последнее время благодаря тому, что исследуемый материал облучается до высоких повреждающих доз, порядка десятков смещений на атом, за сравнительно короткое время. При этом отсутствует наведенная активность, что дает возможность для исследования образцов непосредственно сразу после облучения. Облучение

производилось в ускорительном центре НИЦ "Курчатовский институт" на тяжелоионном ускорителе ТИПр [4, 5]. Линейный ускоритель тяжелых ионов ТИПр разработан для ускорения тяжелых ионов до энергий 101 кэВ/нуклон с отношением массы к заряду до 80 [6]. Облучение производилось импульсным пучком с длительностью импульса 450 мкс при частоте повторения до 1 импульса в 2 секунды. Облучение образцов сплавов W-6Re, W-10Cr осуществлялось ионами железа и кобальта с энергиями 5.6 и 5.9 МэВ соответственно. Интегральный флюенс ионов на образце составил  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Моделирование пробега ионов и потерь энергии производилось в программе SRIM 2008. Пересчет тока ионов в единицы смещений на атом осуществлялся согласно рекомендациям, указанным в работе [7]. В качестве пороговой энергии смещения атома вольфрама из кристаллической решетки бралась величина 90 эВ. Результаты анализа микроструктуры облученных сплавов показали, что основная масса дефектов залегает до глубины 1.5 мкм. Дополнительно были проанализированы профили имплантации для ионов кобальта и никеля. Детальный анализ микроструктуры проводился в зоне близкой к 700 нм. При исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии образцы были ориентированы по направлениям типа <100> и <111>. В сплаве W-6Re в области облучения обнаружены два типа дефектов, вытянутые сегрегации и кластеры точечных дефектов с контрастом в виде «черных точек» (рис. 1).



**Рис. 1.** Изображение микроструктуры сплава W-6Re и элементная карта сегрегации рения в облученном сплаве, полученная методами просвечивающей электронной микроскопии

Анализ концентраций химических элементов в обнаруженных кластерах методами атомно-зондовой томографии показал, что кластеры обогащены рением в среднем на 18 ат.‰ (рис. 2). На аналогичную величину наблюдается обеднение кластеров по вольфраму. В некоторых кластерах обнаружено содержание атомов кремния в 3-5 раз превышающее содержание в твердом растворе.



**Рис. 2.** Химический состав кластеров рения в облученном сплаве W-6Re

В сплаве W-10Cr в области облучения обнаружена высокая объемная плотность аналогичных типов дефектов, представляющих собой «черные точки», либо дислокационные петли очень малого размера (3-5 нм). Методами атомно-зондовой томографии идентифицированы наноразмерные кластеры обогащенные атомами хрома. Средний диаметр определенных таким образом областей составил  $(1,8 \pm 0,2)$  нм. Распределение предвыделений по размеру представлено на рисунке 2. Содержание хрома в них составляет порядка 78 ат.%, а вольфрама порядка 22 ат.%. Объемная плотность кластеров составила  $5.6 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ . Таким образом, в сплавах вольфрама под облучением наблюдается распад твердого раствора с выделением наноразмерных сегрегаций и структурных дефектов. Обнаруженные радиационно-индуцированные дефекты в значительной степени оказывают влияние на механические свойства сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1352).

1. Rieth M., Dudarev S.L., Gonzalez de Vicente S.M., Aktaa J., J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 432, № 1. P. 482–500.
2. Qi Y. Wang B., Li S., Ren X., Zhou J., Li Y., Mo J., Mater. Lett. 2019. Vol. 242. P. 115–118.
3. Sukuba I., Kaiser A., Huber S.E., Urban J., Probst M., Eur. Phys. J. D. 2016. Vol. 70, № 1. P. 11.
4. Рогожкин С.В., Никитин А.А., Хомич А.А., Ядерная физика и инжиниринг 2018. Т. 9, № 3. С. 245-258.
5. Kulevoy T., Aleev A., Ivanov S., Kozlov A., Kropachev G., Kuibeda R., Nikitin A., Rogozhkin S., Semennikov A., Sharkov B. and Zaluzhny A., Proceedings of International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators. 2009. V. AP/P5 07. P.1.
6. Kashinsky D., Kolomiets A., Kulevoy T., Kuybida R., V.Kuzmichov, Minaev S., Pershin V., Sharkov B., Vengrov R., Yaramishev S. , Proceedings of EPAC. 2000. P.854.
7. R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S.D. Dwaraknath, F.A. Garner, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 310 (2013) 75-80.

ПОЛУЧЕНИЕ ХИРАЛЬНОЙ МЕТАПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ НАКЛОННОГО  
НАПЫЛЕНИЯ  
PRODUCTION OF CHIRAL METASURFACE WITH ABLIQUE ANGLE DEPOSITION

О.С. Трушин<sup>1</sup>, И.С. Фаттахов<sup>1</sup>, А.А. Попов<sup>1</sup>, Л.А. Мазалецкий<sup>2,1</sup>, Р.А. Гайдукасов<sup>3</sup>, А.В.  
Мяконьких<sup>3</sup>  
O.S. Trushin<sup>1</sup>, I.S. Fattakhov<sup>1</sup>, A.A. Popov<sup>1</sup>, L.A. Mazaletsky<sup>2,1</sup>, R.A. Gaidukasov<sup>3</sup>, A.V.  
Miakonkikh<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, ул.  
Университетская, д.21, Ярославль, Россия, otrushin@gmail.com

<sup>2</sup> Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, д.14,  
Ярославль, Россия

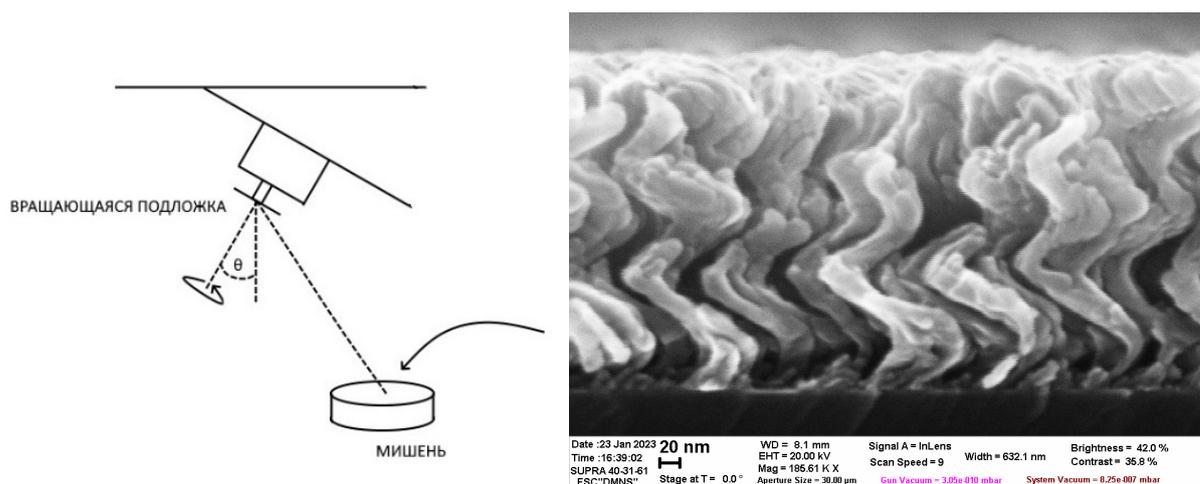
<sup>3</sup> Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский проспект,  
д.36к1, Москва, Россия

Thin Co films on inclined Si(001) substrates were obtained by electron-beam evaporation. Slow rotation (0.6 rpm) of the substrate around the axis normal to its surface leads to the growth of arrays of nanospirals. As obtained thin film shows pronounced chiral properties.

Перспективным методом формирования пленок с особыми свойствами является их наноструктурирование в процессе роста. Формирование однородных и хорошо упорядоченных массивов наноструктур на поверхности позволяет существенно изменять электрофизические, магнитные и оптические свойства пленок. Одним из известных технологических приемов, позволяющих обеспечить рост наноструктур, является напыление под углом. Данный метод получения пленок привлек к себе в последние годы значительный интерес и ему посвящены множество работ. Известно, что этим методом можно получать наноструктуры разной формы и размера, от наклонных нанопроволок и наноспиралей до вертикальных наноколонн[1,2]. Установлено, что причиной наноструктурирования пленок в условиях наклонного напыления является эффект затенения, состоящий в том, что кристаллиты, получившие случайное преимущество в росте на начальных этапах, подавляют в дальнейшем рост соседей, перехватывая поток падающих на поверхность атомов и, тем самым, формируя поры. Целью настоящей работы было нахождение оптимальных условий наноструктурирования пленок Co на кремниевой подложке в условиях наклонного

напыления и формирование массивов наноспиралей для получения хиральных метаповерхностей.

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. Упрощенная схема эксперимента представлена на рис.1. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок кобальта на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения Оратория-9. Условия напыления были следующие: базовый вакуум  $4 \cdot 10^{-6}$  Тор; напряжение электронного луча 8 кВ; ток 0,5 А. Пленки кобальта напыляли на подложку прямоугольной формы размером 20\*15 мм, изготовленной из стандартной пластины Si(001) со слоем термического окисла толщиной 300 нм. Подложка крепилась на держатель под наклоном к потоку напыляемого материала. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. Скорость роста пленок в зависимости от угла наклона подложки составляла от 0.9 до 1.5 нм/с



**Рисунок 1.** Схема эксперимента для напыления под углом и изображение скола полученной пленки при скорости вращения 0.6 rpm.

Как видно из анализа рис.1 при включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей (геликонов). При изменении скорости вращения изменяется шаг спирали. При скорости 0.6 rpm шаг спирали составляет около 250 нм. Все эти наноспиралы закручены в одну и ту же сторону, что определяется направлением вращения образца. Такая морфология роста приводит к нарушению симметрии в плоскости пленки по отношению к зеркальным отражениям. Это свойство получило название хиральность. Исходя из общих соображений симметрии можно ожидать, что хиральность поверхности может проявиться в оптических явлениях

отражения, так как световая волна может обладать круговой поляризацией. В определенных условиях свет обладающий, например, правой циркулярной поляризацией будет по-разному взаимодействовать с наноспиральными закрученными направо и налево. Поэтому, разумно предположить, что этот эффект может проявиться при отражении циркулярно поляризованного света от хиральной поверхности. При этом можно ожидать, что величина шага наноспирали должна влиять на поляризационные свойства структуры. Для проверки этих предположений были проведены эллипсометрические исследования полученных образцов. Использован спектральный эллипсометр M-2000X (J.A. Woollam Co, USA). Для каждого образца были проведены комплексные измерения векторов Стокса в диапазоне длин волн 248-1000 нм при угле падения (и отражения) равном  $65^\circ$ . В результате были рассчитаны элементы матрицы Мюллера[3]. По этим данным проводился анализ поляризационных свойств полученных структур. Выше изложенные предположения вполне подтверждаются полученными экспериментальными данными.

На рис.2 представлена величина степени поляризации отраженного излучения для двух видов падающей циркулярно поляризованной волны (правой и левой) для образца, полученного при скорости вращения 0.6 rpm.

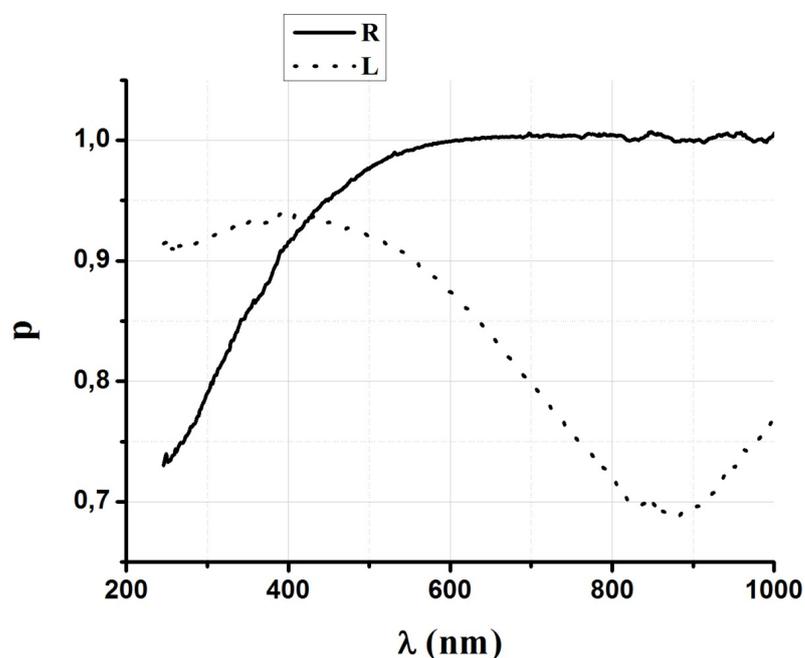


Рис. 2 Зависимость степени поляризации отраженной волны от длины волны используемого излучения для двух видов падающих циркулярно-поляризованных волн (правой-R и левой-L)

Как видно из анализа данного рисунка степень поляризации по-разному изменяется при изменении длины волны для правой и левой поляризации. Этот факт

можно понять, сравнив длину волны и размер шага наноспирали. Для данного образца, как видно из рис. (изображение РЭМ) шаг спирали составляет около 250 нм., что сравнимо с длиной волны используемого при измерениях излучения. Именно в области малых длин волн происходит существенная деполяризация (снижение степени поляризации на 30%) одного из видов циркулярной волны. Это может происходить за счет сдвига фазы при отражении или за счет поглощения света металлическими наноструктурами. Таким образом, варьируя шаг наноспирали можно управлять поляризационными свойствами получаемой пленки.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, установлено, что при больших углах наклона подложки (более  $70^\circ$ ) происходит наноструктурирование пленки кобальта. При включении вращения подложки вокруг перпендикулярной оси формируется массив наноспиралей. Варьируя скорость вращения подложки, можно получать наноспирали с разным шагом закручивания. Необходимо отметить, что все наноспирали закручены в одну и ту же сторону, что придает пленке свойства хиральности. Это, в частности, приводит к асимметрии оптических характеристик при отражении право- и лево- циркулярно-поляризованного света. Данная морфология может быть перспективной для применения в области наносенсорики и нанокатализа, а также для создания оптически активных поверхностей и в качестве среды высокоплотной магнитной записи информации.

[1] M.M. Hawkeye, M.T. Taschuk, M.J. Brett. Glancing Angle Deposition of Thin Films. London: John Wiley & Sons, Ltd, UK 2014.

[2] О. С. Трушин, А. А. Попов, А. Н. Пестова, Л. А. Мазалецкий, А. А. Акулов, А. А. Ломов. Изв. РАН. Сер. ФИЗИЧЕСКАЯ, **86** (2022) 650

[3] Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications. London: John Wiley & Sons, Ltd UK 2007.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ОБРАТИМОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ СЖИМАЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ ОСТАНОВКИ  
ИХ ОСАЖДЕНИЯ.**

**MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF REVERSIBLE RELAXATION OF  
COMPRESSIVE MECHANICAL STRESS IN POLYCRYSTALLINE METAL FILMS  
AFTER THE INTERRUPTION OF THEIR DEPOSITION**

А.С. Бабушкин<sup>1,2</sup>, А.Н. Куприянов<sup>2</sup>  
A.S. Babushkin<sup>1,2</sup>, A.N. Kupriyanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский проспект д.36 к.1, г. Москва, Россия,  
artemftian@yandex.ru*

<sup>2</sup>*ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, Россия*

The results of MD simulation of polycrystalline metal films deposition are presented. Using Cr and Cu as an example, the influence of the deposited particle energy, the deposition rate, as well as the film material and temperature on the change in stress upon interruption and resuming deposition is studied. The simulation results showed that the reversible relaxation of compressive stress in polycrystalline films upon interruption of deposition is associated with the lateral displacement of atoms trapped in grain boundaries from the surface during deposition. This process of redistribution of atoms in grain boundaries leads to their more compact arrangement and proceeds in the same way in all layers of the film, both after and during deposition. The higher the mobility of atoms on the surface due to the type of material, temperature or energy of the deposited particles and the higher the rate of deposition, the greater the change in stress when it stops. No escape of atoms from grain boundaries back to the film surface was observed when deposition was interrupted.

Большинство металлических пленок растут по механизму Вольмера-Вебера, в ходе которого выделяют три стадии формирования напряжений. На начальном этапе на подложке образуются отдельные островки, обладающие сжимающими напряжениями, которые связывают с Лапласовым давлением. На втором этапе, островки начинают соприкасаться и образовывать межзеренную границу, что приводит к уменьшению поверхностной энергии. В результате в пленке возникают растягивающие напряжения. На третьем этапе при низкой подвижности адатомов пленка продолжит накапливать растягивающие напряжения. Если же подвижность адатомов будет высокой, то растягивающие напряжения станут снижаться и постепенно произойдет переход к сжимающим напряжениям. Величина подвижности адатомов зависит как от материала, так и условий осаждения, например, температуры подложки и энергии осаждаемых атомов. При остановке осаждения часть этих сжимающих напряжений релаксирует, а если его возобновить, напряжения возвращаются к прежнему значению и развиваются

так, будто перерыва не было. Механизм возникновения сжимающих напряжений на этом этапе и их частичной релаксации при остановке осаждения до сих пор обсуждается.

Для того чтобы изучить, какие процессы приводят к формированию и релаксации напряжений в пленке, необходима возможность наблюдать поведение отдельных атомов в ходе её осаждения и после его остановки. К сожалению, возможности существующих экспериментальных методов исследования пленок *in-situ* весьма ограничены. Однако современные методы компьютерного моделирования, в частности метод молекулярной динамики, открывают все большие возможности для исследования процессов происходящих на атомарном уровне. Моделирование осуществляется путем решения уравнений движения для получения положений всех атомов в модели как функций времени. Силы, действующие на каждый атом, определяются потенциалом межатомного взаимодействия, заданным пользователем. Целью данной работы было провести исследование методом молекулярной динамики изменения напряжений при остановке и возобновлении осаждения поликристаллических пленок, выяснить, что именно обуславливает эффект обратимой релаксации сжимающих напряжений, изучить влияние энергии осаждаемых частиц, скорости осаждения, а также температуры и материала пленки.

Моделирование было проведено с использованием свободно распространяемого программного пакета для решения задач молекулярной динамики LAMMPS [1]. Визуализация данных осуществлялась с помощью открытого программного обеспечения для анализа моделей на основе частиц OVITO [2]. Для расчетов взаимодействия между атомами Cu использовалась модель погруженного атома [3], а между атомами Cr модифицированная модель погруженного атома [4]. Шаг моделирования был равен 1 фс. Для имитации поликристаллической пленки Cr, находящейся на начальном этапе роста, были сформированы полусферические островки с ориентацией (110) и радиусом 2 нм (рис.1.а), пространство между которыми было заполнено тонким слоем аморфной фазы (рис.1.б). Аналогично для Cu, но с ориентацией (111). Более подробно данный подход к моделированию осаждения поликристаллических пленок описан в работе [5]. Три из четырех кристаллитов были повернуты относительно оси симметрии полусферы на углы  $-45^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $90^\circ$  (рис.1.в), в результате чего при осаждении зерна не срастались в единый монокристалл, а формировалась разупорядоченная межзеренная граница. Нижний слой атомов в полусферах был зафиксирован. Пространство между зернами на высоте четырех

атомных слоев было заполнено атомами случайным образом. Плотность заполнения этих четырех слоев определяла значение исходных напряжений в пленке [5]. Нижний слой этой группы атомов также был зафиксирован, но только по оси Z, в результате чего после проведения процедуры минимизации свободной энергии они перестроились, сформировав начало межзеренной границы. На боковых гранях области моделирования были заданы периодические граничные условия. Перед проведением осаждения во всей модели задавалась температура равная 300 К и производилась процедура релаксации. При проведении осаждения, в трех атомных слоях над фиксированным слоем был задан термостат 300 К.

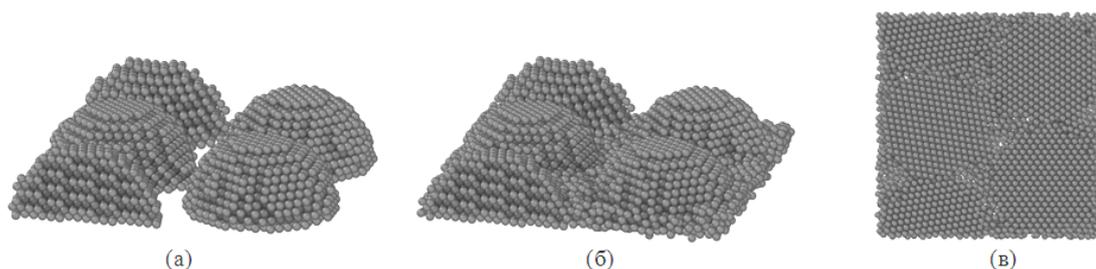


Рис.1. Изображение модели до начала осаждения: полусферические островки до (а) и после формирования исходного тонкого слоя межзеренной границы (б), а также вид снизу (в).

На рисунке 2 представлены результаты моделирования напряжений в пленках Cr (а) и Cu (б) в ходе осаждения, его остановки и возобновления осаждения в зависимости от энергии осаждаемых атомов.

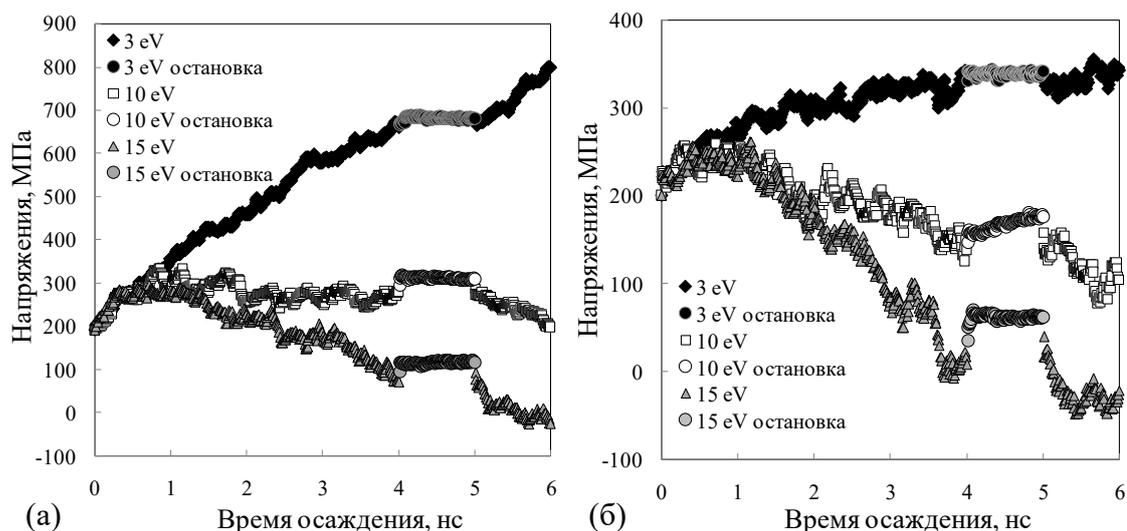


Рис.2. Изменение механических напряжений в ходе осаждения пленок Cr (а) и Cu (б) с энергиями падающих частиц 3 эВ, 10 эВ и 15 эВ при 300 К, а также его остановки и возобновления.

На рисунке 3 представлены результаты моделирования напряжений в пленках Cu в ходе осаждения, его остановки и возобновления осаждения в зависимости от температуры образца (а) и скорости осаждения (периода между бросками) (б).

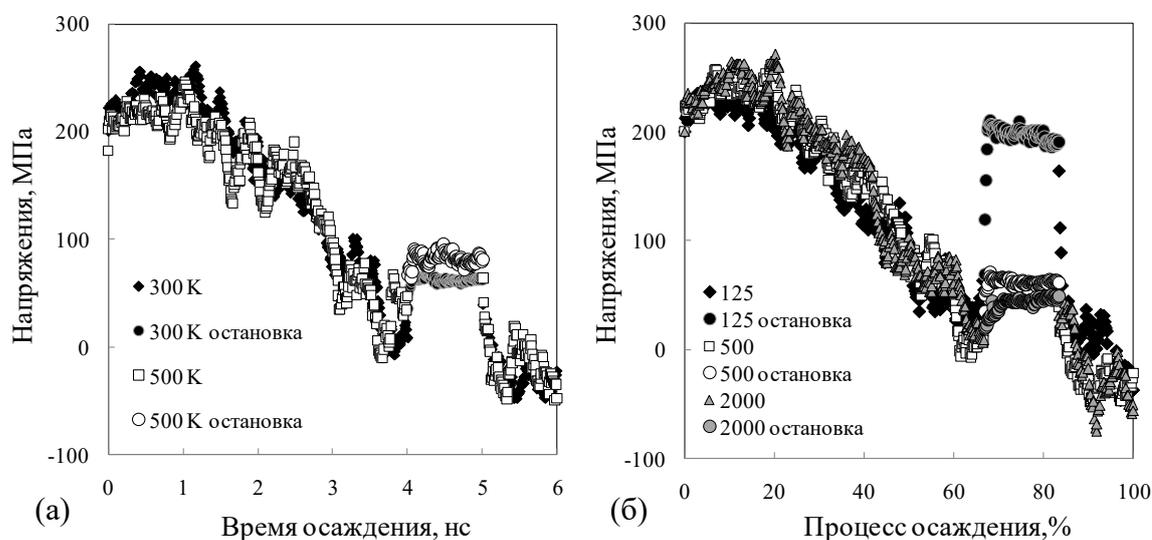


Рис.3. Изменение механических напряжений в ходе осаждения пленок Cu, а также его остановки и возобновления с энергией падающих частиц 15 эВ (а) при 300 К и 500 К, а также периоде осаждения 500 шагов, (б) при 300 К, а также периодом осаждения 125, 500 и 2000 шагов.

Результаты МД моделирования показали, что обратимая релаксация сжимающих напряжений в поликристаллических пленках при остановке осаждения связана с перераспределением атомов внутри межзеренных границ. Атомы перемещаются в латеральном направлении, в результате чего располагаются более компактно. Процесс перестройки атомов в межзеренных границах одинаково протекает во всех слоях пленки, притом не только после остановки осаждения, но и во время него. Чем выше подвижность атомов на поверхности, тем больше изменение напряжений при остановке осаждения. Чем выше скорость осаждения пленки, тем больше изменение напряжений при остановке осаждения. Выход атомов обратно на поверхность пленки при остановке осаждения не наблюдался.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0017.

[1] S. Plimpton, J. Comput. Phys. 117 (1995) 1.  
 [2] S. Alexander, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 18 (2010) 015012.  
 [3] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, Phys Rev B. 33 (1986) 7983.  
 [4] W.M. Choi, Y. Kim, D. Seol, B.J. Lee, Comput. Mater. Sci. 130 (2017) 121.  
 [5] A.S. Babushkin, A.N. Kupriyanov, J. Surf. Investig. 16 (2022) 960.

ВАРИАЦИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ СЕЧЕНИЙ НАНОПОР ПРИ ТРАВЛЕНИИ  
ОЛИВИНА, ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ВДОЛЬ  
РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ

VARIATIONS OF THE SHAPES OF CROSS-SECTIONS OF NANOPORES USING  
ETCHING OF OLIVINE, IRRADIATED WITH SWIFT HEAVY IONS ALONG  
DIFFERENT CRYSTALLINE DIRECTIONS

С.А. Горбунов<sup>1)</sup>, П.А. Бабаев<sup>1)</sup>, А.Е. Волков<sup>1)</sup>, Р.А. Воронков<sup>1)</sup>, М.В. Горшенков<sup>2)</sup>,  
Г.В. Калинина<sup>1)</sup>, Р.А. Рымжанов<sup>3)</sup>

S. A. Gorbunov<sup>1)</sup>, P.A. Babaev<sup>1)</sup>, A.E. Volkov<sup>1)</sup>, R.A. Voronkov<sup>1)</sup>, M.V. Gorshenkov<sup>2)</sup>,  
G.V. Kalinina<sup>1)</sup>, R.A. Rymzhanov<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской Академии Наук, Ленинский  
проспект 53, Москва, Россия, s.a.gorbunov@mail.ru*

<sup>2)</sup> *Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",  
Ленинский проспект 4с1, Москва, Россия*

<sup>3)</sup> *Объединённый институт ядерных исследований, Жолио-Кюри 6, Дубна, Россия*

We have studied a possibility of synthesis of nanopores with noncircular cross-sections using wet chemical etching of swift heavy ion tracks in olivine. In addition, we studied variations of shapes of such nanopores by varying the direction of irradiation relatively to the crystallographic axes. Samples were prepared sequentially by diamond paste and colloidal silica suspension. Samples were irradiated with Xe 156MeV ions, etched with WN-solution and studied using atomic-force microscope.

Быстрые тяжёлые ионы (БТИ,  $E > 1 \text{ МэВ/нуклон}$ ,  $M > 20 \text{ а.е.м.}$ ) при торможении в мишени тратят подавляющую часть энергии ( $> 95\%$ ) на возбуждение электронной подсистемы материала. В результате облучения в материалах вдоль траекторий БТИ могут образовываться структурно-изменённые области с экстремальными пространственными масштабами: диаметром  $\sim 1\text{-}10 \text{ нм}$  и длиной до  $100 \text{ мкм}$  [1].

Химическое травление такой структурно-изменённой области может приводить к формированию нано- и микропор.

Технологии травления треков БТИ широко используются, например, для поиска и идентификации сверхтяжёлых ядер космического излучения [2,3], производства фильтров высокой очистки (трековых мембран) [4], сенсоров, [5], [6], [7]

нанопроволок [8], в производстве подложек для усиленного рамановского рассеяния [9].

Однако, как правило, эти технологии используют изотропные материалы (полимеры или стёкла), что ограничивает геометрическую форму полученных пор круговым поперечным сечением.

При этом, нанопоры с полигональным поперечным сечением также представляют интерес для ряда приложений, [10], [11], [12], [13].

В работы мы исследовали экспериментально возможность синтеза наноразмерных пор с некруговым поперечным сечением путём жидкостного химического травления треков быстрых тяжёлых ионов в образцах кристаллического оливина WN-раствором [14].

Также мы исследовали возможность варьирования формы поперечного сечения полученным пор путём выбора ориентировки кристаллов оливина относительно направления облучения.

Образцы оливина были подготовлены при помощи последовательной шлифовки алмазной пастой и коллоидным кремнием.

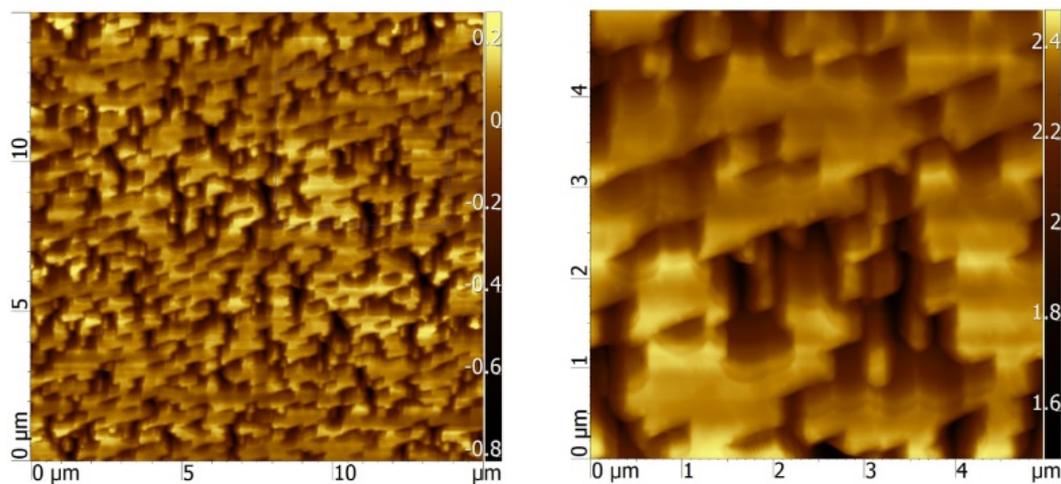
Затем образцы были облучены ионами ксенона с энергией 156МэВ и протравлены в WN-растворе в течение 120 минут.

Кристаллографические направления образца оливина были определены с помощью дифракции отражённых электронов (EBSD) путем индексации линий Кикучи. Электронограммы получали с помощью EBSD-детектора Oxford Instruments (NORDLYS), присоединенного к сканирующему электронному микроскопу.

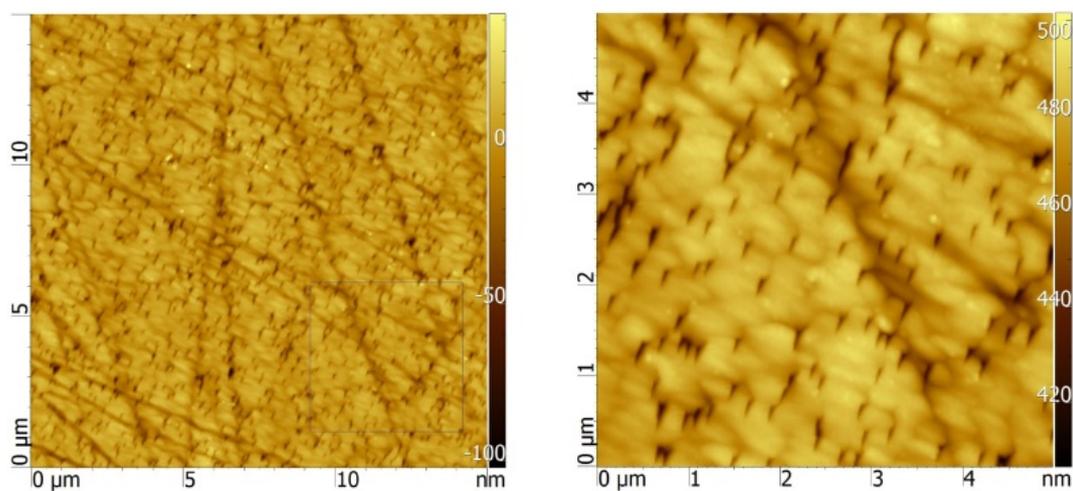
Поверхность образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе AISN-NT Smart SP 1000.

Результаты представлены на рисунке 1.

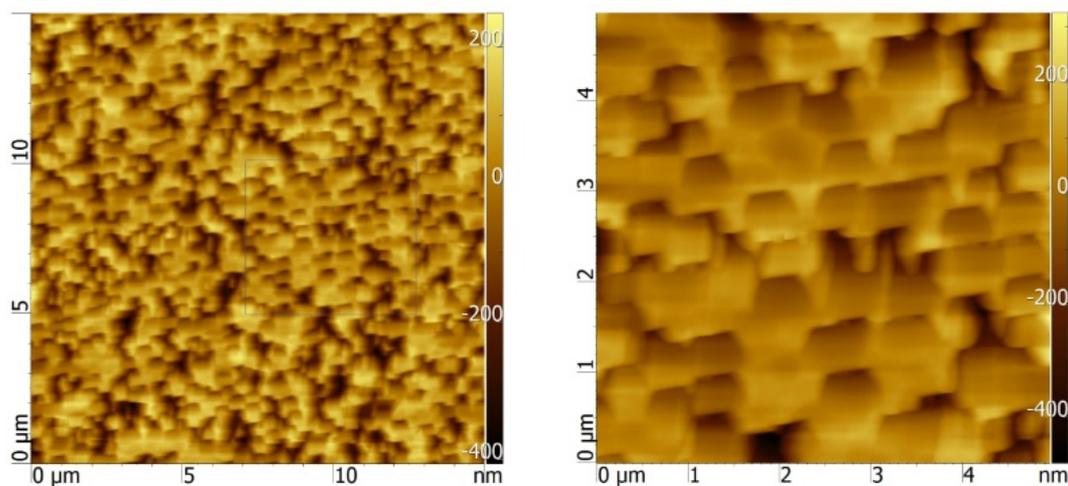
**Xe 156MeV in olivine along [010], 120min etching**



**Xe 156MeV in olivine along [100], 120min etching**



**Xe 156MeV in olivine along [001], 120min etching**



**Рисунок 1.** Поверхность образцов оливина, облученного ионами Хе 156МэВ и протравленного в WN-растворе в течение 120 минут. Кристаллографические направления указаны приблизительно.

- [1] F. F. Komarov, *Nano- and Microstructuring of Solids by Swift Heavy Ions*, *Physics-Uspekhi* **60**, 435 (2017).
- [2] J. Donnelly, A. Thompson, D. O'Sullivan, J. Daly, L. Drury, V. Domingo, and K. P. Wenzel, *Actinide and Ultra-Heavy Abundances in the Local Galactic Cosmic Rays: An Analysis of the Results from the LDEF Ultra-Heavy Cosmic-Ray Experiment*, *Astrophys. J.* **747**, 40 (2012).
- [3] V. Alexeev, A. Bagulya, M. Chernyavsky, A. Gippius, L. Goncharova, S. Gorbunov, M. Gorshenkov, G. Kalinina, N. Konovalova, J. Liu, P. Zhai, N. Okatyeva, T. Pavlova, N. Polukhina, N. Starkov, T. N. Soe, C. Trautmann, E. Savchenko, T. Shchedrina, A. Vasiliev, and A. Volkov, *CHARGE SPECTRUM OF HEAVY AND SUPERHEAVY COMPONENTS OF GALACTIC COSMIC RAYS: RESULTS OF THE OLIMPIYA EXPERIMENT*, *Astrophys. J.* **829**, 120 (2016).
- [4] P. Y. Apel, I. V Blonskaya, V. R. Oganessian, O. L. Orelovitch, and C. Trautmann, *Morphology of Latent and Etched Heavy Ion Tracks in Radiation Resistant Polymers Polyimide and Poly(Ethylene Naphthalate)*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **185**, 216 (2001).
- [5] T. Ma, J. M. Janot, and S. Balme, *Track-Etched Nanopore/Membrane: From Fundamental to Applications*, *Small Methods* **4**, 2000366 (2020).
- [6] P. Yu Apel, I. V. Blonskaya, O. L. Orelovitch, B. A. Sartowska, and R. Spohr, *Asymmetric Ion Track Nanopores for Sensor Technology. Reconstruction of Pore Profile from Conductometric Measurements*, *Nanotechnology* **23**, 225503 (2012).
- [7] D. Kaya and K. Keçeci, *Review—Track-Etched Nanoporous Polymer Membranes as Sensors: A Review*, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 037543 (2020).
- [8] R. Spohr, C. Zet, B. Eberhard Fischer, H. Kiesewetter, P. Apel, I. Gunko, T. Ohgai, and L. Westerberg, *Controlled Fabrication of Ion Track Nanowires and Channels*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **268**, 676 (2010).
- [9] E. P. Kozhina, S. A. Bedin, N. L. Nechaeva, S. N. Podoyntsyn, V. P. Tarakanov, S. N. Andreev, Y. V. Grigoriev, and A. V. Naumov, *Ag-Nanowire Bundles with Gap Hot Spots Synthesized in Track-Etched Membranes as Effective SERS-Substrates*, *Appl. Sci.* 2021, Vol. 11, Page 1375 **11**, 1375 (2021).
- [10] L. Bruschi, G. Mistura, L. Prasetyo, D. D. Do, M. Dipalo, and F. De Angelis, *Adsorption on Nanopores of Different Cross Sections Made by Electron Beam Nanolithography*, *Langmuir* **34**, 106 (2018).
- [11] K. Wu, Z. Chen, and X. Li, *Real Gas Transport through Nanopores of Varying Cross-Section Type and Shape in Shale Gas Reservoirs*, *Chem. Eng. J.* **281**, 813 (2015).
- [12] Q. Chen and Z. Liu, *Fabrication and Applications of Solid-State Nanopores*, *Sensors (Switzerland)*.
- [13] S. Prakash, M. Pinti, and K. Bellman, *Variable Cross-Section Nanopores Fabricated in Silicon Nitride Membranes Using a Transmission Electron Microscope*, *J. Micromechanics Microengineering* **22**, 067002 (2012).
- [14] I. W. Davie and S. A. Durrani, *Anisotropic Track Etching in Olivine Crystals Using WN Solution*, *Nucl. Track Detect.* **2**, 199 (1978).

## ЦИКЛИЧНОСТЬ ЭФФЕКТА ГЕТТЕРИРОВАНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ 4H-SiC ПРОТОНАМИ

### CYCLICITY OF THE GETTERING EFFECT WHEN IRRADIATED 4H-SiC WITH PROTONS

Е.В. Калинина, И.П. Никитина, В.В. Забродский  
E.V. Kalinina, I.P. Nikitina, V.V. Zabrodski

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 26 ул. Политехническая, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: [evk@mail.ioffe.ru](mailto:evk@mail.ioffe.ru)

**Abstract.** The paper presents the results of structural and optical studies of Cr/4H-SiC photodetectors formed on thin CVD epitaxial films after their irradiation with protons with an energy of 15 MeV 7 times with a fluence of  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . The studies were carried out after each irradiation with protons, the total fluence was  $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . For the first time, the results obtained allow us to assume the cyclicity of the gettering effect in 4H-SiC under staged proton irradiation.

**Аннотация.** В работе представлены результаты структурных и оптических исследований Cr/4H-SiC фотодетекторов, сформированных на тонких CVD эпитаксиальных пленках, после их облучения протонами с энергией 15 МэВ 7 раз флюенсом  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Исследования проводились после каждого облучения протонами, суммарный флюенс составлял  $7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Впервые полученные результаты позволяют предположить цикличность эффекта геттерирования в 4H-SiC при поэтапном облучении протонами.

**Введение.** 4H-SiC является перспективным широкозонным полупроводником для формирования на его основе детекторов ультрафиолетового (УФ) диапазона при работе в космосе. Электрофизические свойства 4H-SiC позволяют использовать УФ фотоприемники без применения светофильтров (“солнечно-слепые”) и принудительного охлаждения, что намного снижает вес, габариты и энергозатраты космического оборудования. Учитывая высокую радиационную активность в космосе, исследована и подтверждена радиационная стойкость приборов на основе 4H-SiC при облучении электронами, нейтронами, протонами и тяжелыми ионами [1]. Особый интерес представляет изучение радиационной стойкости Cr/4H-SiC фотоприемников при облучении протонами, составляющими 90% солнечного излучения.

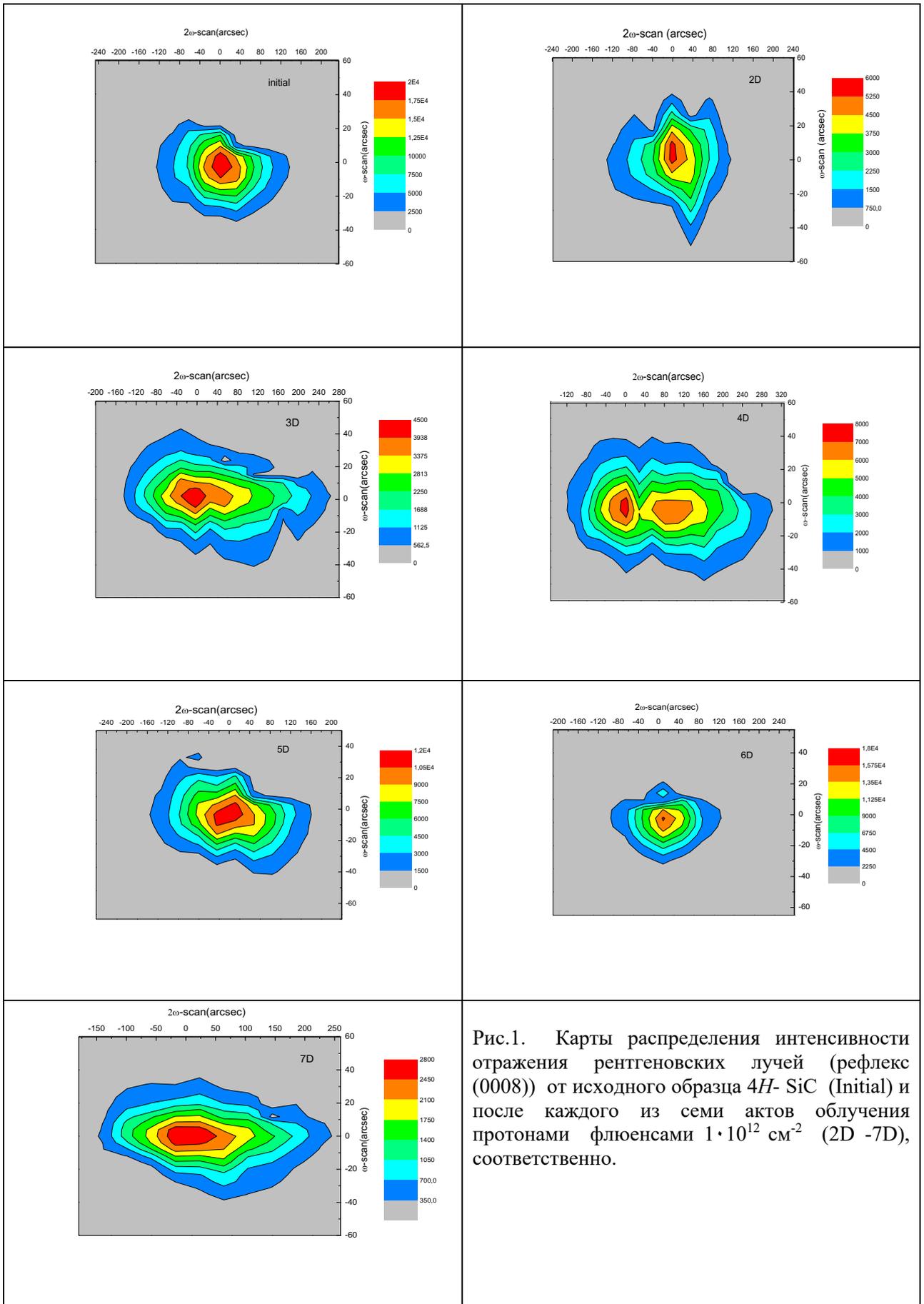
#### Эксперимент

Фотоприемники были сформированы на 4H-SiC CVD эпитаксиальных слоях *n*-типа проводимости с  $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  толщиной 5 мкм термовакuumным напылением

хрома толщиной не более 0.1 мкм. Облучение протонами с энергией 15 МэВ проводилось последовательно 7 раз флюенсами  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  с суммарным флюенсом  $7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Изучение структурных изменений 4H-SiC после каждого облучения протонами проводилось с использованием методов рентгеновской (X-ray) дифрактометрии. Картины распределения интенсивности отражения рентгеновских лучей на симметричном отражении (0008) получены в двух модах сканирования ( $\omega$ - и  $2\omega$ -) на двухкристальном спектрометре, собранном на базе дифрактометра ДРОН-3. Спектры внешней квантовой эффективности Cr/4H-SiC фотоприемников в УФ диапазоне 200-400 нм измерялись также после каждого облучения протонами при освещении дейтериевой лампой ДДС-30 методом сравнения с использованием монохроматора на базе спектрофотометра СФ-16.

### **Экспериментальные результаты**

Сложные процессы структурных перестроек в 4H-SiC тонких CVD эпитаксиальных пленках при поэтапном облучении протонами объясняют изменения, наблюдаемые в спектрах внешней квантовой эффективности Cr/4H-SiC фотоприемников (Рис. 2). На первых этапах облучения протонами флюенсами  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  за счет образования точечных дефектов обоих типов происходит резкий спад внешней квантовой эффективности по всему спектру: на коротковолновом участке (240 нм), в максимуме (280 нм) и на длинноволновом участке (320 нм). В результате 3-го облучения, по данным рентгеновской дифракции, в структуре наблюдается существенное преобладание дефектов вакансионного типа с возможным образованием их мелких скоплений, являющееся причиной возникновения упругих напряжений в структуре 4H-SiC. Уже на этом этапе мелкие кластеры вакансионных дефектов сами служат стоками для радиационных дефектов и таким образом начинается процесс геттерирования [2]. Движителем этого процесса являются возникшие упругие напряжения. Результатом 4-го облучения является формирование крупного монокристаллического кластера, обогащенного вакансиями и являющегося мощным стоком для радиационных дефектов, благодаря чему внешняя квантовая эффективность резко возрастает, приближаясь в максимуме спектра к первоначальному значению. На этом этапе упругие напряжения достигают критических значений, что приводит к тому, что на 5-ом этапе облучения происходит их релаксация путем разрушения крупного кластера, сопровождающаяся формированием в структуре дефектов линейного типа.



На 6-ом этапе облучения, согласно рентгенодифракционным данным, процесс релаксации напряжений завершается, однако структура становится более разупорядоченной по сравнению с исходной за счет увеличения плотности протяженных дефектов. Как видно из карты распределения интенсивности отражения рентгеновских лучей, 7-ой этап облучения опять приводит к преобладанию в структуре дефектов вакансионного типа.

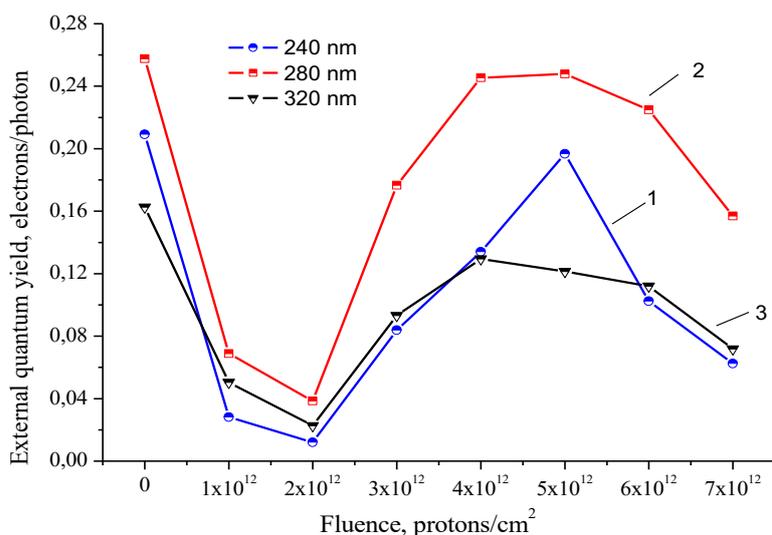


Рис. 2. Спектры внешней квантовой эффективности Cr/4H-SiC УФ фотодетектора, снятые после каждого из семи облучений протонами флюенсом  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , для трех длин волн: 240 нм (кривая 1), 280 нм (кривая 2) и 320 нм (кривая 3).

Можно рассматривать ситуацию после 7-го облучения протонами как начало нового цикла структурных перестроек в 4H-SiC с последующим формированием и разрушением кластеров, обогащенных дефектами вакансионного типа. Циклическость эффекта геттерирования встречалась и в других веществах, выявленная при облучении  $\alpha$ -частицами [3].

### Заключение

- Впервые показана циклическость эффекта геттерирования в 4H-SiC при пошаговом облучении протонами с энергией 15 МэВ 7 раз общим флюенсом  $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00003)

[1] Е.В. Калинина, Г.Н. Виолина, И.П. Никитина, М.А. Яговкина, Е.В. Иванова, В.В. Забродский, ФТП 53(6) (2019) 856.

[2] E. Kalinina, G. Kholujanov, A. Sitnikova, V. Kossov, R. Yafaev, G. Pensl, S. Reshanov, A. Hallen, A. Konstantinov, Mat. Sci. Forum V.433-436 (2003) 637.

[3] B.E. Burakov, M.A. Yagovkina, Journal of Nuclear Materials 467 (2015) 534.

РЕНТГЕНО-ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКСИД ТИТАНА И ЕГО  
ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

X-RAY DIFFRACTOMETRIC ANALYSIS OF TITANIUM OXIDE AND ITS MAIN  
PROPERTIES

И.О. Косимов<sup>1</sup>, Б.Е. Умирзаков<sup>2</sup>, А.А. Абдувайитов<sup>2</sup>, З.А. Исаханов<sup>3</sup>, А.С. Халматов<sup>3</sup>  
I.O. Kosimov<sup>1</sup>, B.E. Umirzakov<sup>2</sup>, A.A. Abduvayitov<sup>2</sup>, Z.A. Isaxanov<sup>3</sup>, A.S. Khalmatov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт Биоорганической Химии АН РУз, г.Ташкент, Узбекистан,*  
[isroilkosimov@list.ru](mailto:isroilkosimov@list.ru)

<sup>2</sup> *ТашГТУ, ул. Университетская, г.Ташкент, Узбекистан,*

<sup>3</sup> *Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, 100125 Ташкент,*  
*Узбекистан,*

In this work, various peaks in the spectrum of X-ray phase analysis of titanium oxide TiO<sub>2</sub> samples were experimentally detected. Miller indices and lattice parameters were determined based on the data of samples of titanium oxide TiO<sub>2</sub> obtained for samples with different modes of powder production.

Диоксид титана широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности, которая может найти потенциальное применение для фотоиндуцированного очищения от вредных органических сложных соединений в воздухе и воде [1-5]. Разработка фотокатализаторов на его основе в настоящее время является перспективным направлением, поскольку TiO<sub>2</sub> — недорогой, химически стойкий материал. Особый интерес представляет синтез диоксида титана в тонкопленочном состоянии.

Наноразмерный диоксид титана, являясь широкозонным полупроводником, имеет высокий потенциал применения в электронике и в электрооптике за счет прозрачности в видимой области спектра и высокого коэффициента преломления [6-9]. Основным недостатком TiO<sub>2</sub> для оптики и фотокатализа является его активность под действием только ближнего ультрафиолетового (УФ) излучения, которое составляет лишь 5–8% от всего солнечного спектра, достигающего поверхности Земли.

Рентгенофазовый метод анализа использовали для изучения структуры, состава, свойств сырьевых материалов и продуктов обжига. С его помощью исследовали

минералогический и фазовый составы [9]. В данной работе использовали прибор типа XRD-6100. Монохроматический пучок рентгеновского излучения направляется на образец исследуемого материала, растертого в порошок. На фотоплёнке, свернутой цилиндром вокруг образца, изображение (дебаеграмма) получается в виде колец. Расстояние между линиями одного и того же кольца на дебаеграмме позволяет найти брэгговские углы отражения. Затем, по формуле Брэгга – Вульфа  $2d \sin\theta = n\lambda$  можно получить отношение  $d/n$  расстояния между отражающими плоскостями к порядку отражения.

На рис.1. представлены спектральные зависимости  $\text{TiO}_2$  полученная методом порошкового дифрактометра. Кроме того, приведены индексы Миллера, а также межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  для данного образца [10].

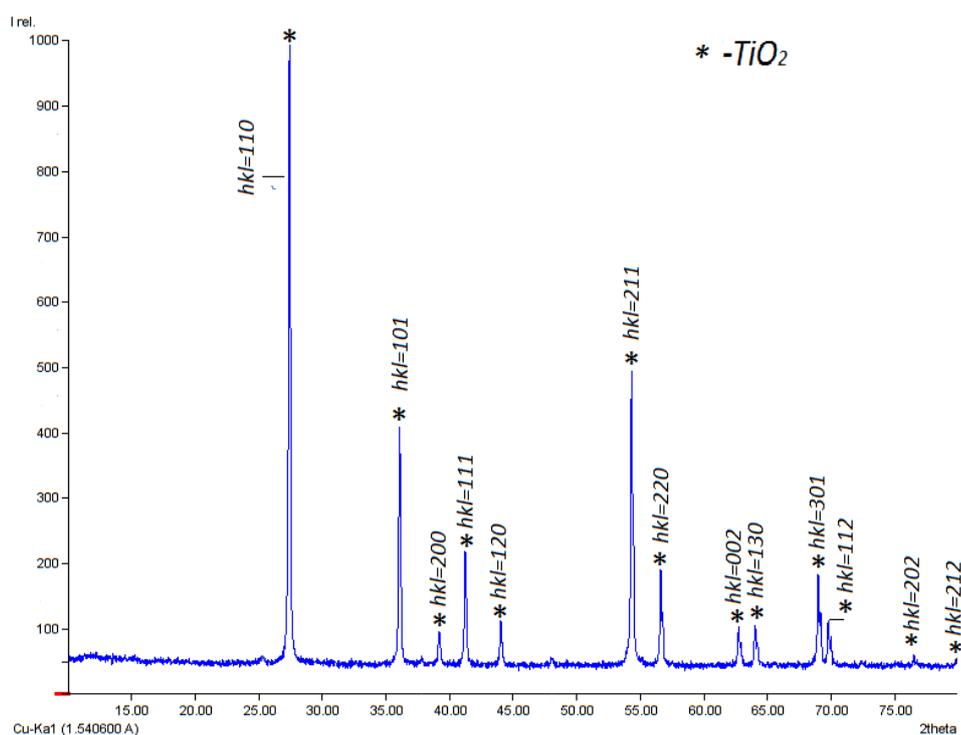


Рис.1. Спектральная зависимость  $\text{TiO}_2$  полученная методом порошкового дифрактометра. Приведены индексы Миллера.

Fig.1. Spectral dependence of  $\text{TiO}_2$  obtained by powder diffractometer. Miller indices are given.

Используя формулы Дебая-Шерера для кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$  определяли межатомное расстояние и средний размер кристаллов:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Здесь  $d$  — средний размер кристаллов;

$K$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

$\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;

$\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах  $2\theta$ );

$\theta$  — угол дифракции (брегговский угол).

Коэффициент  $K$  в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Например, для сферических частиц  $K$  обычно принимают равным 0,9 [11]. А для, например, кристаллитов кубической формы постоянная Шеррера может быть рассчитана для каждого рефлекса. Расчеты приведены в таб. 1.

Таблица-1

$T/r$	$2\theta$	$\cos \theta = \frac{2\theta}{2}$	$\beta = rad$	$K$	$\lambda$	$d = \frac{K\lambda}{\cos \theta}$	$d=общий$
1	27.59	13.795	0.2000	0.9	0.54Å	0.18 Å	$D_{общ} = 0.11\text{Å}$
2	36.34	18.17	0.1600	0.9	0.54Å	0.17 Å	
3	39.35	19.675	0.2400	0.9	0.54Å	0.10 Å	
4	41.40	20.7	0.1600	0.9	0.54Å	0.14 Å	
5	44.20	22.1	0.1600	0.9	0.54Å	0.13 Å	
6	54.47	27.235	0.1600	0.9	0.54Å	0.11 Å	
7	56.78	28.39	0.1200	0.9	0.54Å	0.12 Å	
8	62.91	31.455	0.1600	0.9	0.54Å	0.09 Å	
9	64.19	32.095	0.1200	0.9	0.54Å	0.12 Å	
10	69.15	34.575	0.1600	0.9	0.54Å	0.08 Å	
11	69.95	34.975	0.1600	0.9	0.54Å	0.09 Å	
12	76.83	38.415	1.1600	0.9	0.54Å	0.08 Å	
13	79.97	39.98	1.1600	0.9	0.54Å	0.07 Å	

На таблице 2 приведено процентная доля кристаллической и аморфной части данного образца.

Таблица 2.

Область профиля	Количество	Сумма
Общая площадь	1774312	100,00%
Дифракционные пики	334750	18,87%
Фон	143962	81,13%
Инструментальный фон	0	0,00%
Аморфность	1439562	81,13%

Степень кристалличности = 18,87%

Аморфность = 81,13%

Для образцов TiO<sub>2</sub> измеренных методом рентгеноструктурного анализа по методике “Search and Match” software [1-5], проведено оценка степени кристалличности и аморфности. Аморфная фаза для оксида титана составляет-81,13%, кристаллическая фаза составляет всего -18,87 %. Это свидетельствует о том, что наш порошок в основном является аморфным.

### **Заключение**

Экспериментально обнаружены различные пики в спектре рентгенофазового анализа (XRD) образцов оксида титана TiO<sub>2</sub>. На основе данных (XRD) образцов оксида титана TiO<sub>2</sub>, полученных для образцов с различными режимами получения порошка определены индексы Миллера и параметры решетки. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуется с данными полученными другими методами. А также определено процентная доля кристаллической и аморфной части данного образца, которая приведена на табл. 2.

### **Список литературы**

- [1] K.I. Zamaraev, M.I. Khramov, V.I. ParmonCatal, Rev.-Sci.Eng, V.36. (1994), 617.
- [2] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, et al., Materials Chemistry and Physics. V. 114, №1. (2009), 217
- [3] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, et al., Solid State Commun. V. 87. (1993), 847.
- [4] O. Carp, C.L. Huissman , A. Reller, Progress Solid State Chem. V. 32, (2004), 33.
- [5] Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, et al., J. Solid State Chem. V. 177, (2004), 4205.
- [6] Ю.М. Шульга, Д.В. Матюшенко, А.А. Гольшев, Д.В. Шахрай, А.М. Молодец, Е.Н. Кабачков, Е.Н. Куркин, И.А. Домашнев, Письма в ЖТФ. Т. 36. Вып. 18, (2010), 26–31.
- [7] J.M. Ashurov, Sh.T. Khojiev, I.O. Qosimov, B.B. Gaibnazarov & M.Sh. Teshayev, International Scientific Journal ISJ Theoretical & Applied Science Philadelphia, USA issue10, V. 102, (2021) 9
- [8] Р.А. Хмельницкий, Современные методы исследования агрономических объектов. М. : Высшая школа, (1981), 61.
- [9] А.А. Скоморохов, Л.В. Михнев, Е.А. Бондаренко, О.М. Чапура, С.М. Карачевцев, Е.Н. Фролов, И.В. Макаров, Вестник Северо-Кавказского федерального университета. № 1, (2016), 14-20.
- [10] B.D. Cullity & S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc, 2001.
- [11] А.И. Гусев, Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, Физматлит., (2005) 416.

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ КРИПТОНА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И  
ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК  
АНТИМОНИДА ИНДИЯ НА ПОДЛОЖКАХ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ**

**EFFECT OF KRYPTON IRRADIATION ON THE ELECTRICAL AND  
GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF INDIUM ANTIMONIDE  
HETEROEPITAXIAL FILMS ON GALLIUM ARSENIDE SUBSTRATES**

А.К. Кулешов, В.В. Углов, Д.П. Русальский, Е.А. Колесникова, Е.В. Тетеруков

A. K. Kuleshov, V. V. Uglov, D. P. Rusalsky, E. A. Kolesnikova, E.V. Teterukov

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск,  
Беларусь, kuleshak@bsu.by

The paper considers the results of a study of the electrical and galvanomagnetic properties of heteroepitaxial indium antimonide films synthesized by explosive thermal evaporation on gallium arsenide substrates. The heteroepitaxial films were  $(2.20 \pm 0.05)$   $\mu\text{m}$  thick and were irradiated with krypton ions with an energy of 145 MeV and fluences of  $10^{12}$  and  $5 \cdot 10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ . It has been established that upon irradiation of indium antimonide films a significant accumulation of radiation defects is observed, which led to a decrease in the mobility of charge carriers from  $(17.2 \pm 1.2) \cdot 10^3$  to  $(64.2 \pm 4.5)$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . It was also found that at a fluence of krypton ions of  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  the concentration of charge carriers is lower and at a fluence of  $5 \cdot 10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  it is higher than in the original sample.

Для применения широкого круга микроэлектронных датчиков физических величин на основе гетероэпитаксиальных пленок InSb в виде преобразователей Холла в условиях длительного радиационного воздействия космоса, ядерных энергетических установок необходимо исследовать влияние высоких поглощающих доз радиационного воздействия, превышающих 500 крад, на электрические и гальваномагнитные свойства гетероэпитаксиальных пленок InSb. Для решения этой задачи перспективно использовать облучение тяжёлыми инертными ионами, например, криптоном с дозами облучения не менее  $10^{12}$  ион/ $\text{cm}^2$  и энергиями сотни МэВ, соответствующих поглощающим дозам 500 крад и генерирующим значительное количество радиационных дефектов в пленках InSb [1-3].

Цель данной работы состоит в выявлении особенностей изменения электрических и гальваномагнитных свойств гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия,

синтезированных на подложках арсенида галлия методом взрывного термического испарения, после облучения тяжелыми ионами криптона с энергией 145 МэВ с дозами  $10^{12}$  и  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup>. Облучение пленок ионами криптона проводилось при комнатной температуре на линейном ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Институт ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан).

В работе были исследованы гетероэпитаксиальные пленки InSb, синтезированные методом взрывного термического испарения на подложки GaAs (100). Толщина пленок составила  $d = (2,00 \pm 0,05)$  мкм, геометрическая конфигурация образцов и соответствующие методики измерений представлены в работе [3]. Электрические и гальваномагнитные свойства исследовались в интервале температур от комнатной до 100 °С. Измерения гальваномагнитных свойств проводились в магнитном поле  $(0,44 \pm 0,01)$  Тл, при этом величина электрического тока проходящего через пленку составляла  $(10,0 \pm 0,1)$  мА. Расчетная погрешность измерения концентрации и подвижности носителей заряда для образцов пленок не превышала 7 %.

Результаты исследований представлены на рисунке, где показаны зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла исходной и облученных ионами криптона гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия в диапазоне воздействия температур от комнатной до 100 °С.

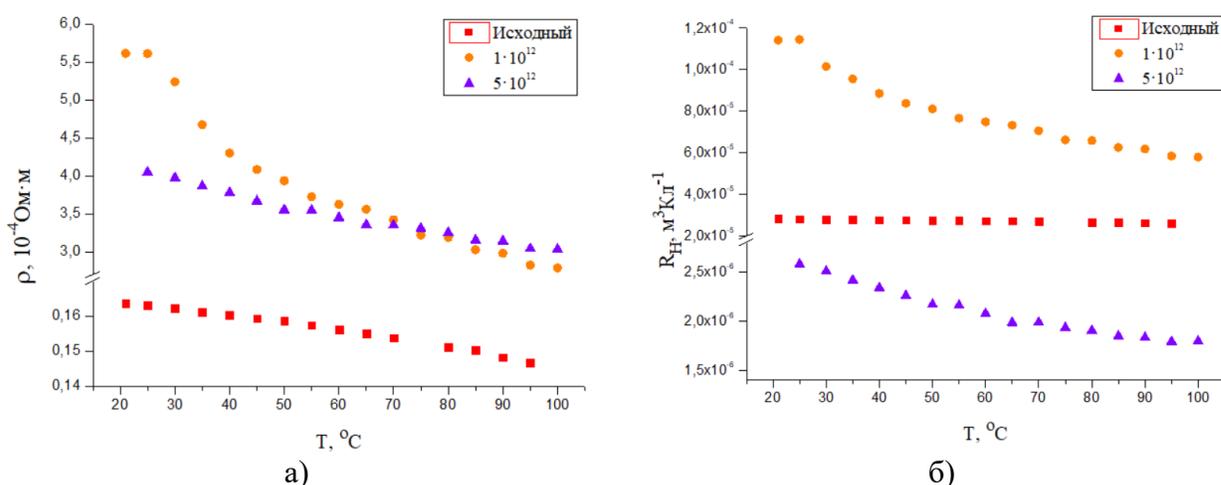


Рисунок - Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента Холла (б) гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия до и после облучения ионами криптона с энергией 145 МэВ при дозах облучения  $10^{12}$  и  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup>.

Из полученных данных следует, что удельное сопротивление гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия увеличивается при значении дозы облучения ионов криптона

$10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup> до  $5,61 \cdot 10^{-4}$  Ом·м. Дальнейшее увеличение дозы облучения ионов криптона до значения  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup> приводит к уменьшению удельного сопротивления пленок до значения  $4,1 \cdot 10^{-4}$  Ом·м при комнатной температуре.

В общем случае сопротивление пленок является интегральной характеристикой, определяемой несколькими параметрами. Одним из таких параметров является концентрация носителей заряда, которая зависит от концентрации и природы радиационных дефектов в пленке. Согласно модели амфотерных дефектов [4], тип доминирующих дефектов определяется положением уровня «дефектного» уровня Ферми относительно положения уровня Ферми «бездефектного» эталона. Известно, что в нелегированном InSb вакансии сурьмы действуют как донор, а вакансии индия действуют как акцептор. На основании этой модели поясняются экспериментальные зависимости изменения электрических свойств. Предполагается, что при облучении ионами криптона с энергией 145 МэВ и флюенсом  $10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup> в пленке формируются дефекты акцепторного типа (вакансии индия). Увеличение флюенса до  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup> при облучении ионами криптона приводит к смещению «дефектного» уровня Ферми ниже эталонного уровня. При этом возможно образование более энергетически выгодных дефектов в виде донорных комплексов типа вакансии сурьмы, в результате наблюдается рост концентрации носителей заряда и уменьшению удельного электросопротивления при максимальном флюенсе облучения ( $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>-2</sup>).

Далее в таблице представлены результаты измерения комплекса свойств полученных пленок (чувствительность холловского напряжения к магнитному полю ( $\gamma$ ), концентрация ( $n$ ), и подвижность носителей) до и после облучения ионами криптона при комнатной температуре.

Таблица – Холловская чувствительность ( $\gamma$ ), концентрация носителей ( $n$ ), подвижность носителей ( $\mu$ ) пленок антимионида индия, в зависимости от дозы облучения ионами криптона

Доза облучения ионов криптона, ион/см <sup>-2</sup>	$\gamma$ , мВ·Тл <sup>-1</sup>	$n$ , см <sup>-3</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
исходный	127,5	$(2,23 \pm 0,15) 10^{17}$	$(17,2 \pm 1,2) 10^3$
$10^{12}$	518,4	$(5,47 \pm 0,38) 10^{16}$	$(2,03 \pm 0,14) 10^3$
$5 \cdot 10^{12}$	11,8	$(2,40 \pm 0,17) 10^{18}$	$64,2 \pm 4,5$

Из данных таблицы следует, что облучение пленок ионами криптона  $10^{12}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к резкому увеличению чувствительности холловского напряжения к магнитному полю. Повышение дозы облучения ионами криптона с энергией 145 МэВ и флюенсом до  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к резкому снижению значения подвижности носителей заряда от  $(17,2 \pm 1,2) \cdot 10^3$  до  $(64,2 \pm 4,5)$  (см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). При этом концентрация носителей заряда уменьшается при флюенсе ионов криптона ( $10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>), при максимальном флюенсе облучения  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup> концентрация носителей заряда в пленках увеличивается относительно значения концентрации для исходного образца. Предполагается, что это происходит в результате образования дефектов акцепторного типа (при флюенсе  $10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>) или донорного типа (при флюенсе  $5 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>) изменяющих положение уровня Ферми в облученной пленке по отношению к «эталонному» уровню Ферми исходной пленки.

Данная работа выполнена в рамках государственного научного проекта Республики Беларусь «Радиационно-стойкие гетероэпитаксиальные структуры антимолибдита индия на подложках арсенида галлия».

[1] Е. А. Колесникова, А.К. Кулешов, Д.П. Русальский Радиационная стабильность датчиков, изготовленных на основе n-InSb-i-GaAs // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 14-ой Международной конференции / БГУ. – Минск, 2021. – С. 530–533.

[2] V.K. Dixit, S.K. Namari, S. Manwani, S. Porwal, S. K. Alexander, T.K. Sharma S.M. Oak Effect of high dose  $\gamma$ -ray irradiation on GaAs p-i-n photodetectors // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2015. – V. 785. – P. 93–98.

[3] V. V. Uglov, A.P. Drapezo, A.K. Kuleshov, D.P. Rusalsky, E.A. Kolesnikova Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100) // High Temperature Material Processes. – 2021. – Vol. 25 (1). – P. 71–80.

[4] M. Haris [et al.] High-energy Sn ion implantation induced effects in InSb substrates // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2006. – V. 244. – P. 179–182.

## ОСОБЕННОСТИ ОМИЧЕСКОГО КОНТАКТА С ИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫМ НАНОСЛОЕМ $p$ -GaAs

FEATURES OF OHMIC CONTACT WITH AN ION-INDUCED  $p$ -GaAs NANOLAYER

В.М. Микушкин<sup>1)</sup>, Е.А. Маркова<sup>1)</sup>, Д.А. Новиков<sup>1)</sup>, С.Ю. Никонов<sup>1)</sup>, И.Б. Суслова<sup>2)</sup>

V.M. Mikoushkin<sup>1)</sup>, E.A. Markova<sup>1)</sup>, D.A. Novikov<sup>1)</sup>, S.Yu. Nikonov<sup>1)</sup>, I.B. Suslova<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия,  
*elenamakarevskaja@gmail.com*

<sup>2)</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

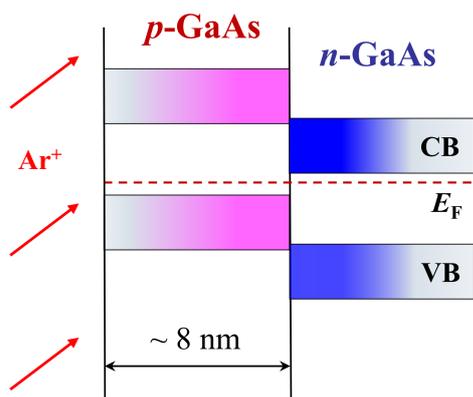
**Abstract.** The properties of a metal contact with a  $p$ -layer  $\sim 8$  nm thick induced by low-energy  $\text{Ar}^+$  ions on an  $n$ -GaAs wafer as a result of conduction type conversion have been studied. To prevent metallization of the nanolayer, the contact was not annealed. It has been found that a high concentration of ion-induced defects radically reduces the width of the Schottky barrier and ensures the tunneling of current carriers through it. It has been shown that ion bombardment makes it possible to obtain a  $p$ - $n$  nanostructure with an ohmic contact without annealing.

Известные технологии формирования омических контактов полупроводниковых структур включают отжиг, который необходим для стимулирования диффузии и создания промежуточного слоя, удовлетворяющего условиям формирования омического контакта [1]. Однако при создании приборных структур с использованием тонких слоёв полупроводника отжиг приводит к их металлизации, а исключение отжига ключевым образом влияет на основные характеристики приборов из-за формирования в контактах барьера Шоттки [1]. К числу новых наноразмерных объектов, к которым невозможно применить стандартные технологии формирования омических контактов с отжигом, относится планарная  $p$ - $n$  структура, образуемая на поверхности  $n$ -GaAs низкоэнергетическими ионами  $\text{Ar}^+$  вследствие ионно-индуцированной конверсии типа проводимости ( $n \rightarrow p$ ) приповерхностного слоя [2]. Изменение типа проводимости происходит под действием ионов в результате преимущественного распыления атомов мышьяка, обогащения облученного слоя галлием и образования положительно заряженных Ga-антисайт центров [3]. Толщина образуемого  $p$ -слоя составляет около 10 нм при энергии ионов 2.5 - 3 кэВ. Модифицированный слой на подложке  $n$ -типа, образует  $p$ - $n$  структуру. Исследование темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) ионно-индуцированной  $p$ - $n$  структуры позволило обнаружить диодный эффект в облучённом образце [4].

Исследование ВАХ показало, что нанесённые без отжига металлические контакты преимущественно омические и что наблюдаемый диодный эффект обусловлен сформированным  $p-n$  переходом, а не контактами [4]. Однако причины, по которым нестандартные контакты с ионно-индуцированной  $p-n$  наноструктурой носят омический характер, оставались неясными. Целью настоящей работы было выяснение механизма формирования квазиомического контакта на нанослое  $p$ -GaAs и оценка возможности получения омического контакта с предельно тонким  $p$ -слоем без отжига. В работе показано, что полученный контакт оказывается квазиомическим вследствие высокой концентрации ионно-индуцированных точечных дефектов, что приводит к значительному сужению барьера Шоттки и туннелированию носителей заряда сквозь барьер.

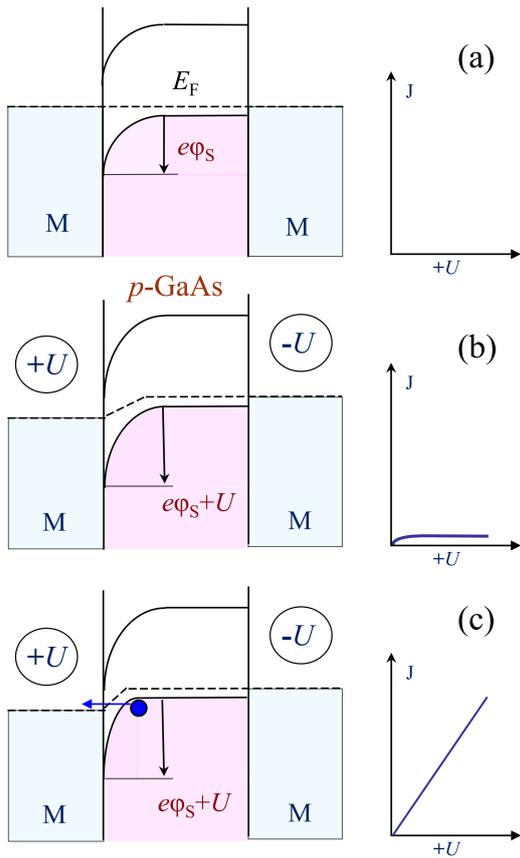
$P-n$  структуру формировали на пластине  $n$ -GaAs ( $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией  $E_i = 2500 \text{ эВ}$  и флюенсом  $Q \sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в сверхвысоком вакууме ( $\sim 5 \times 10^{-10}$  Торр) электронного спектрометра Leybold-AG [4]. Иллюстрация процесса получения  $p-n$  структуры приведена на Рис. 1. Толщину облучённого  $p$ -слоя определяли как ширину на половине высоты ( $d \sim \text{FWHM} = 8 \text{ нм}$ ) профиля концентрации имплантированных ионов аргона, рассчитанного с помощью программы TRIM [5]. Металлические контакты наносили на лицевую (AgMn-Ni-Au) и обратную (AuGe-Ni-Au) стороны образцов в высоком вакууме ( $P \sim 5 \times 10^{-7}$  Торр) [4]. Для уменьшения толщины остаточного оксидного слоя образцы подвергали химическому травлению и промывке, что позволило уменьшить толщину слоя до 0.5 нм. Для предотвращения металлизации тонкого  $p$ -слоя, образцы не отжигали.

Омический характер контактов, рассматриваемых в настоящей работе, может быть объяснён туннелированием носителей тока. Этот процесс особенно важен для контакта на  $p$ -нанослое из-за недопустимости его отжига, поскольку контакт на толстой  $n$ -пластине может быть приготовлен заранее по стандартной технологии. Рассмотрим механизм туннелирования носителей тока сквозь Шоттки-барьер на  $p$ -слое. Его энергетическая диаграмма показана на Рис. 2 в исходном состоянии (а) и при подаче на барьер обратного напряжения (b, c). (Металлический контакт справа - омический.) В случае обычного широкого барьера реализуется диод Шоттки на полупроводнике  $p$ -типа. При прямом включении



энергетическая диаграмма показана на Рис. 2 в исходном состоянии (а) и при подаче на барьер обратного напряжения (b, c). (Металлический контакт справа - омический.) В случае обычного широкого барьера реализуется диод Шоттки на полупроводнике  $p$ -типа. При прямом включении

**Рис. 1.** Зонная диаграмма  $p-n$  структуры, образованной на поверхности  $n$ -GaAs имплантацией ионов  $\text{Ar}^+$ .



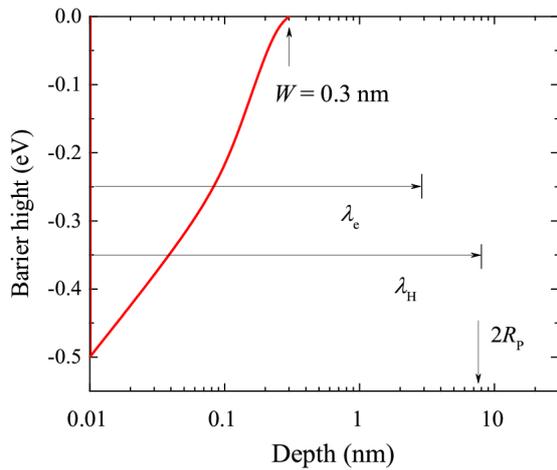
**Рис. 2.** Энергетическая диаграмма широкого (а, b) и узкого (с) барьеров Шоттки на *p*-GaAs в исходном состоянии (а) и при подаче обратного напряжения (b, с). Справа соответствующие ВАХ.

(отрицательный потенциал на металле) барьер уменьшается и дырочный ток экспоненциально возрастает. При обратном (Рис. 2b) - высота и ширина барьера увеличиваются, и обратный ток определяется ничтожной концентрацией неосновных носителей - электронов зоны проводимости. Соответствующая ВАХ показана справа от диаграммы. Однако, барьер становится прозрачным, а контакт омическим, если его ширина мала по сравнению с длиной волны де-Бройля электронов вершины валентной зоны (ВЗ). Рис. 2с иллюстрирует туннелирование электрона ВЗ. Аналогично тун-

нелируют дырки, но при прямом включении.

Ширина барьера  $W$ , или глубина проникновения электрического поля в полупроводник, определяется плотностью заряженных акцепторов или дефектов. TRIM оценка плотности дефектов ( $N_S \sim 1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) с учётом данных работы [6] даёт  $W = 0.3 \text{ нм}$ . Благодаря высокой плотности дефектов ионно-модифицированного слоя барьер оказывается чрезвычайно узким. Для оценки длины волны де-Бройля ( $\lambda$ ) дырок было рассчитано их энергетическое распределение [7]. Оказалось, что средняя кинетическая энергия дырок не превышает 0.1 эВ, а соответствующая длина волны  $\lambda_H = 8 \text{ нм}$ . Средняя кинетическая энергия электронов ВЗ, участвующих в туннелировании, определяется половиной высоты барьера и не превышает 0.25 эВ, а соответствующая длина волны  $\lambda_e = 3 \text{ нм}$ . В анализе учитывалась высокая степень аморфизации ионно-модифицированного слоя. Поэтому за эффективную массу дырок и электронов ВЗ принималась масса плотности состояний, которая близка к эффективной массе тяжёлых дырок:  $m_d^* = (m_H^{*3/2} + m_h^{*3/2})^{2/3} = 0.53 m_0 \sim m_H$  [7], где  $m_0$ ,  $m_H$  и  $m_h$  - эффективные массы свободного электрона, тяжёлой и лёгкой дырок в GaAs, соответственно.

На Рис. 3 показаны расчётный профиль барьера Шоттки на ионно-модифицированном слое *p*-GaAs с плотностью дефектов  $N_S = 1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  в сравнении с длиной



**Рис. 3.** Профиль барьера Шоттки на ионно-модифицированном слое  $p$ -GaAs толщиной  $d = 2R_p \sim 8$  нм и плотностью дефектов  $N_S = 1 \times 10^{22}$  см $^{-3}$  в сравнении с длиной волны де-Бройля (стрелки) дырок ( $\lambda_h \sim 8$  нм) и электронов валентной зоны ( $\lambda_e \sim 3$  нм). Полная ширина барьера  $W = 0.3$  нм. Напряжение на контакте  $U = 0$ .

волны де-Бройля дырок ( $\lambda_h \sim 8$  нм) и электронов валентной зоны ( $\lambda_e \sim 3$  нм). Длины волн де-Бройля соответствуют длинам стрелок. Видно, что длина волны дырок и электронов значительно превышает суммарную ширину барьера и толщину остаточного оксидного слоя, что и обеспечивает их туннелирование. Таким образом, ток сквозь барьер на полупроводнике  $p$ -типа формируется в обоих направлениях дырками и электронами полупроводника. Барьер Шоттки, сформированный металлом на ионно-индуцированном нанослое  $p$ -GaAs, оказывается прозрачным в обоих направлениях вследствие его исключительно малой ширины, обусловленной высокой плотностью дефектов.

Таким образом, выполненное исследование позволило объяснить квазиомический характер металлического контакта на ионно-индуцированном  $p$ -нанослое  $p$ - $n$  структуры, полученной на  $n$ -GaAs пластине облучением низкоэнергетическими ионами  $Ag^+$ . Особенностью формирования контакта было исключение отжига, позволившее избежать металлизации предельно тонкого  $p$ -слоя, но приведшее к формированию барьера Шоттки с остаточным слоем естественного оксида. Однако высокая концентрация дефектов ионно-индуцированного  $p$ -слоя обусловила исключительно малую ширину барьера Шоттки и его прозрачность. Привлекательность способа получения ионно-индуцированной  $p$ - $n$  структуры с описанными контактами определяется тем, что она может быть создана в чистых вакуумных условиях без использования мокрой литографии и дорогостоящей гермозоны.

- [1] T.V. Blank, Yu.A. Gol'dberg, "Mechanisms of Current Flow in Metal-Semiconductor Ohmic Contacts," *Semiconductors* **41**, 1263–1292 (2007).
- [2] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, *EPL* **122**, 27002 (2018).
- [3] V.M. Mikoushkin, E.A. Makarevskaya, M. Brzhezinskaya, *Appl. Surf. Sci.*, **539**, 148273 (2021).
- [4] E.A. Makarevskaya, D.A. Novikov, V.M. Mikoushkin, V.S. Kalinovskii, E.V. Kontrosh, I.A. Tolkachev, K.K. Prudchenko, *J. Surf. Invest.*, **16**, 890-895 (2022).
- [5] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, *Nucl. Instr. Meth. B* **35**, 215 (1988).
- [6] N.A. Sobolev, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, A.E. Kalyadin, K.V. Karabeshkin, V.M. Mikoushkin, V.I. Sakharov, I. T. Serenkov, E.I. Shek, E.V. Sherstnev, and N.M. Shmidt, *Technical Physics Letters* **44**, no 7, 574-576 (2018).
- [7] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed., New York: Wiley, 2007.

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ  
НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА И МЕТАЛЛОВ  
ГРУППЫ ХРОМА, НАНЕСЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ СПОСОБОМ  
STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF MULTILAYER NANOSYSTEMS  
ON THE BASE OF THIN COBALT FILMS AND CHROMIUM-GROUP METALS  
DEPOSITED BY MAGNETRON METHOD**

А.В. Проказников<sup>1</sup>, В.А. Папорков<sup>2</sup>, Р.В. Селюков<sup>1</sup>, С.В. Васильев<sup>1</sup>, О.В. Савенко<sup>2</sup>  
A.V. Prokaznikov<sup>1</sup>, V.A. Paporkov<sup>2</sup>, R.V. Selyukov<sup>1</sup>, S.V. Vasiliev<sup>1</sup>, O.V. Savenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Физико-технологический институт РАН им. К.А. Валиева, Ярославский филиал, ул.  
Университетская, 21, Ярославль, 150007, Россия, E-mail: prokaznikov@mail.ru*

<sup>2</sup>*Ярославский Государственный Университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, д. 14,  
150003, Ярославль, Россия, E-mail: vraporkov@gmail.com*

Magnetic film nanostructures that were manufactured by magnetron sputtering and based on cobalt and buffer layers of chromium group metals were studied. The data of electron microscopy, X-ray diffraction analysis, magneto-optical measurements were analyzed, indicating the specifics of tungsten films in which the dimensional effect for the resistivity of different phases was investigated. Roentgen diffraction at small angles reveals Kiessig oscillations what makes it possible to determine the film thicknesses.

Магнетронный способ нанесения тонких слоев металлов группы хрома (хром, молибден, вольфрам) является в настоящее время одним из основных, ввиду целого ряда преимуществ по сравнению с другими методами покрытия [1]. Наличие слоев таких металлов как хром, молибден, вольфрам интересны тем, что, во-первых, позволяют сформировать магнитные структуры на основе кобальта в элементах магнитной памяти с осью анизотропии, расположенной в плоскости пленки кобальта, во-вторых, в этих материалах наблюдаются волны зарядовой и спиновой плотностей, в-третьих, модификации вольфрама применяются для детектирования темной материи в чувствительных болометрах [2]. Исследование хрома и металлов группы хрома (Cr, Mo, W) обусловлено наличием, в частности, в хrome волн зарядовой и спиновой плотностей, что определяет наблюдающиеся при комнатной температуре антиферромагнитные (температура Нееля хрома  $T_N = 311$  K) свойства хрома.

Формирование волн зарядовой и спиновой плотности связано с особым строением поверхностей Ферми. Волны зарядовой плотности наблюдаются также в слоистых соединениях дихалькогенидов переходных элементов типа  $\text{MX}_2$ , где  $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$  и  $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}, \text{S}$ , в которых причина формирования волн зарядовой плотности связана с особыми геометрическими свойствами фермиевской поверхности электронов слоистых металлов.

Магнетронное нанесение слоев вольфрама привлекает внимание ввиду использования специальных сенсорных устройств для детектирования темной материи в физике элементарных частиц, астрофизике, космологии [2]. Магнетронное напыление слоев вольфрама на кремниевую подложку имеет ряд характерных особенностей, в частности, формируются две фазы: альфа- и бета-фазы, причем возможно одновременное сосуществование этих фаз [3]. Сверхпроводящими свойствами, необходимыми для формирования чувствительных сенсорных устройств, которые способны обнаружить темную материю, обладает нестабильная бета-фаза. [2]. Эти факты обуславливают неизменный повышенный интерес к магнетронному напылению нанослоев указанной группы металлов [3].

В настоящей работе исследованы магнитные структуры, сформированные методом магнетронного распыления, на основе кобальта и буферных слоев металлов группы хрома. Электронная микроскопия свидетельствует об однородности поверхности структур на основе хрома и молибдена и неоднородности структур на основе вольфрама (см. рис. 1). Имеет место качественное сходство полученных результатов для систем  $\text{Co/Cr/Si}$  и  $\text{Co/Mo/SiO}_2$  и различие с системой  $\text{Co/W/SiO}_2$ .

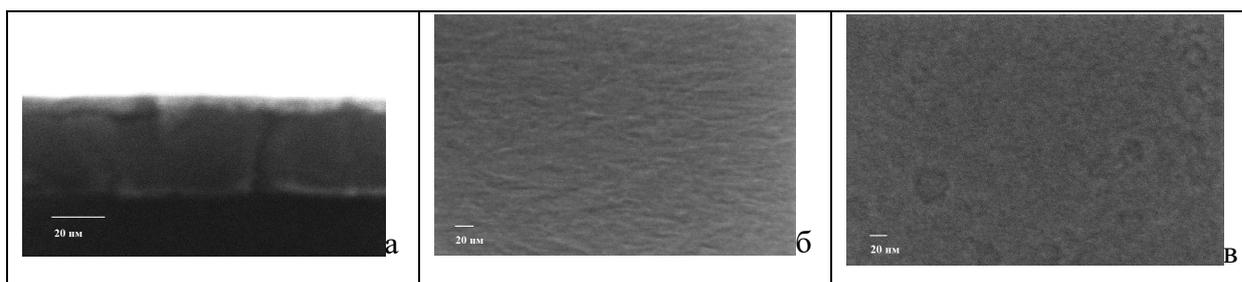


Рисунок 1. Поперечный скл системы  $\text{Co/Cr/Si}$  (толщина  $\text{Co} - 6$  нм,  $\text{Cr} - 50$  нм) – (а). Текстура поверхностей образцов:  $\text{Co/Cr/Si}$  – (б),  $\text{Co/W/SiO}_2$  (толщина  $\text{Co} - 6$  нм,  $\text{W} - 20$  нм) – (в).

Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о многофазности структур на основе вольфрама (см. рис. 2). Исследования рентгеновских дифрактограмм при малых углах рассеяния позволили зарегистрировать осцилляции интенсивности и определить

толщины пленочных покрытий (см. рис. 3). Наличие осцилляций свидетельствует о хорошем качестве поверхности.

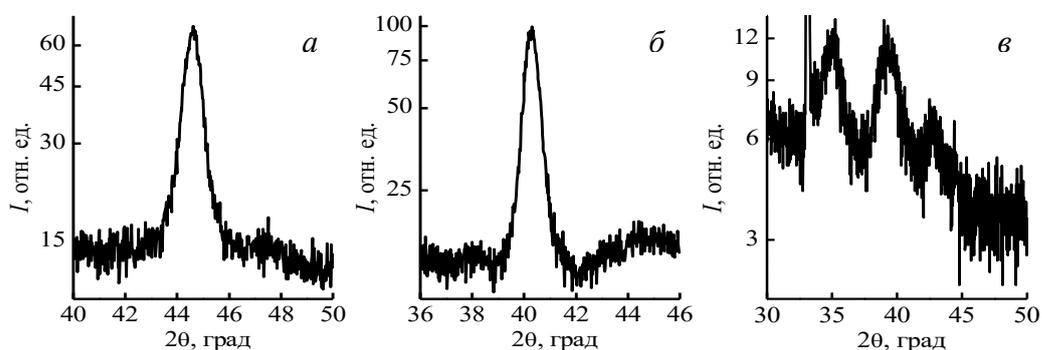


Рисунок 2. Дифрактограммы для образцов Co/Cr/Si (толщина Co – 6 нм, Cr – 50 нм) – (а), образцы Co/Mo/SiO<sub>2</sub> (толщина Co – 6 нм, Mo – 50 нм) – (б), образцы Co/W/SiO<sub>2</sub> (толщина Co – 6 нм, W – 20 нм) – (в).

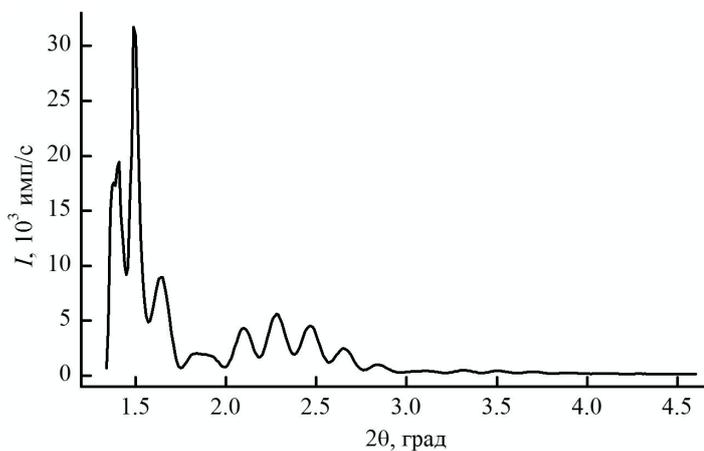


Рисунок 3. Рентгенограмма пленки хрома (Co) толщиной 6 нм системы Co/Cr/Si соответственно толщинами 6 нм/ 50 нм/ 0.4 мм при рассеянии на малые углы. По вертикальной оси – интенсивность (число импульсов в секунду), по горизонтальной оси угол в градусах ( $2\theta$ ).

Из анализа положений экстремумов осцилляций Киссига может быть оценена толщина пленки  $t$  согласно следующей формуле:

$$\sin^2\theta_n = n^2 \cdot \lambda^2 / 4t^2 + \sin^2\theta_c \quad (1)$$

где  $\theta_n$  – угол, определяющий положение  $n$ -го максимума,  $n$  – порядковый номер максимума,  $\theta_c$  – критический угол, от которого начинается отсчет порядкового номера максимума,  $t$  – толщина пленки,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . Для исключения неизвестных параметров строился график зависимости  $\sin^2\theta_n$  от  $n^2$  согласно формуле (1) и по наклону прямой оценивалась толщина металлической пленки. Оценка толщины металлических слоев, полученная по осцилляциям Киссига на основании выражения (1) с помощью быстрого Фурье-преобразования, дает

соответственно для хрома  $43.8 \pm 4$  нм, для кобальта –  $8.1 \pm 0.8$  нм. Оценка общей суммарной толщины обоих слоев дает оценку –  $52 \pm 5$  нм. Оценки по формуле (1) согласуются в пределах точности с величинами, полученными из технологических данных процессов магнетронного распыления (общая толщина – 56 нм, толщина слоя кобальта – 6 нм), а также с измерениями по поперечному сколу образцов Co/Cr/Si, представленному на рисунке 1а, который дает общую величину толщины пленки порядка 52 нм.

Магнитооптические измерения свидетельствуют о наличии магнитной анизотропии в плоскости пленок в системах кобальт/хром, кобальт/молибден и отсутствии таковой в системе кобальт/вольфрам (см. рис. 4).

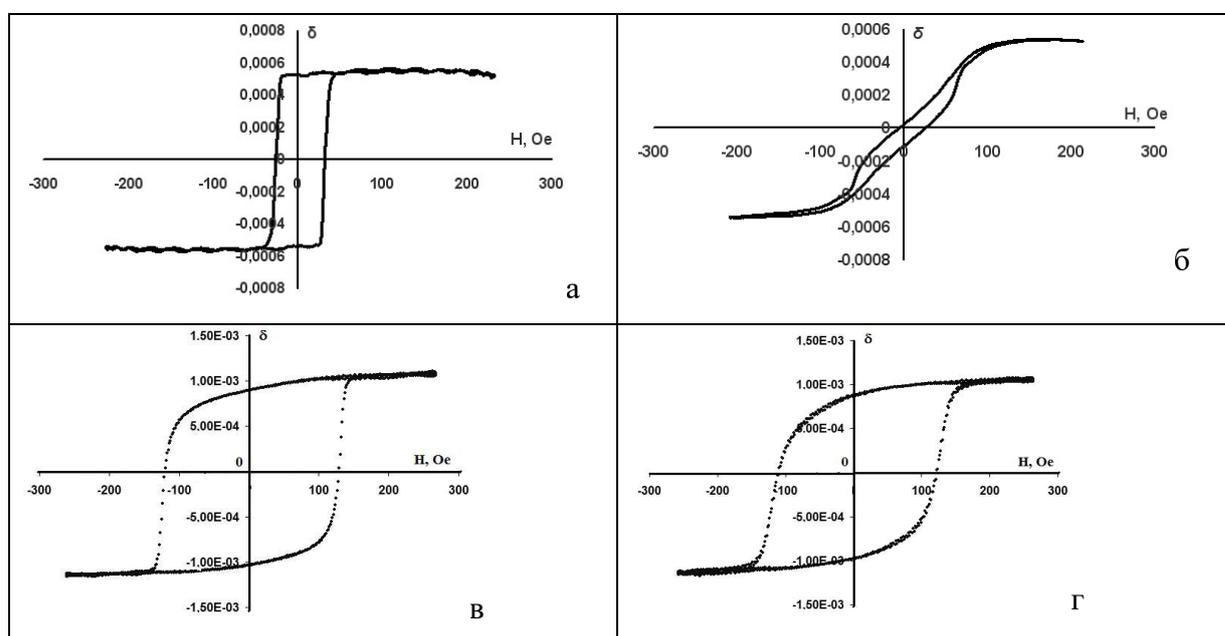


Рисунок 4. Магнито-оптические петли гистерезиса в экваториальной конфигурации для образцов Co/Cr/Si (толщины: Co – 6 нм, Cr – 50 нм) – (а, б), образцы Co/W/SiO<sub>2</sub> (толщины: Co – 6 нм, W – 20 нм) – (в, г). Столбец слева – для осей легкого намагничивания, столбец справа – для осей тяжелого намагничивания.

В пленках вольфрама исследован размерный эффект для удельного сопротивления разных фаз.

[1] A. Merlo, G. Leonard, Materials. 14 (2021) 3823.  
 [2] A. H. Abdelhameed, G. Angloher, P. Bauer, A. Bento, E. Bertoldo, L. Canonica, D. Fuchs, D. Hauff, N. Ferreira Iachellini, M. Mancuso, F. Petricca, F. Probst, J. Riesch, J. Rothe, Journ. of Low Temper. Phys. 199 (2020) 407.  
 [3] K. Bouziane, M. Mamor, F. Meyer. Appl. Phys. A. 81 (2005) 209.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МАЛОЙ И БОЛЬШОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ

## COMPARATIVE ANALYSIS OF ANNEALING OF RADIATION DEFECTS IN SMALL AND LARGE METAL TARGETS

А.И. Пушкарев, С.С. Полисадов

A. Pushkarev, S. Polisadov

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина 30, г. Томск, Россия, E-mail aipush@mail.ru

The results of an experimental study and simulation of target cooling after irradiation with a powerful ion beam with an energy density of 3-10 J/cm<sup>2</sup> are presented. The contribution of radiation defects to target cooling is analyzed.

Представлены результаты экспериментального исследования и моделирования охлаждения мишени после облучения мощным ионным пучком (МИП) с плотностью энергии 3-10 Дж/см<sup>2</sup> и длительностью импульса 120 нс. Исследования выполнены на ускорителе ТЕМП-6 [1] (200-250 кВ) на мишенях толщиной 0.1 мм из нержавеющей стали. Для регистрации распределения температуры на мишени использовали тепловизор Fluke Ti400 в режиме видео, частота 9 кадров в минуту (см. рис. 1).

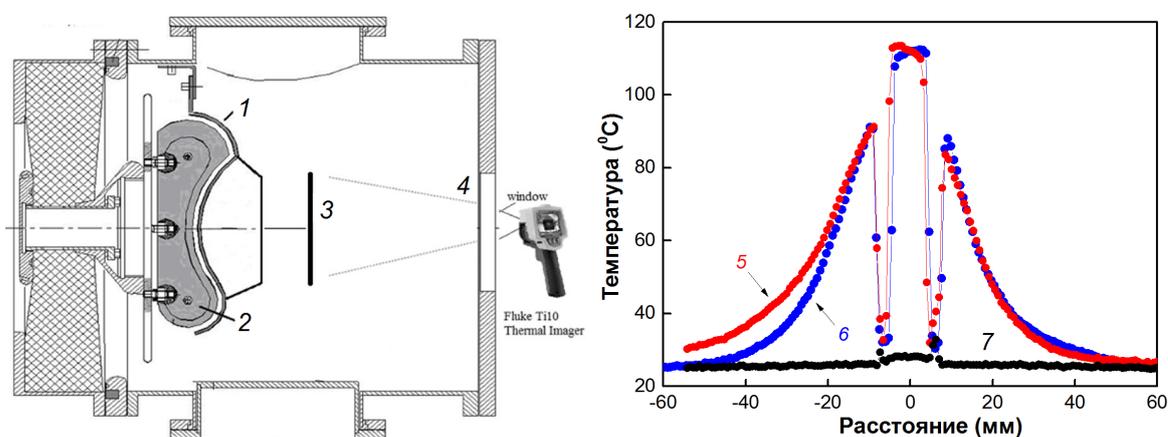


Рис. 1. Схема диодной камеры (1- катод, 2 – анод, 3 – мишень, 4 – окно из ВаF<sub>2</sub>) и распределение температуры в горизонтальном (5) и вертикальном (6) поперечных сечениях. Кривая 7 – начальная температура мишени

Первую часть исследований проводили на мишени, размеры которой были меньше поперечных размеров МИП [2]. Диск из нержавеющей стали диаметром ≈10 мм был установлен в отверстие большой мишени. Мощность потерь тепловой энергии в мишени при охлаждении рассчитывали по соотношению:

$$W_{\text{exp}}(t) = Sc_v \Delta \rho \left| \frac{dT_m(t)}{dt} \right|, \quad \text{Вт} \quad (1)$$

где  $S$  – площадь мишени,  $c_v$  и  $\rho$  – удельная теплоемкость и плотность материала мишени соответственно,  $\Delta$  – толщина мишени,  $T_m(t)$  – средняя температура малой мишени (см. рис. 1).

При расчете мощности теплового излучения мы учитывали тепловой поток с передней и задней (относительно МИП) сторон мишени. Расчет выполнен по соотношению Стефана-Больцмана:

$$W_{\text{calc}}(t) = S(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\sigma[T_m^4(t) - T_0^4], \quad \text{Вт} \quad (2)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – степень черноты разных сторон мишени,  $T_0$  – начальная температура мишени,  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-12}$  Вт/(см<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>).

Результаты расчетов по соотношениям (1) и (2) показаны на рисунке 2.

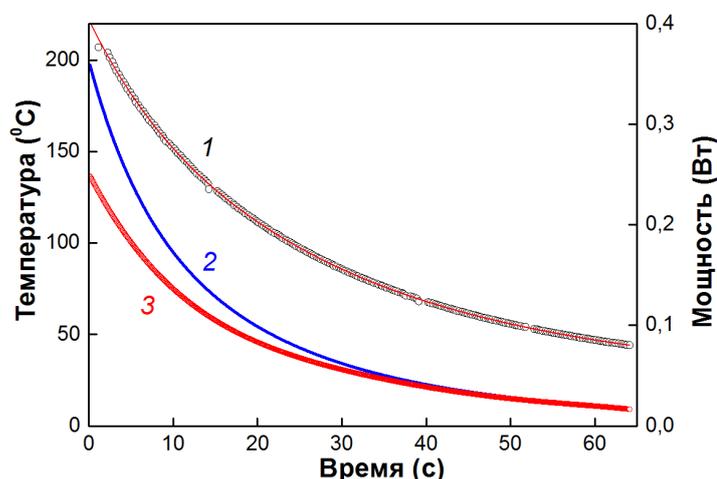


Рис. 2. Изменение температуры мишени (1), мощности теплового излучения мишени (2) и модуля мощности потерь тепловой энергии в мишени (3) при охлаждении

Проведенные исследования показали, что в течение первых 35-40 с после облучения мишени экспериментальная мощность потерь энергии меньше (по модулю), чем расчетная мощность теплового излучения, т.е. охлаждение мишени происходит медленнее, чем должно быть при охлаждении только тепловым излучением. Мы предполагаем, что источником дополнительной энергии, которая выделяется в мишени при охлаждении, является отжиг радиационных дефектов, образовавшихся при облучении ионным пучком [3].

Вторую часть исследований проводили на мишени, размеры которой были больше поперечных размеров МИП. На рисунке 3 показаны результаты тепловизионной диагностики ионного пучка. Проведенные исследования показали, что охлаждение нагретой области большой мишени происходит быстрее, чем должно быть

при охлаждении только тепловым излучением. Это можно объяснить потерей энергии из нагретой области мишени из-за теплопроводности.

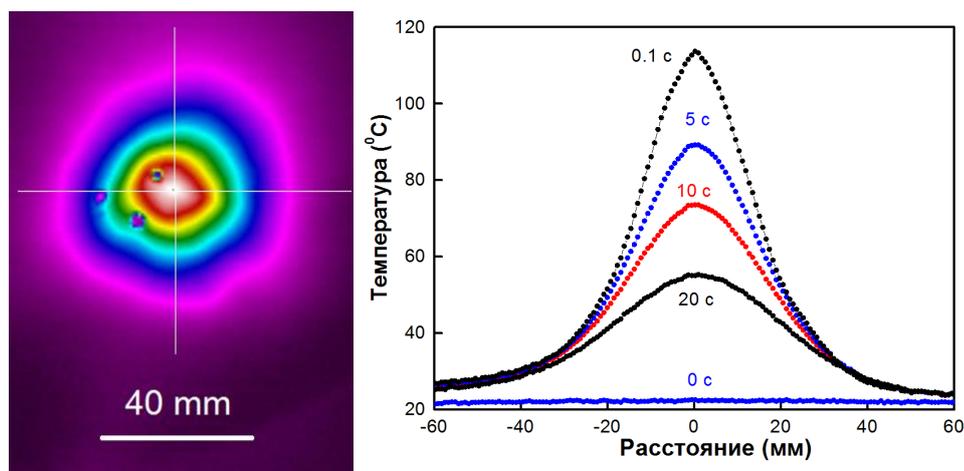


Рис. 3. Термограмма ионного пучка и распределение температуры в вертикальном направлении в разное время после облучения

Распределение температуры на мишени имеет круговую симметрию, см. рис. 3. В этом случае двумерная задача расчета вклада теплопроводности в охлаждение мишени может быть преобразована в одномерную задачу передачи тепловой энергии за счет теплопроводности только в радиальном направлении путем расчета мощности потерь энергии для полоски мишени. Результаты расчета для полоски мишени мощности потерь тепловой энергии и мощности теплового излучения показаны на рисунке 4.

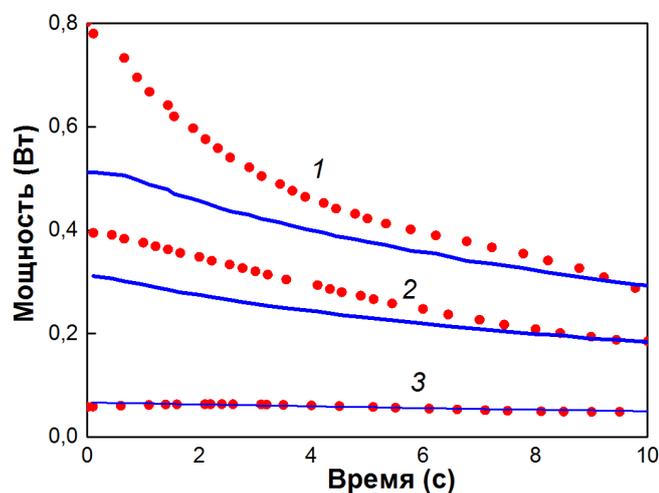


Рис. 4. Изменение при охлаждении мощности потерь тепловой энергии (точки) и мощности теплового излучения (линия) от полоски мишени при различной плотности энергии МИП в фокусе (1 – 4.2; 2 – 3.4; 3 – 0.74 Дж/см<sup>2</sup>)

После облучения большой мишени в начальный период охлаждения ( $t < 9$  с) мощность теплового излучения от мишени меньше, чем экспериментальная мощность потерь энергии в мишени. Это можно объяснить подавлением отжига радиационных дефектов из-за их миграции из области облучения.

## Заключение

1. Исследование охлаждения металлической мишени после облучения импульсным ионным пучком позволяет определить основные характеристики радиационных дефектов (тип дефектов и их концентрация, пороговая энергия миграции и отжига) сразу после интенсивного облучения.

2. Охлаждение небольшой мишени (размер мишени меньше поперечных размеров ионного пучка) в течение первых 30 с удовлетворительно описывается двумя процессами - тепловым излучением и выделением энергии при отжиге радиационных дефектов.

3. Охлаждение большой мишени (размеры превышают поперечные размеры ионного пучка) существенно отличается от охлаждения небольшой мишени. После облучения большой мишени в начальный период охлаждения ( $t < 9$  с) мощность теплового излучения ниже, чем экспериментальные потери энергии в мишени. Такой режим охлаждения большой мишени может быть вызван подавлением отжига радиационных дефектов из-за их миграции из области облучения в периферийную область мишени.

4. Время выравнивания температуры по толщине металлической мишени не превышает 1 мс, поэтому тепловизионная диагностика позволяет исследовать быстрые процессы миграции и отжига радиационных дефектов при использовании высокоскоростной тепловизионной камеры.

5. Для повышения радиационной стойкости конструкционных материалов за счет повышения эффективности отжига радиационных дефектов необходимо использовать многослойные конструкционные материалы с сотовой структурой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00016, <https://rscf.ru/project/23-29-00016>

[1] А.И. Пушкарев, Ю.И. Егорова, А.И. Прима, П.М. Корусенко, С.Н. Несов. Генерация, диагностика и применение мощных ионных пучков с высокой плотностью энергии. Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2019.

[2] А.И. Прима, L. Ding, Q. Zhang, Z.C. Zhang. Влияние быстрых радиационных процессов на охлаждение металлической мишени после облучения мощным ионным пучком // XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (PKTC 15): сборник тезисов. Москва, 2018. с 55.

[3] A. Pushkarev, X.P. Zhu, A. Prima, C.C. Zhang, M.K. Lei. Investigation of thermal annealing of radiation defects formed by high-intensity pulsed ion beam // Proceedings of the 24th International Conference on Ion-Surface Interactions, part 2. Moscow, Russia, 2019. p. 133-136.

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛЕНОК Pt, ПОДВЕРГНУТЫХ  
БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ НИЖЕ ПОРОГА РАСПЫЛЕНИЯ  
STRUCTURE AND RESISTIVITY OF Pt FILMS IRRADIATED BY IONS WITH  
ENERGY BELOW THE SPUTTERING THRESHOLD**

Р.В. Селюков<sup>1</sup>, В.В. Наумов<sup>1</sup>, М.О. Изюмов<sup>1</sup>, И.И. Амиров<sup>1</sup>, С.В. Васильев<sup>1</sup>,  
Л.А. Мазалецкий<sup>2</sup>  
R.V. Selyukov<sup>1</sup>, V.V. Naumov<sup>1</sup>, M.O. Izyumov<sup>1</sup>, I.I. Amirov<sup>1</sup>, S.V. Vasilev<sup>1</sup>,  
L.A. Mazaletskiy<sup>2</sup>

1. ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, 150007, Университетская, 21, Ярославль, Россия,  
e-mail: rvselyukov@mail.ru;
2. Ярославский Государственный университет им. П.Г. Демидова, 150003, Советская,  
14, Ярославль, Россия

Pt films with thickness 17 and 73 nm are exposed to low-energy ion bombardment in Ar plasma with the bias 15 V applied to the substrate. It is found that resulting changes of resistivity, texture sharpness and the size of coherently diffracting domains are negligible. The fraction of crystalline phase decreases by 10% for 73 nm film and by 20%, for 17 nm film probably due to generation of radiation defects. Ion bombardment leads to the increasing of lateral surface roughness, this result is ascribed to surface diffusion.

Бомбардировка тонких пленок металлов ионами инертных газов с энергией ниже порога распыления представляет практический интерес из-за возможности такой обработкой управлять механическими напряжениями в пленках [1] без их заметного утонения. Однако не изучено воздействие такой бомбардировки на электросопротивление, микроструктуру и кристаллическую текстуру пленок. Пленки Pt представляются подходящим модельным объектом для такого исследования в силу химической инертности и высокой температуры плавления. В данной работе исследовалось воздействие ионной бомбардировки, проводимой в плазме аргона, на кристаллическую структуру, электросопротивление и морфологию поверхности тонких пленок Pt.

Пленки Pt толщиной  $h=17$  и  $73$  nm были осаждены на окисленный c-Si (100) методом магнетронного распыления при комнатной температуре и при плавающем потенциале на подложке. После осаждения пленки подвергались серии ионно-плазменных обработок (ИПО) в аргоновой плазме в реакторе ВЧ индукционного разряда, описанном в [2]. ИПО проводили при давлении Ar 0.08 Pa, температуре образцов не более  $45^{\circ}\text{C}$ , мощности на индукторе 400 W, постоянном смещении на пленке  $-15$  V относительно земли и плотности ионного тока  $3.3$  mA/cm<sup>2</sup>. Один и тот же

образец подвергался серии из четырех ИПО, первые две ИПО были длительностью по 5 min, вторые две - по 10 min. В результате серии ИПО суммарной длительностью 30 min пленка 73 nm утонялась на 7 nm, а 17 nm - на 4 nm. До и после каждой ИПО измерялись удельное сопротивление пленок  $\rho$ , толщина пленки определялась с помощью энергодисперсионной спектроскопии по методике, предложенной в [3]. С Путем анализа профиля дифракционного пика (111) определялся средний размер областей когерентного рассеяния  $D$ , с помощью кривых качания (111) определялись усредненные по толщине пленки угол рассеяния текстуры  $\Delta\omega_{\text{eff}}$  и доля кристаллической фазы  $\delta_{\text{eff}}$  [4]. С помощью СЭМ исследовалась морфология поверхности пленок.

Исходные пленки характеризуются аксиальной текстурой (111). На рис. 1a приведена зависимость  $\Delta\omega_{\text{eff}}$  от времени ИПО  $t$  для 17 и 73 nm пленок. Видно, что за все время ИПО острота текстуры не меняется, в частности, для 73 nm  $\Delta\omega_{\text{eff}}$  меняется в пределах всего  $0.06^\circ$ . Было получено, что в случае обеих пленок зависимость величины  $\Delta\omega_{\text{eff}}$  от времени ИПО хорошо аппроксимируется линией уровня. Таким образом, можно утверждать, что 15 V ИПО не оказывает воздействия на текстуру пленок. Более того, утонения пленки в данном эксперименте также оказалось недостаточным, чтобы изменить  $\Delta\omega_{\text{eff}}$ . На рис. 1b представлена зависимость  $\delta_{\text{eff}}$  от  $t$  для тех же пленок. Видно, что  $\delta_{\text{eff}}$  уменьшается для пленки исходной толщиной 73 nm на 10%, а для пленки исходной толщиной 17 nm на ~20%.

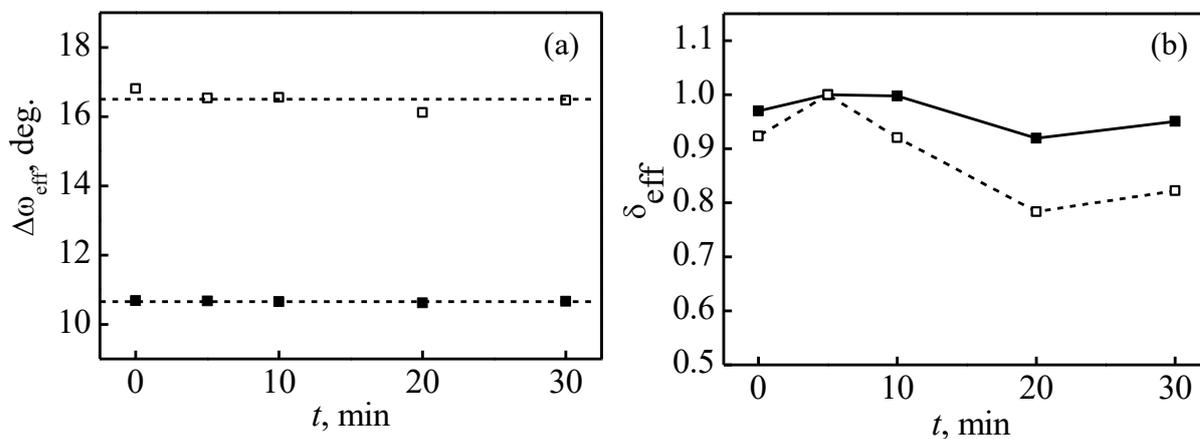


Рис. 1. (a) Зависимость угла рассеяния текстуры  $\Delta\omega_{\text{eff}}$  от суммарного времени ИПО  $t$  для пленок 17 и 73 nm. Штриховые линии - аппроксимация данных эксперимента линиями уровня. (b) Зависимость доли кристаллической фазы  $\delta_{\text{eff}}$  от суммарного времени ИПО для пленок 17 и 73 nm. Черные маркеры - пленка 73 nm, белые маркеры - пленка 17 nm.

На рис. 2a представлена зависимость  $D$  от  $t$ . Как и в случае с углом рассеяния текстуры, в данном случае  $D$  слабо меняется в результате ИПО, поэтому хорошо аппроксимируется линией уровня. Таким образом, можно утверждать, что воздействия

ИПО на величину  $D$  нет, и этот результат справедлив для разных исходных микроструктур. На рис. 2b приведена зависимость удельного сопротивления от времени ИПО для 73 nm пленки, видно, что  $\rho$  в результате ИПО меняется не более, чем на 6%. Это результат согласуется с зависимостью  $D(t)$ , но противоречит результатам, полученным для  $\delta_{\text{eff}}$ . Известно, что  $\rho$  увеличивается при уменьшении размеров зерен, но при этом за счет увеличения количества материала в межзеренных границах должна уменьшаться и  $\delta_{\text{eff}}$ . Уменьшение  $\delta_{\text{eff}}$ , которое не сопровождается уменьшением  $D$ , можно объяснить внесением дефектов, которые не оказывают большого влияния на остроту текстуры, удельное сопротивление, размеры ОКР, но уменьшают интенсивность дифрагированного излучения. К таким дефектам относятся точечные дефекты, например, вакансии и междоузельные атомы.

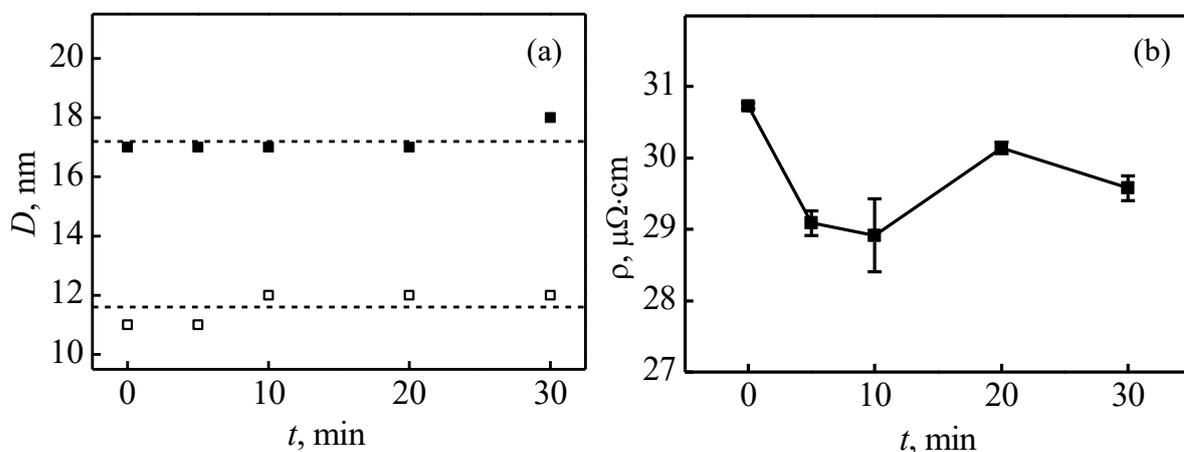


Рис. 2. (a) Зависимость  $D$  от суммарного времени ИПО для пленок 17 и 73 nm. Черные маркеры - пленка 73 nm, белые маркеры - пленка 17 nm. (b) Зависимость  $\rho$  от суммарного времени ИПО для пленки 73 nm.

На рис. 3 и 4 представлены СЭМ изображения поверхности пленки Pt исходной толщиной 73 nm и 17 nm соответственно до и после серии ИПО. Видно, что результатом ИПО стало укрупнение латеральных размеров объектов, составляющих поверхность, также резкие границы зерен не наблюдаются. Такое же укрупнение наблюдалось и в результате ИПО пленки Pt, проведенной при смещениях на подложке 25-65 V [5], и может быть объяснено поверхностной диффузией, происходящей таким образом, чтобы минимизировать поверхностную энергию пленки. В результате ионной бомбардировки подвижность и концентрация адатомов увеличиваются, углубления в местах выхода на поверхность межзеренных границ заполняются материалом, таким образом, группа из нескольких соседних зерен воспринимается как один объект. Однако выше было показано, что  $D$  в результате ИПО не увеличивается, поэтому есть основания считать, что и средний латеральный размер зерен также не меняется.

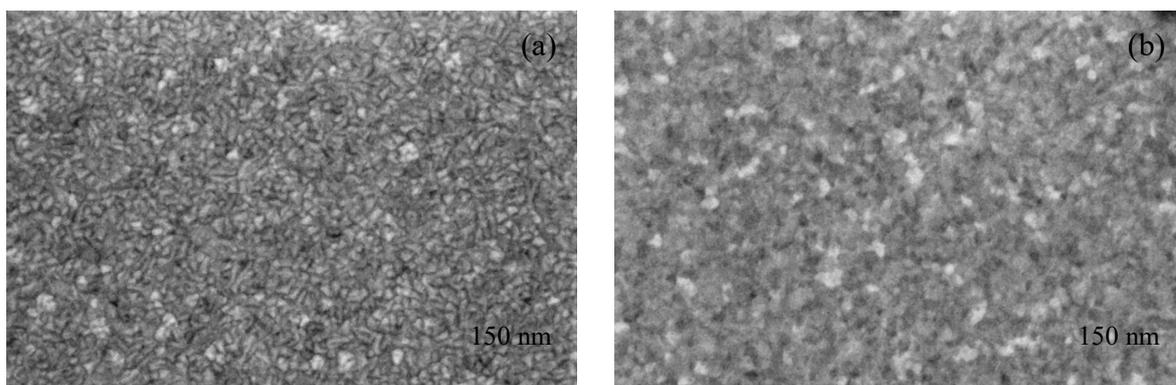


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности пленки исходной толщиной 73 nm до ИПО (a) и после четырех ИПО (b).

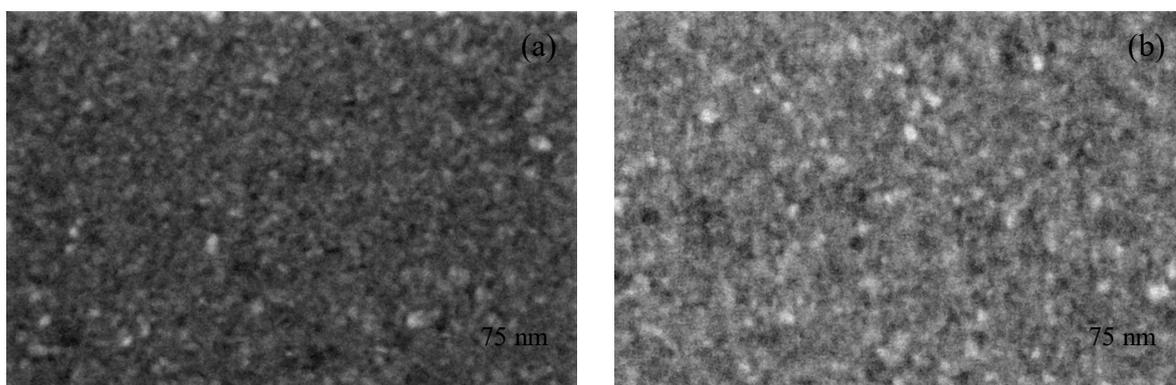


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности пленки исходной толщиной 17 nm до ИПО (a) и после четырех ИПО (b).

Таким образом, показано, что длительная ионная бомбардировка тонких пленок Pt, проводимая со средней энергии ионов ниже порога распыления, не влияет на микроструктуру, удельное сопротивление и остроту текстуры пленки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0017. СЭМ исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Диагностика микро- и наноструктур" при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

1. I.Amirov, R.Selyukov, V.Naumov. Proceedings of the International Conference "Micro- and Nanoelectronics-2016". P.124.
2. I.I. Amirov, M.O. Izyumov, V.V. Naumov and E.S. Gorlachev. J. Phys. D: Appl. Phys. 54 (2021) 065204.
3. W.E.Sweeney Jr., R.E.Seebold, and L.S.Birks. J. Appl. Phys. 31 (1960) 1061.
4. Труды ФТИАН. Т.28 / отв. ред. Т.М.Махвиладзе, Москва: Наука, 2019.
5. P.В.Селюков, М.О.Изыюмов, В.В.Наумов. Поверхность. № 8 (2020) 26.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПЛЁНОК  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ  
THE INFLUENCE OF ION TREATMENT ON THE PROPERTIES OF RARE  
EARTH IRON-GARNET FILMS**

С.В. Томилин, А.А. Сыров, С.Д. Ляшко, В.Н. Бержанский

S.V. Tomilin, A.A. Syrov, S.D. Lyashko, V.N. Berzhansky

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,  
просп. Вернадского 4, г. Симферополь, Российская Федерация,  
Республика Крым, 295007, e-mail: tomilin\_znu@mail.ru;*

The paper presents the results of studying the features of the structural, optical and magneto-optical properties of epitaxial iron-garnet films (EIGF), which doped by rare-earth elements, after inhomogeneous ion etching through a mask. It was shown that when using a cylindrical mask, an EIGF etching profile nearly to elliptical is formed. The thickness of the EIGF in different parts of the etching profile determines the form of the transmittance and the magneto-optical Faraday effect spectra.

Эпитаксиальные плёнки феррит-гранатов (ЭПФГ), легированные редкоземельными элементами, применяются для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля. Такие плёнки, выращенные на подложках немагнитных гранатов, имеют монокристаллическую структуру и обладают высокой степенью структурного совершенства. Принцип применения таких плёнок основан на магнитооптическом эффекте Фарадея, при этом распределение намагниченности в плоскости плёнки позволяет не только фиксировать величину магнитного поля, но и визуализировать его распределение. Для эффективного применения ЭПФГ их поверхность подвергается ионно-плазменной обработке. Это необходимо как в качестве постростовой обработки (удаление поверхностного слоя, снижение шероховатости), так и для придания определённого профиля (снятие краевых напряжений, форм-фактор и т.д.), отдельно может применяться методика послойного травливания для исследования внутренней структуры плёнки и размерных зависимостей магнитных и магнитооптических эффектов.

В данной работе ионное травление осуществлялось с использованием вакуумной установки «МБУ ТМ Плазма 06» (НИИ ТМ, Зеленоград) в плазме  $Ar^+$  при давлении 1 Па (остаточное давление атмосферных газов не хуже  $5 \cdot 10^{-3}$  Па). В данной установке плазма генерируется за счёт тлеющего ВЧ-разряда (13.6 МГц). Травление поверхности

образца происходит за счёт ВЧ-смещения на предметный столик от независимого генератора (13.6 МГц). Общая схема реакторной камеры установки для ионно-плазменного травления показана на рис. 1а.

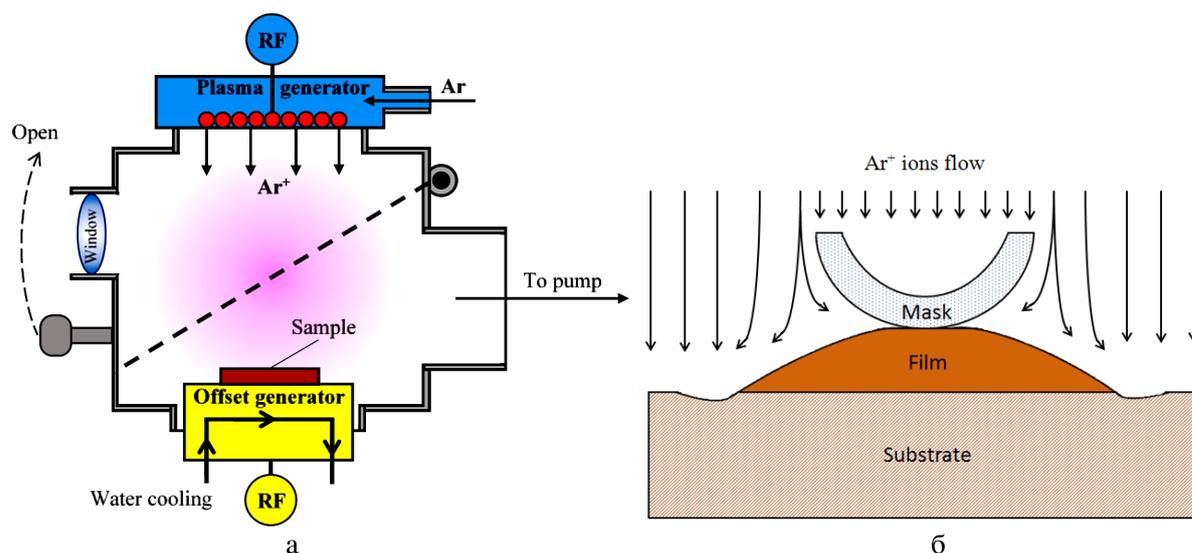


Рис. 1 – Схема эксперимента: а – схема реакторной камеры установки «МВУ ТМ Плазма 06», б – схема формирования профиля ЭПФГ с помощью цилиндрической маски.

Fig. 1 – Scheme of the experiment: a – scheme of the reactor chamber of the machine «MVU TM Plasma 06», b – scheme of EIGF profile formation using a cylindrical mask.

Для формирования гладкого профиля поверхности ЭПФГ с помощью ионного травления применялась цилиндрическая маска из кристаллического кварца (рис. 1б). На краях такой маски формируются неоднородные ионные потоки, что приводит к неоднородной скорости травления и, как следствие, к формированию гладкого профиля плёнки на границах области травления. Профиль травления, полученный при использовании маски с радиусом закругления 6 мм, показан на рис. 2.

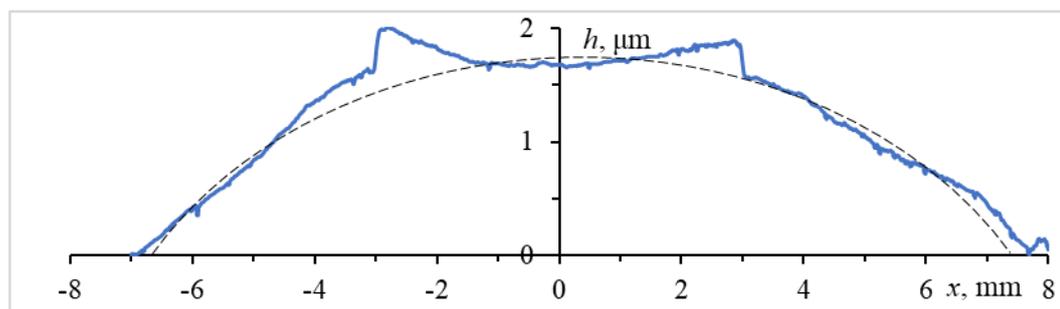


Рис. 2 – Профиль ЭПФГ после ионного травления с помощью цилиндрической маски.  
Fig. 2 – EIGF profile after ion etching using a cylindrical mask.

Видно, что в результате формирования неоднородного плазменного потока под маской образуется профиль травления близкий к эллиптическому. Характерные симметричные выступы «кошачьи уши», присутствующие на расстоянии примерно 3 мм от центра маски, образовались в результате переосаждения распылённого

материала плёнки и представляют собой аморфный конденсат из гранатообразующих оксидов.

Результаты исследования оптических и магнитооптических характеристик плёнки ЭПФГ в различных участках профиля травления показаны на рис. 3. В частности, на рис. 3а показаны спектры оптического пропускания образца на участках с координатами, соответствующими рис. 2 (координаты в миллиметрах указаны в легенде). Видно, что на «толстых» участках (координаты 0 – 2 мм) в спектрах присутствуют периодические осцилляции, связанные с интерференцией в слое ЭПФГ. На «тонких» участках профиля (координаты 3 – 6 мм) интерференция отсутствует, а пропускание в видимой области возрастает.

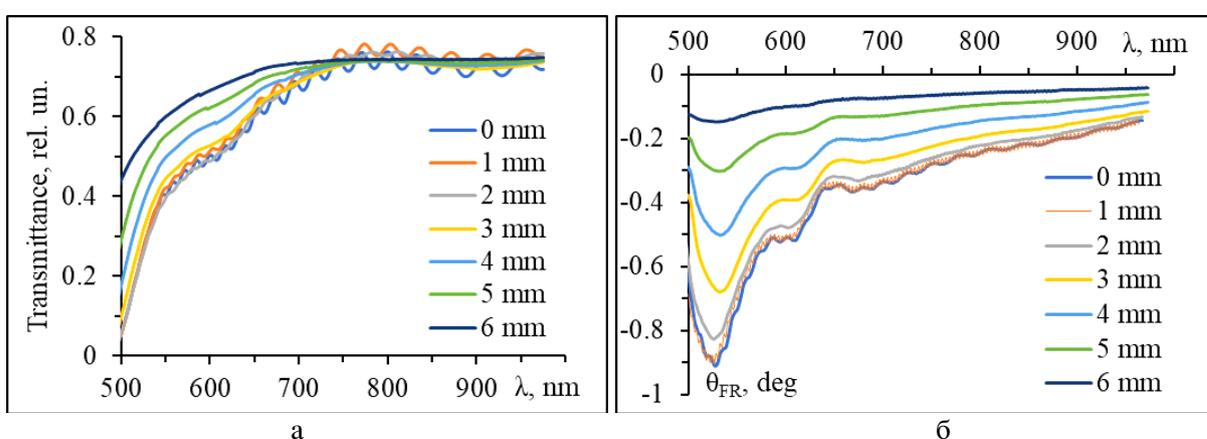


Рис. 3 – Оптические (а) и магнитооптические (б) характеристики ЭПФГ на разных участках профиля травления (указаны в легенде, координаты в миллиметрах соответствуют рис. 2)  
 Fig. 3 – Optical (a) and magneto-optical (b) characteristics of the EIGF at different areas of the etching profile (indicated in the legend, coordinates of millimeters are corresponded to Fig. 2)

Аналогично магнитооптический эффект Фарадея (рис. 3б) в «толстой» части профиля имеет спектральные осцилляции, связанные с интерференцией, которые исчезают по мере уменьшения толщины плёнки, при этом величина эффекта Фарадея также существенно снижается в 4 – 6 раз (для различных  $\lambda$ ).

Таким образом показано, что методом ионного травления поверхности плёнок ЭПФГ с применением цилиндрических масок возможно получить профиль травления близкий к эллиптическому. Исследования оптических и магнитооптических характеристик ЭПФГ в различных участках профиля травления выявили, что структура спектров пропускания и магнитооптического эффекта Фарадея полностью определяется толщиной плёнки феррит-граната на данном участке профиля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного Совета Республики Крым, постановление № п653-2/23 от 30.01.2023.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ТРАВЛЕНИЯ ИОНСОДЕРЖАЩИМИ РЕАКТИВАМИ НА  
ФРАГМЕНТЫ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПЛАСТИН БЕТА-ОКИДА ГАЛЛИЯ  
IMPACT OF ETCHING VIA ION-CONTAINING REAGENTS ONTO FRAGMENTS OF  
BETA GALLIUM OXIDE SYNTHESIZED PLATES

М.Д. Шарков<sup>1</sup>, М.Е. Бойко<sup>1</sup>, П.Н. Бутенко<sup>1</sup>, А.А. Заричный<sup>1</sup>, А.В. Чикиряка<sup>1</sup>,  
В.М. Крымов<sup>1</sup>, В.И. Николаев<sup>1</sup>  
M.D. Sharkov<sup>1</sup>, M.E. Boiko<sup>1</sup>, P.N. Butenko<sup>1</sup>, A.A. Zarichny<sup>1</sup>, A.V. Chikiryaka<sup>1</sup>,  
V.M. Krymov<sup>1</sup>, V.I. Nikolaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург,  
Российская Федерация, [mischar@mail.ru](mailto:mischar@mail.ru)

The impact of chemical-etching-and-annealing procedures onto a set of beta gallium oxide samples has been studied using scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. Forming of etch pits at a surface of beta gallium oxide due to chemical-etching-and-annealing has been stated. The disappearance of non-stoichiometric and spatially deviated phases within the samples subjected to chemical-etching-and-annealing has been shown.

В число ионно-индуцированных процессов входят процедуры, предполагающие химическое воздействие ионсодержащих жидких реактивов на материалы. К таковым процедурам относятся, к примеру, окислительно-восстановительные реакции, а также обработка образцов посредством химического травления с применением жидкофазных растворов щелочей либо кислот.

В данной работе исследуется состояние фрагментов пластины бета-оксида галлия  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , подвергнутых цепочке процессов последовательного химического травления и отжига.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 4.9 эВ и активно используется в качестве подложек для образцов. По этой причине процедуры роста  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  предусматривают высокую степень совершенства материала.  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  обладает моноклинной решеткой, группа  $C2/m$  (12), параметры элементарной ячейки  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.80 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.70^\circ$  (карты ICDD #01-074-1776, #00-041-1103).

Образцы, изучаемые в данной работе, были изначально вырезаны высокоточной циркулярной алмазной пилой из объемного кристалла, выращенного методом EFG

(Edge-Defined Film-Fed Growth, т.е. прикраевой рост пленки с подпиткой), с направлением роста  $[010]$  атомной матрицы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Вырезанные фрагменты имели форму тонких параллелепипедов  $2.5 \times 3 \times 0.3$  мм, с большой плоскостью, ориентированной в соответствии с плоскостью  $(\bar{2}01)$  матрицы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

Полученные образцы были подвергнуты серии чередуемых процессов химического травления (ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , концентрация 85% по массе, продолжительность каждой процедуры – 10 минут) и отжига в течение нескольких часов при температуре около 1400 К. Процесс, состоявший из травления и последующего отжига, был последовательно повторен 4 раза, при этом продолжительность отжига составляла 1, 2, 3 и 6 часов на каждом шаге соответственно.

На начальной стадии, а также после второй и четвертой итераций применения последовательной процедуры травления и отжига (здесь и далее – стадии S0, S2, S4 соответственно) были измерены картины растровой электронной микроскопии (РЭМ) и кривые рентгеноструктурного анализа (РСА).

Картины РЭМ были получены на приборе Supra 55VP в режиме вторичных электронов. Данные РСА были зарегистрированы на лабораторном приборе ДРОН-7 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) при  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  излучении ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) с использованием сцинтилляционного детектора SCSD-4С и однокристалльного монохроматора Ge (111), при этом применялись две разные схемы измерения по двум разным схемам –  $\theta$ - $2\theta$ - и  $\omega$ -сканирования.

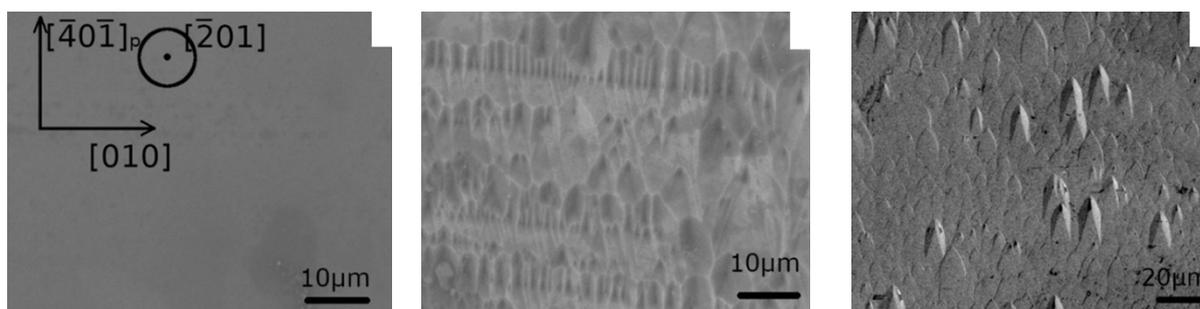


Рис. 1(a).

Рис. 1(b).

Рис. 1(c).

Рис. 1. Картины РЭМ от одного из образцов на стадиях S0 (a), S2 (b), S4 (c).

На Рис. 1 (a, b, c) показаны картины РЭМ от одного из образцов на стадиях S0, S2, S4. На стадии S2 наблюдается большое число ямок на поверхности образца, выстроившихся в ряды вдоль направления  $[010]$ . По-видимому, это ямки травления, известные из литературы [1] и связанные с выходами краевых дислокаций на поверхность образца. На стадии S4 ямки травления сохраняются, но в значительно меньшей концентрации и в хаотическом распределении.

Поскольку образцы, выбранные для исследования, имели форму пластин с плоскостью, соответствующей плоскости  $(\bar{2}01)$   $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, измерения кривых РСА проводились в окрестности рефлекса  $\bar{2}01$  и кратных ему рефлексов (от  $\bar{4}02$  до  $\bar{1}005$ , включая  $\bar{2}01$  как таковой) с брэгговской геометрией в зоне 010 в режимах  $\theta$ -2 $\theta$  и  $\omega$ -сканирования. Т.о., на каждой стадии (S0, S2, S4) было получено 10 рентгеновских кривых дифракционного отражения (КДО).

На Рис. 2(a-f) показаны КДО в стандартной  $\theta$ -2 $\theta$  конфигурации измерений от рефлексов  $\bar{2}01$ ,  $\bar{6}03$ ,  $\bar{4}02$  на стадиях S0, S2, S4 соответственно, а также в режиме  $\omega$ -сканирования для рефлексов  $\bar{2}01$ ,  $\bar{2}01$ ,  $\bar{6}03$  на стадиях S0, S2, S4 соответственно. Рис. 2(e) построен с линейной шкалой интенсивности для специальной цели.

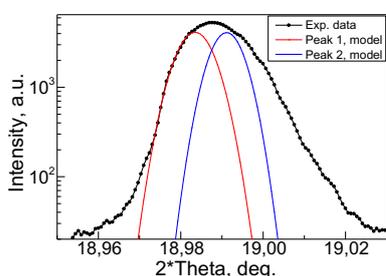


Рис. 2(a).

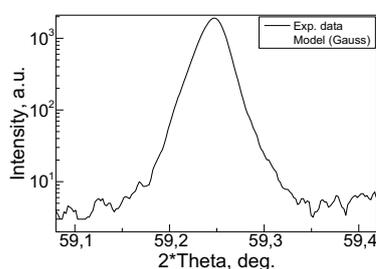


Рис. 2(b).

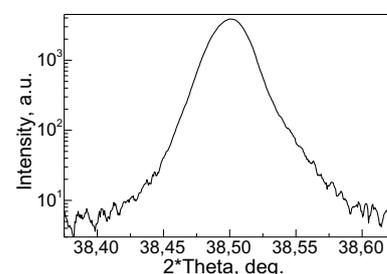


Рис. 2(c).

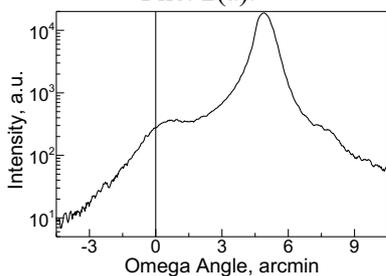


Рис. 2(d).

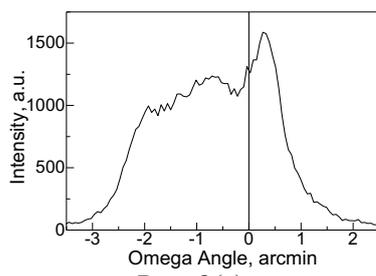


Рис. 2(e).

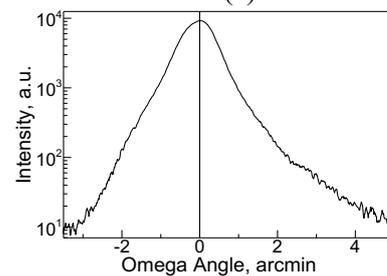


Рис. 2(f).

Рис. 2. Кривые РСА для рефлексов в  $\theta$ -2 $\theta$  режиме:  $\bar{2}01$  на стадии S0 (a),  $\bar{6}03$  на стадии S2 (b),  $\bar{4}02$  на стадии S4 (c) ; в  $\omega$ -режиме:  $\bar{2}01$  на стадии S0 (d),  $\bar{2}01$  на стадии S2 (e),  $\bar{6}03$  на стадии S4 (f). Рис. 2(e) приведен с линейной шкалой для наглядности при объяснении ситуации.

Общая оценка всех кривых РСА, полученных в режиме  $\theta$ -2 $\theta$  сканирования, по модели Вильямсона-Холла [2] без учета аппаратной функции показывает, что на всех стадиях величина области когерентного рассеяния (ОКР) определяется в диапазоне 400–600 нм.

Кривые РСА, полученные на стадии S0, показывают (см., напр., Рис. 2(a)) расщепление рефлексов на два (как минимум) отдельных пика, отвечающих фазам со слегка различающимися между собой параметрами решетки. На дифракционных картинах такая ситуация отражается в виде сильно искаженной формы кривой со сплюсненной верхней частью, что не позволяет проводить единую аппроксимацию

КДО на основе стандартных подходов (функциями Гаусса, Лоренца, Войта, псевдо-Войта и т.д.). Появление компонент с измененными параметрами ячейки может говорить о присутствии в образцах нестехиометрических фаз. В свою очередь, кривые  $\omega$ -сканирования на стадии S0 показывают присутствие фазы с отклонением направления  $[\bar{2}01]$ . Например, на Рис. 2(d) видно, что в образце присутствует фракция блоков с ориентацией решетки, отклоненной на угол около  $5 \text{ arcmin}$  относительно основной части доменов мозаики.

На стадии S2  $\theta$ - $2\theta$  кривые РСА уже приобретают форму, не свидетельствующую о возможном существовании в образцах каких-либо фаз с измененными параметрами решетки (см., напр., Рис. 2(b)). Однако КДО в  $\omega$ -режиме, например, в ситуации, иллюстрируемой Рис. 2(e), демонстрирует наличие фазы с отклонением направления  $[\bar{2}01]$  на величины  $0.8\text{--}1.8 \text{ arcmin}$  от основной фазы. Искаженная форма кривой на Рис. 2(e) особенно наглядно видна при линейной шкале интенсивности, которая и использована на данном рисунке.

Наконец, КДО, полученные на стадии S4 (напр., Рис. 2(c) для  $\theta$ - $2\theta$  схемы, Рис. 2(f) для  $\omega$ -режима), обладают стандартной формой в диапазоне интенсивностей до двух порядков величины ниже максимума. На стадии S4 дифракционные кривые не демонстрируют присутствия в образцах каких-либо нестехиометрических фрагментов с измененными параметрами решетки, а равно фракций, существенных по объему и отклоненных по направлению  $[\bar{2}01]$  относительно основной фракции.

Таким образом, можно сформулировать ряд гипотез, что:

(1) на стадии S0 образцы (вероятно, в результате воздействия циркулярной пилы) демонстрируют существование нестехиометрических и отклоненных фракций;

(2) на стадии S2 в образцах формируется большое количество краевых дислокаций и сохраняются отклоненные фракции, в то время как нестехиометрические фазы перестают проявляться;

(3) на стадии S4 концентрация краевых дислокаций в образцах падает, отклоненные фракции не демонстрируют признаков присутствия.

[1] O. Ueda, N. Ikenaga, K. Koshi, K. Iizuka, A. Kuramata, K. Hanada, T. Moribayashi, S. Yamakoshi, M. Kasu. Jpn. J. Appl. Phys. 55, 1202BD (2016).

[2] J.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metall. 1 (1), 22–31 (1953).

*Секция 5. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология*

*Section 5. Plasma-surface interaction – physics and technology*



## ALUMINIUM OXIDATION IN PLASMA OF ABNORMAL GLOW DISCHARGE.

A.A. Pisarev<sup>1</sup>, G.M. Tarasyuk<sup>1</sup>, P.V. Borisjuk<sup>1</sup>, M.G. Isaenkova<sup>1</sup>, Yu.Yu. Lebedinskii<sup>1 2</sup>,  
M.M.Zaripova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *National Research Nuclear University MEPhI, Moscow 115409, Kashirskoe shosse 31,  
Russia*

<sup>2</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology (MIPT), Dolgoprudny 141700, Institutskii Lane 9,  
Russia*

Aluminum oxide layers in all its various forms have become widespread due to the unique combination of properties that can be modified by varying the conditions of their growth. The alumina layer can either be applied to the substrate by chemical and physical methods or grown by oxidation. For practical purposes, layers of various thicknesses and structures are needed. The standard method for obtaining thick (of the order of 100-1000 nm) porous layer is electric arc anodization in weak electrolytes. The standard method for obtaining thin (about 10 nm) layers is thermal oxidation. Dense layers of intermediate thickness are difficult to obtain by such methods. There are few papers in the literature that investigate the possibility of obtaining oxide layers with a thickness of tens of nanometers by oxidizing aluminum in oxygen plasma [1-5]. The description of the kinetics of the oxidation process in those works was given on the basis of the assumption of the diffusion character of oxygen transfer from the surface into the interior of the metal. This approach is absolutely unsuitable for description the transport of oxygen and aluminum through the oxide layer, since both oxygen and aluminum in the oxide are in the form of ions, and an electric charge is formed on the surface of the dielectric facing the plasma, so that the transport of oxygen coming from the plasma must occur under by the action of an electric field in the oxide dielectric layer. In this work, experiments on plasma enhanced oxidation (PEO) were carried out on the oxidation of aluminum in the anomalous glow discharge oxygen plasma, which provides uniform treatment over the entire surface of samples of arbitrary shape. Also, a simple model was proposed for description of the oxidation kinetics, taking into account oxygen transport in the electric field.

Oxidation experiments were carried out with aluminum samples in the form of a tube 10 mm in diameter, which was used as the anode, and the central molybdenum electrode wrapped in aluminum foil served as the cathode. Before the experiment, the sample was etched in plasma in an Ar:H = 4:1 mixture (pressure 100 Pa, voltage 200 V). Oxidation was performed at a voltage of 400-500 V and an oxygen pressure of 300 Pa.

Figure 1 demonstrates a time dependence of the voltage on the discharge. One can see that  $U(t)$  increases. The power supply operated in the constant power mode; therefore increase of the

voltage is to be accompanied by respective decrease of the current. This effect can be interpreted as an increase of the electric resistance of the anode due to growth of an oxide layer on its surface.

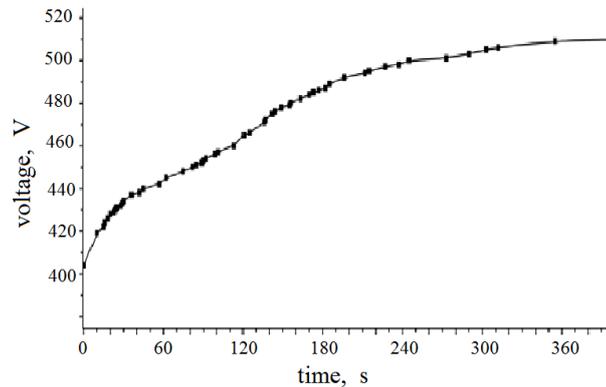


Figure 1 Voltage on the discharge as a function of time of oxidation.

After oxidation, the surface topography and oxygen content were studied using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX); the phase composition and the chemical bonds of oxygen and aluminum were studied by using X-ray phase analysis (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively.

Measurements of the oxygen content by the EDX (Figure 2) showed that the oxygen content in the sample increased with time. If to assume that all oxygen is bound in the oxide, then this indicates an increase in the thickness of the oxide layer, compared with the natural layer with a thickness of the order of several nanometers. The thickness of the oxide layer increased, despite the fact that the temperature during the experiment was low (about 400°C) and the diffusion coefficient at this temperature is negligible.

After plasma treatment, the surface roughness increased (Figure 3) as it was observed by SEM. This may be due to the formation of new phase precipitates with a larger unit cell volume due to the inclusion of oxygen.

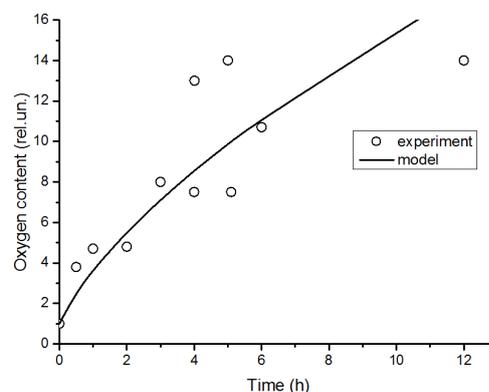


Figure 2 Oxygen content measured by EDX, normalized to the initial content, depending on the time of treatment in oxygen plasma. Points - experiment, line - calculation.

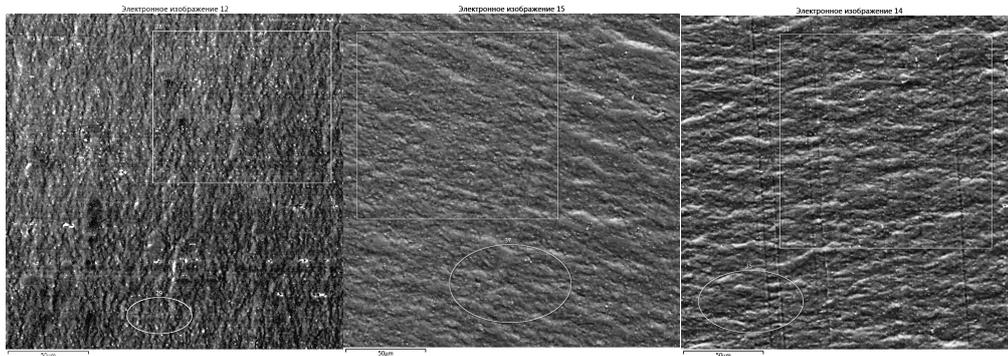


Figure 3 Surface relief before and after plasma treatment for 30 minutes and 3 hours

In XRD spectra after treatment in oxygen plasma (Figure 4), characteristic reflections of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were observed, which indicates the formation of a crystalline phase of aluminum oxide. The oxide lines are very narrow, and there is no halo characteristic of the amorphous phase in the spectra. This may indicate the absence of an amorphous phase, which is usually observed in thin (a few nm thick) oxide layers. However, the oxide layers are very thin, and a small halo can be difficult to see. Therefore, the final conclusion about the absence of an amorphous phase is still questionable.

X-ray photoelectron spectroscopy studies (Figure 5) confirm the formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . XPS provides information about chemical compounds in a thin subsurface layer of a material (several atomic layers). Therefore, both the oxide and the metal are visible in the initial sample, while the metal line disappears in oxidized aluminum.

Modeling of the increase in the thickness of the oxide layer described in literature was carried out using the concepts of the diffusion nature of the process. Nevertheless, diffusion is the process characterised as random thermally activated jumps in different directions with a net flow in the direction of decreasing concentration.

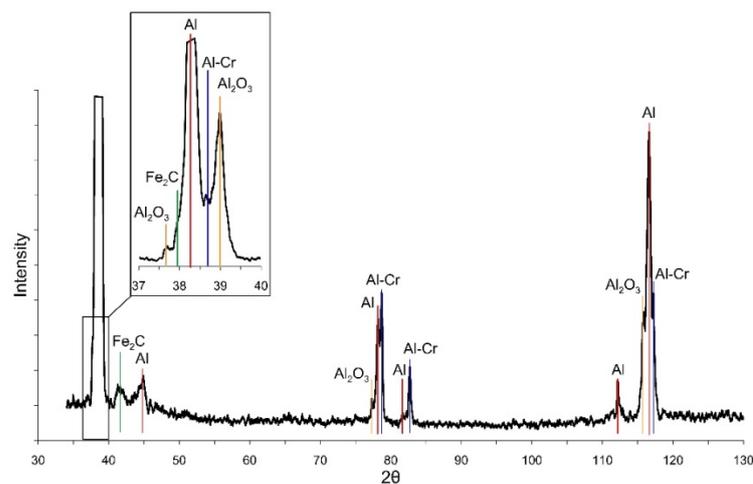


Figure 4 XRD spectrum of the sample after plasma anodizing for 3 hours

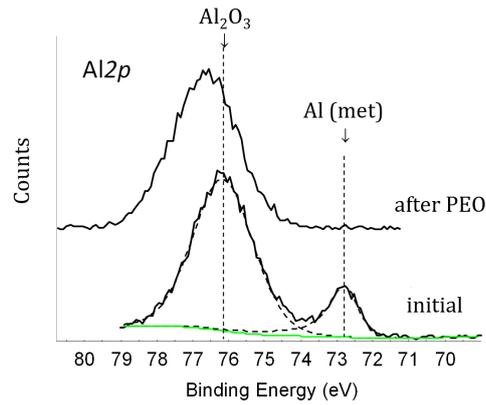


Figure 5 XPS spectra (Al2p line) measured for the original sample (lower spectrum) and the sample after plasma enhanced oxidation (upper spectrum)

However, for plasma oxidation, this approach is unacceptable. The oxygen that comes from the plasma is in the form of a negative ion in the oxide. The metal (as an anode) at the interface with the oxide is under a positive potential relative to the free surface of the oxide. Therefore, oxygen moves in the oxide from the free surface to the interface in one direction under the action of an electric field, but not as a result of random walks characteristic of diffusion. The ion accelerates in the field, collides with metal atoms and loses energy, then accelerates again, and so on, until it reaches the interface with the metal, where it binds to aluminum and increases the thickness of the oxide layer. Based on such a primitive model, one can obtain the following formula for the increase of the thickness of the oxide layer

$$x/x_0 = (1 + A t)^{2/3},$$

where  $A = (2/3)Kx_0^{-3/2}$ ,  $x_0$  – a thickness of the original natural oxide layer,  $K = (n/N_0)(2IUe/m)^{1/2}$ ,  $n$  – a concentration of movable oxygen,  $N_0$  – a concentration of oxide,  $l$  – a characteristic free path of oxygen when moving through oxide,  $U$  – a voltage between the free outer surface of the oxide and the interface between the oxide layer and the mother aluminium metal,  $e$  – an ion charge,  $m$  – an ion mass. Parameter  $A$  is characterized by a high degree of uncertainty. Nevertheless, the formula describes the experimental data well (Figure 2) using the adjusted values of the parameter  $A$ .

[1] P L Worledge and D White, Br. J. Appl. Phys. 18 (1967)1337.

[2] A. Quade, H. et al., Thin Solid Films. 377-378 (2000) 626

[3] M.T. Jamil, Jet al., Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 12 (2017) 595

[4] J.A. Baier-Saip, et al., Surface & Coatings Technology 195 (2005) 168

[5] V.I. Khvorostov, et al., Patent RU2581610C1 Priority to RU2014151166/07A

## MECHANISMS OF METHYL GROUP ELIMINATION FROM LOW-K SURFACE WITH LOW-ENERGY Ar/He ATOMS AND IONS

A.A. Sycheva<sup>1</sup>, A.A. Solovykh<sup>1,2</sup>, E.N. Voronina<sup>1,2</sup>, O.V. Proshina<sup>1</sup>, T.V. Rakhimova<sup>1</sup>,  
A.P. Palov<sup>1</sup>, A.T. Rakhimov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2),  
Leninskie gory, Moscow 119991, Russian Federation  
sycheva.phys@gmail.com;*

<sup>2</sup>*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 1(2), Leninskie gory, Moscow,  
119991, Russian Federation*

Continuous downscaling of very large-scale integrated circuits (VLSI) brings many challenges to modern micro- and nanoelectronics. Increasing resistive-capacitive delay, dynamic power consumption and cross-talk noise become the main obstacles for this process. To reduce these effects nanoporous organosilicate glass (OSG) films with a low dielectric constant (low- $k$  materials) are implemented as interlayer insulators between copper interconnects of VLSI [1]. Particular structure of these materials (amorphous SiO<sub>x</sub> matrix with nanosized pores covered by hydrophobic methyl CH<sub>3</sub> groups) enables to achieve ultra-low  $k$  values ( $k < 2.5$ ) but makes them quite sensitive to different types of irradiation.

Thin low- $k$  films can be damaged during VLSI manufacturing by radicals, ions and VUV photons of low-temperature plasma. Copper diffusion into dielectric is another reason of the material degradation [1]; it can be prevented by the deposition of ultrathin barrier layers of refractory metals (Ta, W, etc.) on the surface of the films. To enhance the adhesion of metal atoms with low- $k$  surfaces it is necessary to carry out their functionalization by removing methyl groups from the uppermost layers of the film. For this purpose low-energy (up to ~ 20 eV) noble gas ion irradiation is presumed to be one of most promising approach [2–4].

Such a pretreatment could be carried out in radiofrequency (rf) plasma generated by external electron beam ionization (e-beam-sustained discharge) with additional rf biasing; the main advantage of such a discharge is the possibility to control independently incident ion flux and spectrum. However, to reduce the low- $k$  material degradation the precise control over all plasma parameters during such a treatment is of critical importance.

Computer simulations can gain valuable insights into the mechanisms of the various processes both in plasma itself and on the low- $k$  surface under the conditions of plasma processing. Recently a complex numerical simulation approach (Fig. 1) was applied to estimate the possibility of low- $k$  surface functionalization in e-beam rf discharge in He and Ar [2, 3]. One-dimensional Particle-in-Cell Monte Carlo model [5, 6] developed in Lomonosov Moscow State University was applied to study e-beam He and Ar plasma and to calculate

fluxes and energy and angle distributions of incident ions near the samples under different conditions (gas pressure, rf voltage, and rf frequencies); and a relative contribution of fast neutral atoms into the overall fluxes was estimated. To determine optimal conditions for surface functionalization at bottom and walls of nanosized trenches with high ( $\sim 10$  and larger) aspect ratio an analytical approach [2] was used. And the possibility and potential mechanisms of  $\text{CH}_3$  group elimination with low-energy ions were studied with *ab initio* density functional theory (DFT) method.

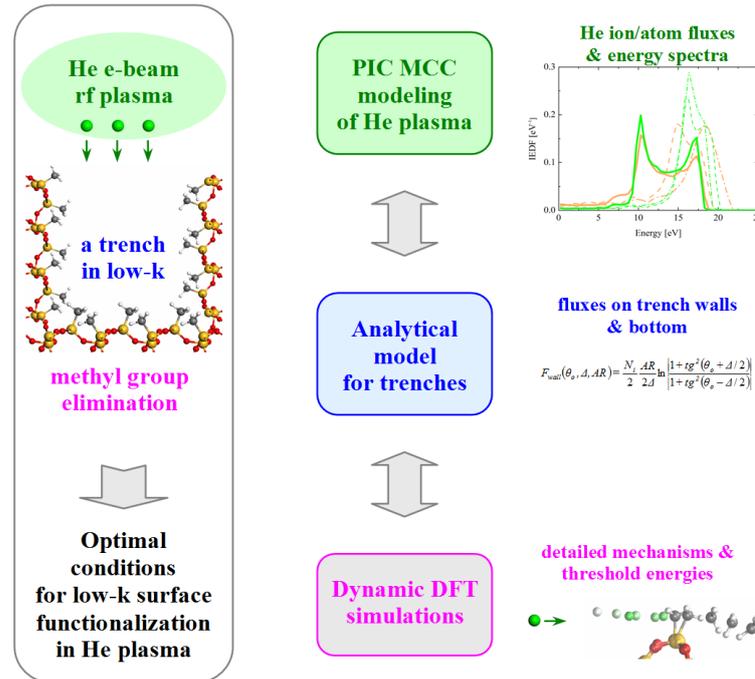


Fig. 1. A general scheme of the applied complex numerical approach for He e-beam plasma.

In this work we will present the main results obtained in DFT simulations and describe the special features of interaction of light (He) and heavy (Ar) low-energy ions/fast atoms with methyl groups at low- $k$  surfaces. DFT calculations were carried out with VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) code [7] within GGA approximation (PBE exchange-correlation functional, PAW pseudopotentials [8], plane wave basis set with 400 eV energy cutoff). In dynamic simulations microcanonical NVE ensemble was applied; time steps were chosen in dependence of the initial kinetic energy and trajectories were monitored for  $\sim 1$ – $2$  ps. To reduce of computational cost a simplified molecular model of a polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) particle with one methyl group was chosen; such a model consists of essential bonding of low- $k$  films and was successfully applied to simulate reactions on their surface [9, 10].

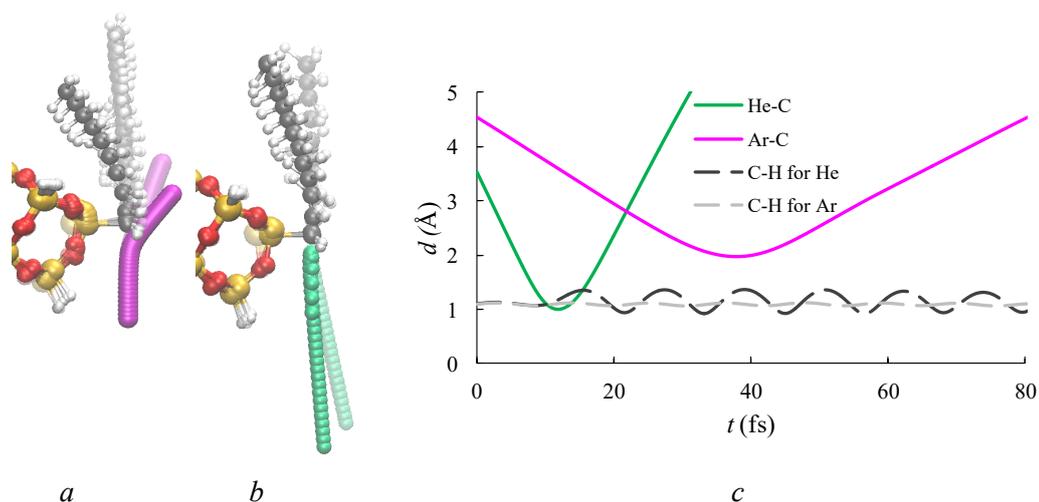


Fig. 2. *a, b* – sequential snapshots of the POSS model in the case of 15 eV Ar (*a*)/He (*b*) atom (vivid colors) and ion (shaded colors) impact perpendicular to the Si–C bond. He, Ar, C, Si, O, and H atoms are indicated with green, magenta, gray, orange, red, and white balls, respectively. Time intervals are 2.5 fs for incident particles and 10 fs for other atoms; *c* – time dependencies of interatomic distances in case of He/Ar atom impact with initial energy 15 eV.

The results obtained showed that low-energy He/Ar atoms and ions are able to remove methyl groups. The minimum initial energy  $E_{\text{th}}$  of incident particle for the Si–C bond breaking is estimated to be  $\sim 10$ – $11$  eV. This value corresponds to the case when the particle moves almost perpendicular to the bond and rises with decreasing the incident angle. It was found that the mechanism of Ar atom interaction with POSS molecule is mainly collisional (Fig. 2*a*, vivid colors). Heavy and large Ar atoms move slowly enough and cannot come too close to the methyl group (the minimal C–Ar distance is  $\sim 2.0$  Å, Fig. 2*c*), so they are able to cause only substantial displacement of the central C atom and a notable deformation of the POSS molecule, while only slight vibrations of C–H bonds within the methyl groups were initiated. The energy transferred to an eliminated  $\text{CH}_3$  group is spent mainly to its translational movement. In case of He irradiation (Fig. 2*b*, vivid colors), the light and fast incident atoms can approach the C atom to the distances  $\sim 1.0$  Å, which are comparable with the C–H bond length in the methyl group (1.1 Å, Fig. 2*c*). As a result, the impact of an He atom induces significant perturbations of the electronic density of the whole  $\text{CH}_3$  group, initiating fast vibrations of C–H bonds and leading to the group elimination from the molecule.

DFT simulations with the excess positive charge ( $+1e$ ), representing the ion impact on low- $k$  surface, showed the decrease in the threshold energy  $E_{\text{th}}$ . This effect is closely related to some remarkable changes in POSS structure. During the collision with ion (Fig. 2*a,b*, shaded colors), the Si–C bond breaks and the Si atom moves deeper into the POSS cage. As a result of such a displacement, the  $\text{SiO}_3$  fragment becomes almost flat and the electron density is

redistributed significantly causing the appearance of an excess positive partial charge near the Si atom. It means that the attraction between the methyl group and the Si atom becomes much weaker, and the energy required for this group removal is decreased. Such a configuration of the displaced Si atom with the localized excess positive charge can be considered a charge defect formed by ion impact.

In summary, performed calculations confirmed the possibility of methyl group elimination from the low- $k$  surfaces by Ar and He ions of energy less than 20 eV. Due to the low energy of incident particles, the surface modification occurs only in a very thin uppermost layer of the material and, therefore, such an irradiation should not change the properties of the whole low- $k$  film. The results obtained could be used to develop the technology of preliminary low- $k$  surface functionalization aimed at subsequent formation of diffusion barriers.

The research is supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR), Grant № 18-29-27001, and is carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University [11].

- [1] M.R. Baklanov, J.F. de Marneffe, D. Shamiryan, et al., *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 041101.
- [2] A.P. Palov, O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.T. Rakhimov, and E.N. Voronina, *Plasma Process. Polym.* 18 (2021), 2100007.
- [3] E.N. Voronina, A.A. Sycheva, A.A. Solovykh, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* 40 (2022) 062203.
- [4] A.A. Solovykh, A.A. Sycheva, and E.N. Voronina, *Technical Physics Letters* 48 (2022) 15.
- [5] T.V. Rakhimova, O.V. Braginsky, V.V. Ivanov, et al., *IEEE Trans. Plasma Sci.* 35 (2007) 1229.
- [6] A.S. Kovalev, K.A. Kurchikov, O.V. Proshina, et al., *Phys. Plasmas* 26 (2019) 123501.
- [7] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [8] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, (1999) 1758.
- [9] E.N. Voronina, Yu.A. Mankelevich, T.V. Rakhimova, D.V. Lopaev, *J. Vac. Sci. Technol. A* (2019) 061304.
- [10] M. Chaudhari and J. Du, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (2011) 031303.
- [11] V. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko, et al., *Supercomputing Frontiers and Innovations* 6 (2019) 4.

**ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ДЛЯ  
ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ В УСЛОВИЯХ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
PLASMA MODIFICATION OF TITANIUM SURFACE FOR IMPROVEMENT  
ITS OXIDATION STABILITY AT ELEVATED TEMPERATURES**

В.И. Шиманский<sup>1</sup>, Д.В. Есипенко<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>1</sup>, В.М.  
Асташинский<sup>2</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2</sup>  
V.I Shymanski<sup>1</sup>, D.V. Esipenko<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, г. Минск, Беларусь, e-mail:*

[shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2</sup>*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук  
Беларуси, г. Минск, Беларусь*

*In the present work the phase composition of the Ti-Zr-Nb alloys after compression plasma flows influence and oxidation at 600 °C was investigated. The ternary TiZrNb alloys based on both high-temperature phase and low-temperature phase of titanium were formed in dependence on the absorbed energy density. It was shown increasing in oxidation resistance of the ternary alloys that results from niobium phase releasing from the solid solutions.*

Титановые сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, требующих использования в условиях открытой воздушной атмосферы при повышенных температурах. Как правило, окисление титана при относительно невысоких температурах затруднено ввиду наличия барьерного слоя в виде тонкой пленки оксида титана TiO<sub>2</sub>, однако при увеличении температуры свыше 500 – 600 °C происходит резкое повышение коэффициента диффузии кислорода в титане и интенсивное окисление приповерхностного слоя. Таким образом, актуальным является разработка подходов модифицирования структурно-фазового состояния титана и его сплавов, которое позволит предотвратить быстрое окисление. В настоящей работе предложено использовать воздействие импульсными высокоэнергетическими плазменными потоками на поверхность титана, приводящее к изменению его зеренной структуры и дополнительному легированию атомами металлов с целью создания термически стойких приповерхностных слоев.

Объектами исследования являлись образцы технически чистого сплава титана VT1-0, на которые были нанесены покрытия Zr и Nb. Толщина каждого из покрытий составляла от 1 до 2 мкм. Размеры образцов составляли 10×10 мм и толщина 3 мм. Образцы подвергались воздействию компрессионными плазменными потоками, генерация которых осуществлялась в камере магнитоплазменного компрессора в остаточной атмосфере азоте, давление которой составляло 400 Па. В эксперименте варьировалась плотность поглощенной энергии, что достигалось при изменении расстояния между поверхностью образца и электродом от 8 до 12 см. Впоследствии образцы отжигались в муфельной печи в условиях воздушной атмосферы при температуре 600 °C в течение 8 часов. В работе изучался фазовый состав модифицированных образцов с помощью рентгеноструктурного анализа на

дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения в геометрии параллельных пучков.

На рисунке 1 представлены рентгенограмма образца титана, подвергнутого высокотемпературному окислению при температуре 600 °С в течение 8 часов. Полученные свидетельствуют о формировании в приповерхностном слое достаточно толстого слоя оксида титана TiO<sub>2</sub> (модификация рутила) и переходной фазы твердого раствора α-Ti(O), содержание кислорода в которой недостаточно для формирования оксидной фазы.

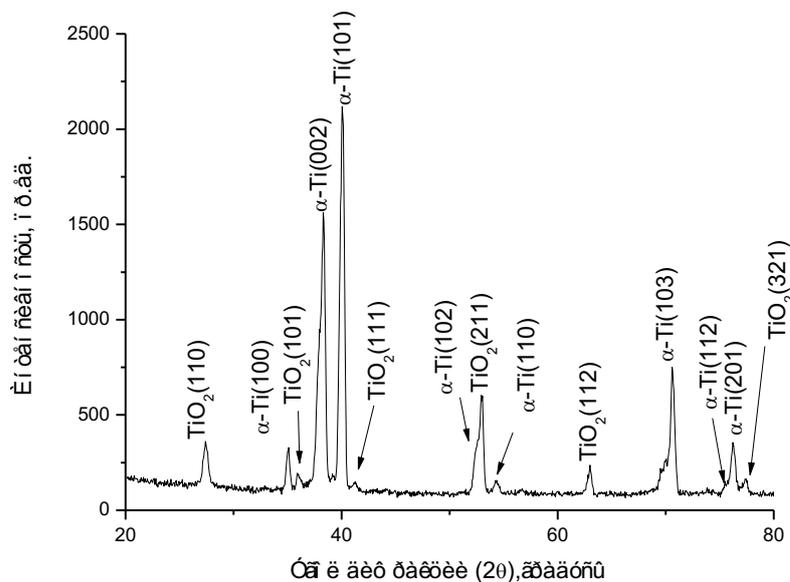


Рисунок 1 – Рентгенограмма титана после отжига на воздухе при 600 °С в течение 8 часов

Воздействие компрессионными плазменными потоками с выбранными энергетическими параметрами приводит к полному плавлению покрытий циркония и ниобия, а также к частичному плавлению подложки титана. Взаимодействие плазменного потока с поверхностью расплавленного слоя металла способствует его перемешиванию и гомогенизации элементного состава, которая сохраняется после скоростной кристаллизации расплава. Так, согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, представленных в таблице 1, при увеличении плотности поглощенной энергии, т.е. с уменьшением расстояния ( $L$ ), уменьшается концентрация циркония и ниобия. Общая концентрация циркония и ниобия достигает максимального значения, равного 29,2 ат. % при  $L=12$  см. Различные концентрации циркония и ниобия в модифицированных слоях титана позволили сформировать сплавы трех типов: β-сплав (7,9 ат. % Zr и 21,3 ат. % Nb), (α+β)-сплав (7,6 ат. % Zr и 9,6 ат. % Nb) и α-сплав (1,7 ат. % Zr и 5,2 ат. % Nb).

Таблица 1 – Элементный состав сплавов Ti-Nb-Zr после обработки компрессионными плазменными потоками

Режим плазменной обработки	Концентрация, ат. %		
	Ti	Zr	Nb
$L=8$ см	93,1	1,7	5,2
$L=10$ см	82,8	7,6	9,6
$L=12$ см	70,8	7,9	21,3

Высокотемпературное окисление сформированных сплавов TiZrNb приводит к изменению их фазового состава, что было исследовано методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

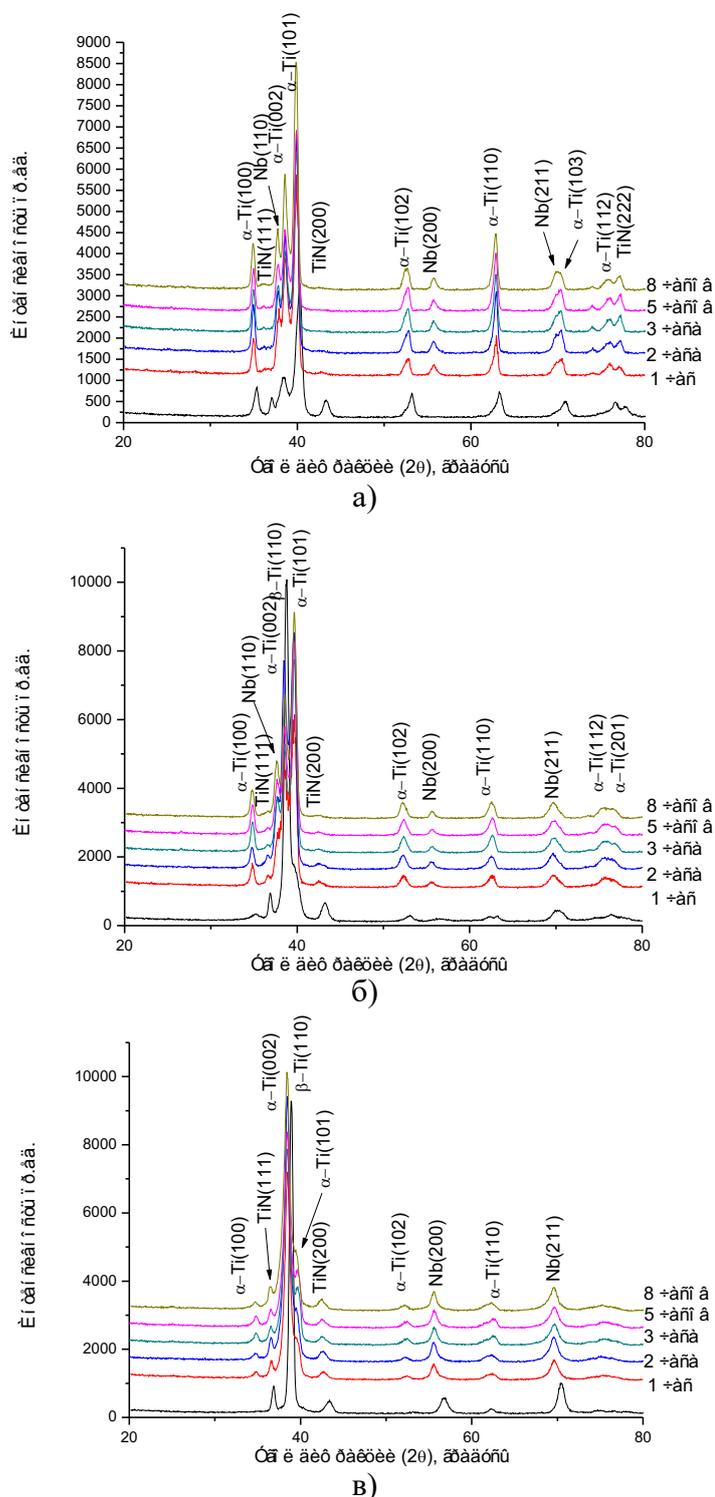


Рисунок 2 – Рентгенограммы β-сплава (а), (α+β)-сплава (б) и α-сплава (а) TiZrNb после отжига на воздухе при температуре 600 °С

Согласно приведенным данным сформированный α-сплав TiZrNb характеризуется наличием исключительно низкотемпературной α-фазы титана, в

которой растворены атомы циркония и ниобия. Однако уже через 1 час отжига при температуре 600 °С происходит выделение ниобия из твердого раствора. Также выделение ниобия из твердого раствора на основе  $\beta$ -фазы титана происходит и на других системах, в которых наблюдается полный распад твердого раствора на основе высокотемпературной фазы через 1 час отжига. Следует отметить, что атомы циркония не выделяются в виде отдельной фазы. Можно предположить, что цирконий растворяется в низкотемпературной фазе титана, которая является более термически стойкой при 600 °С.

Следует отметить, что по сравнению с исходным состоянием титана, окисление сформированных сплавов не приводит к образованию оксидных фаз на протяжении всего времени отжига – после 8 часов. Также не происходит образования переходной фазы в виде твердого раствора кислорода в низкотемпературной фазе титана. Это свидетельствует о существенном повышении термической стойкости модифицированных слоев титана вследствие их легирования атомами циркония и ниобия. Можно было бы предположить, что наблюдаемое отсутствие оксидов титана связано с образованием на поверхности образцов слоя нитрида титана за счет взаимодействия с плазмообразующим веществом. Однако, как показывают результаты фазового анализа, уже после 2 – 3 часов отжига нитрид титана TiN практически полностью распадается и не может выступать в качестве барьерного слоя для кислорода. Причиной повышения термической стабильности сплавов может быть названо образование фазы ниобия, которая, по-видимому, локализуется по межзеренным границам и за счет межфазных механически напряжений препятствует проникновению кислорода в кристаллиты низкотемпературной фазы титана.

Таким образом, в работе продемонстрировано влияние плазменного воздействия на поверхность титана, приводящее к его легированию атомами ниобия и циркония, которое позволяет сформировать барьерные слои ниобия, препятствующие высокотемпературному окислению и росту оксида титана при температуре 600 °С в течение 8 часов отжига.

ОДНОВРЕМЕННОЕ СО-ОСАЖДЕНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С  
МЕТАЛЛАМИ  
SIMULTANEOUS CO-DEPOSITION OF MULTIPLE HYDROGEN ISOTOPES WITH  
METALS

С.А. Крат<sup>1</sup>, А.С. Пришвицын<sup>1</sup>, Ю.М. Гаспарян<sup>1</sup>  
S.A. Krat<sup>1</sup>, A.S. Prishvitsyn<sup>1</sup>, Yu.M. Gasparyan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *plasma physics department, National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe highway 31, Moscow, Russia E-mail: Sakrat@mephi.ru*

Hydrogen isotope accumulation in fusion devices is an important issue. It affects installation operation parameters, such as hydrogen recycling. It is also of vital importance from the perspective of radiation safety, when the isotope in question is radioactive tritium. Only 700 grams of tritium are allowed in ITER tokamak at any one time.

One of the main channels for hydrogen isotope accumulation in tokamaks is co-deposition - a process in which eroded first wall material is re-deposited on the in-vacuum elements of the installation together with particles of working gas, specifically hydrogen isotopes. Layers produced through co-deposition are rich in hydrogen isotopes throughout their whole depths. Co-deposition can lead to an arbitrarily high hydrogen isotope accumulation in fusion devices proportional to the total discharge time. As such, it's critically important to know how hydrogen isotopes and, specifically, tritium, are accumulated through co-deposition.

In future tokamaks intended to generate energy, a deuterium-tritium mixture will be used as a working gas. In addition to deuterium and tritium, protium (<sup>1</sup>H) will be present as a part of background gas. These three hydrogen isotopes will simultaneously co-deposit with wall material. Because of their very similar properties they will, undoubtedly, compete for the same trapping sites in the co-deposited layer (vacancies, dislocations, etc). Modern research papers often assume that in a 1:1 D:T mixture, the ratio of D and T in a co-deposited layer can also be taken as 1:1. However, different isotopes of hydrogen can have different detrapping energies, even if this difference is likely only ~ 0.01 eV; modeling demonstrated difference for hydrogen – iron layers [1].

Because the experiments with tritium are very expensive, and the range of deposition parameters in tokamaks can vary a lot, it was decided that a theoretical model was needed to be created in order to predict how isotopic effects would manifest. The developed model is a

development of a previously created and verified model [2]. There are two main equations that form the mathematical basis of the developed model.

The first equation is an equation describing the balance between hydrogen isotopes existing in a solute state in the co-deposited layer, and hydrogen isotopes existing in a trapped state:

$$\frac{\partial {}_j^i C_t}{\partial t} = \frac{{}_j D {}_j C_s}{\lambda^2} \frac{{}^i n_t - \sum_{j'} {}_j^i C_t}{n_{me} + \sum_i {}^i n_t - \sum_{j'} {}_j C_s - \sum_{i,j'} {}_j^i C_t} - {}_j^i \nu_{TS} \exp\left(-\frac{{}^i E_{TS}}{kT}\right) {}_j^i C_t \quad (1)$$

where  ${}_j^i C_t$  is the concentration of a hydrogen isotope  $j$  in a trapping site of type  $i$  (lower left index refers to the type of isotope, upper left index to the type of trapping site, lower right index to the state of hydrogen atom),  $D$  – diffusion coefficient,  $\lambda$  – characteristic interatomic distance in the co-deposited layer,  $C_s$  – hydrogen isotope solute concentration,  $n_t$  – available trap concentration,  $n_{me}$  – metal atoms concentration,  $\nu_{TS}$  – detrapping attempt frequency,  $E_{TS}$  – detrapping energy,  $k$  – Boltzmann constant,  $T$  – layer temperature.

The second equation is a diffusion-advection equation

$$\frac{\partial {}_j C_s}{\partial t} = {}_j D \frac{\partial^2 {}_j C_s}{\partial x^2} - v \frac{\partial {}_j C_s}{\partial x} - v \sum_{i'} \frac{\partial {}_j^{i'} C_t}{\partial x} - \sum_{i'} \frac{\partial {}_j^{i'} C_t}{\partial t} + {}_j \Phi \quad (2)$$

where  $v$  is the layer growth rate,  $\Phi$ - hydrogen isotope implantation flux.

For the purpose of the model it's assumed that co-deposition occurs quasi-stationary, that is all concentrations are constant over time at a given depth from the vacuum-facing surface of the co-deposited layer. In this work it's further assumed that the deposition rate is very low,  $v \rightarrow 0$ .

Using the above-mentioned assumptions and numeric modeling, a parameter scan was performed for a number of simple model systems. Tungsten layers with different types of trapping sites co-deposited with deuterium-tritium mixture were modeled. A scan result for a system with only one type of trapping site ( $E_{ts}=1.56$  eV, which corresponds to vacancy trapping) is shown in figure 1.

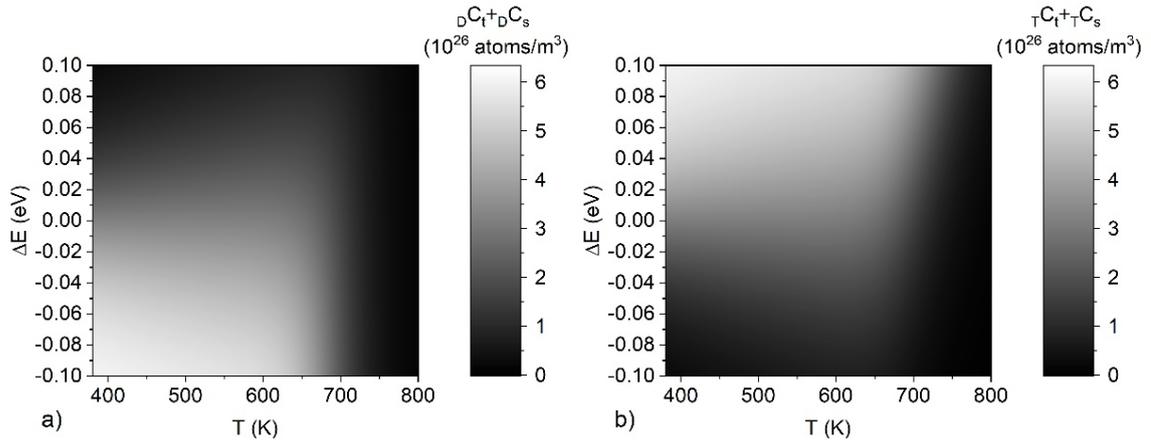


Figure 1. deuterium (figure a) and tritium (figure b) concentrations depending on deposition temperature (x axis) and difference in detrapping energy  $\Delta E = {}_T E_{TS} - {}_D E_{TS}$  (y axis). Hydrogen isotope content is coded using color palette, where darker colors indicate lower content.

As can be seen, for a hydrogen isotope with lower detrapping energy, at low temperatures isotope concentration increases with temperature, until a maximum is reached at a certain temperature depending on deposition parameters. This is a behavior that is not characteristic for a mono-isotope co-deposition or for an isotope with higher detrapping energy. Even small difference in detrapping energies can lead to a significant change in tritium concentration (fig. 2). As the difference in detrapping energies for different hydrogen isotopes is not currently known, one can consider the results as additions to the uncertainty of the tritium content. It was calculated that for a difference of  $|\Delta E|$  0.01 eV, the uncertainty is  $\sim 10\%$ - $15\%$ , and increases almost linearly with increase in  $|\Delta E|$ .

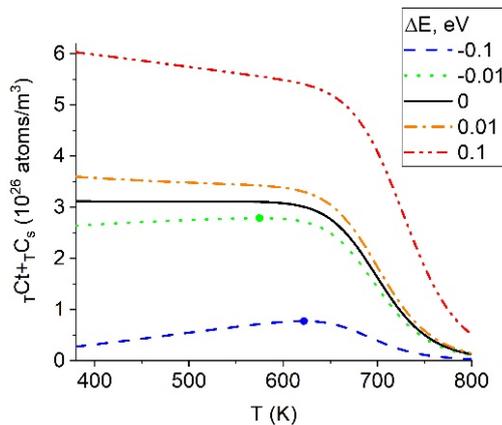


Figure 4. Tritium concentration vs. deposition temperature for different  $\Delta E$ . Large dots indicate maxima of concentrations.

#### References

1. Sivak A.B., Sivak P.A. DIFFUSION AND THERMAL DISSOCIATION OF VACANCY—HYDROGEN COMPLEXES IN BCC IRON // Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion. 2019. Vol. 42, № 3. P. 74–84.
2. Krat S.A. et al. Model for hydrogen accumulation in co-deposited layers // Nucl. Mater. Energy. 2020. Vol. 24. P. 100763.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ПОВЕРХНОСТИ  
ВОЛЬФРАМА В РЕЗУЛЬТАТЕ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ КАРБИДИЗАЦИИ  
CHANGES IN THE STRUCTURAL-PHASE STATES OF THE TUNGSTEN SURFACE  
AS A RESULT OF BEAM-PLASMA CARBIDIZATION

М.К. Скаков, Ф.К. Жанболатова

M.K. Skakov, G.K. Zhanbolatova

*Некоммерческое акционерное общество «Восточно-Казахстанский университет  
имени Сарсена Аманжолова»,*

*Республика Казахстан, Восточно-Казахстанская область, 070002, г. Усть-  
Каменогорск, ул. 30-ой Гвардейской дивизии, 34. [skakovmk@mail.ru](mailto:skakovmk@mail.ru)*

*Non-profit joint stock company "Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University",  
Republic of Kazakhstan, East Kazakhstan region, 070002, Ust-Kamenogorsk, st. 30th Guards  
Division, 34. [skakovmk@mail.ru](mailto:skakovmk@mail.ru)*

This paper presents the results of a study of changes in the structural-phase states of tungsten as a result of plasma-beam carbidization. The method of carbidization of the tungsten surface using a beam-plasma discharge is implemented on a plasma-beam installation. Methane was used as the working gas for the ignition of the beam-plasma discharge. The experiments were carried out in the temperature range from 700°C to 1700°C with a step of 100°C at an irradiation duration of 60 minutes. The study of changes in the structural-phase states of the near-surface layers of tungsten was carried out by the methods of scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction analysis. The formation of carbide phases was registered after irradiation at a temperature of 1000°C. It has been found that the interaction of tungsten and methane in a wide temperature range can proceed with the simultaneous or sequential formation of W<sub>2</sub>C and WC carbide phases.

Как известно, внутренняя стенка рабочей камеры и дивертор, изготовленные полностью из вольфрама уже были успешно разработаны и испытаны в токамаках ASDEX Upgrade и JET соответственно [1, 2]. Однако, использование полностью вольфрамового дивертора в будущих термоядерных реакторах будет невозможно из-за конструктивных ограничений и соображений стоимости. В связи с этим, на сегодняшний день в большинстве термоядерных установках используются либо вольфрамовые покрытия, нанесенные на графит и углеграфитовые материалы, либо графитовые

материалы без покрытия, как например, в Казахском материаловедческом токамаке КТМ [3]. Тем не менее, эрозия и перенос распыленных графита и углеграфитовых материалов приведет к одновременному облучению вольфрама изотопами водорода, атомами углерода и осаждению молекул углеводородов, что соответственно приведет к образованию смешанного поверхностного W – C-слоя [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования изменений структурно-фазовых состояний вольфрама в результате пучково-плазменной карбидизации. Метод карбидизации поверхности вольфрама с применением пучково-плазменного разряда (ППР) описан в работах [5, 6] и реализован на плазменно-пучковой установке [7].

В качестве рабочего газа при зажигании ППР применялся метан. Газообразный метан в результате взаимодействия с электронным пучком разлагается на фрагменты, такие как  $H^+$ ,  $H^2+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH^2+$ ,  $CH^3+$  и др., что позволяет имитировать условия локального переноса атомов углерода вдоль смачиваемых плазмой поверхностей за счет углеводородов (рисунок 1). Эксперименты осуществляли в диапазоне температур от 700 до 1700 °C с шагом 100 °C при длительности облучения 60 минут.

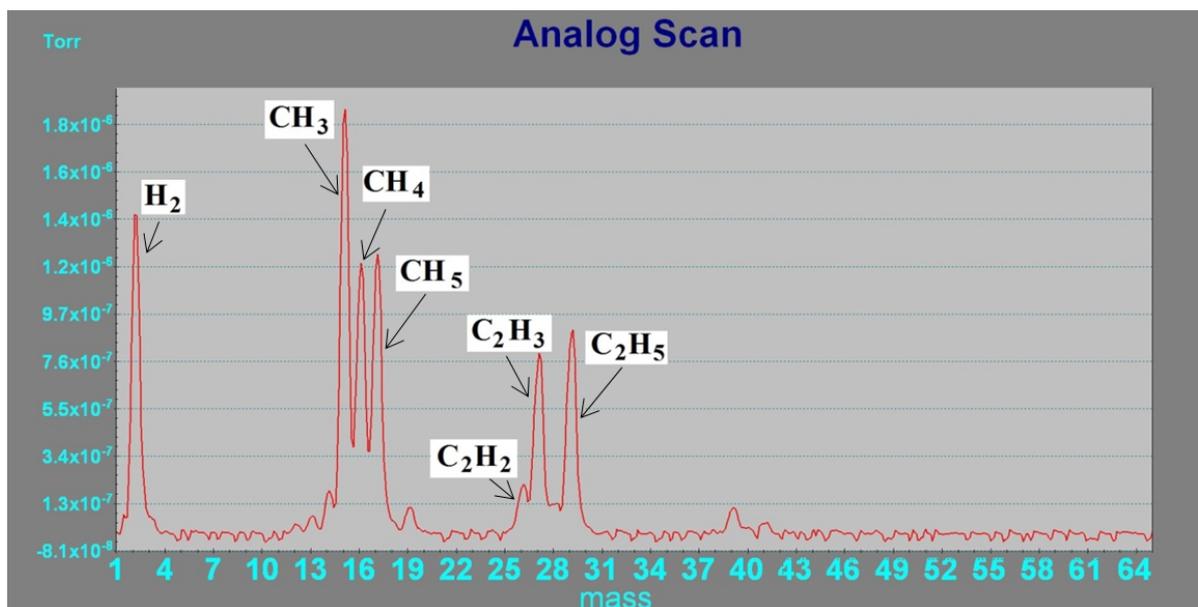


Рисунок 1 – Масс-спектр остаточных газов в камере взаимодействия во время эксперимента

Исследование изменений структурно-фазовых состояний приповерхностных слоев вольфрама проводили методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для идентификации поверхностного фазового состава образцов вольфрама использовали базу данных Crystallography Open Database и базу данных PDF-2 ICDD Release 2004 [8]. При наложении на дифрактограммы карточек дифрактометрических данных

экспериментальные интенсивности пиков не полностью совпадали с штрих-диаграммой применяемой карточки, несмотря на полное соответствие угловых положений. В связи с этим для идентификации фазового состава было отдано предпочтение карточкам, наиболее подходящим по угловым положениям и имеющим максимальную оценку соответствия. Были применены карточки дифрактометрических данных  $W_2C$  № 03-065-3896, № 03-065-8829, № 01-089-2371, WC № 00-051-0939, а также карточка металлического W № 00-004-0806. Оценка количественного содержания фаз определяется полуколичественным методом соотношения интенсивности.

Наложение рентгеновских дифрактограмм образцов вольфрама представлено на рисунке 2. Перераспределение относительных интенсивностей и отличия в ширинах линий являются основанием для предположения о различиях в структурном или текстурном состояниях материала поверхностей образцов.

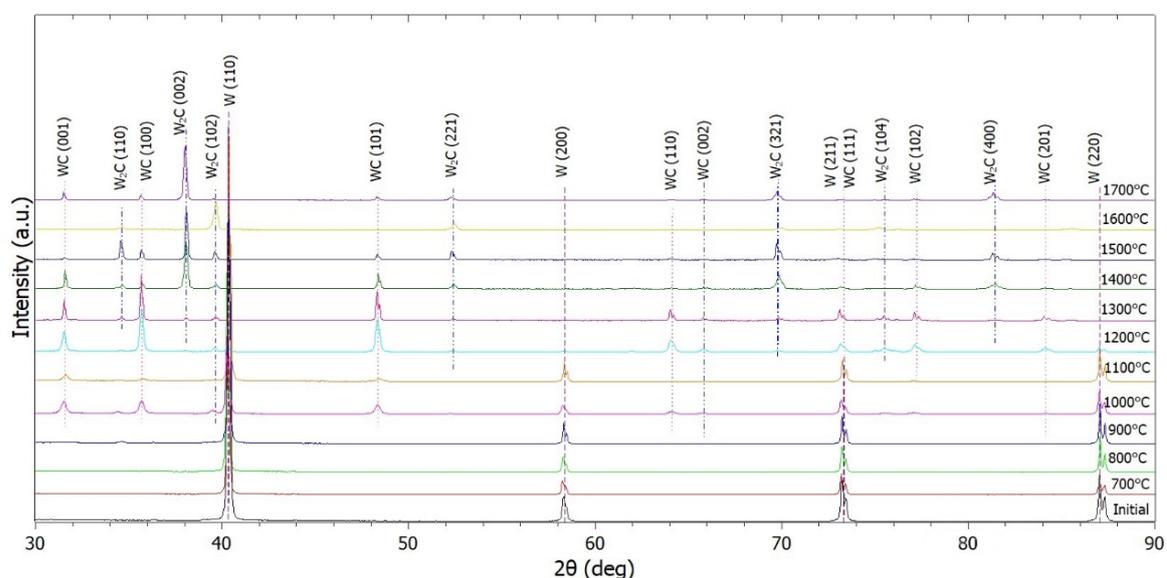


Рисунок 2 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов вольфрама, облученных в диапазоне температур от 700 до 1700 °С с шагом 100 °С при длительности облучения 60 минут

Образование карбидных фаз зарегистрировано после облучения при температуре 1000 °С, о чем свидетельствуют пики дифракции гексагональной структуры WC на дифрактограмме образцов при углах  $2\theta$  31.512, 35.642 и 48.297. Интенсивность указанных пиков постепенно увеличивается при 1200 °С и 1300 °С. После облучения при температурах от 1100 °С до 1500 °С наблюдается одновременное образование двух фаз карбидов вольфрама. Дифракционный пик  $W_2C$  появляется на дифрактограмме образца, облученного при 1200 °С при  $2\theta$  39.660 и 75,947. С повышением температуры при облучении количество дифракционных пиков  $W_2C$  увеличивается. Дифракционные пики W исчезают после облучения при температуре выше 1400 °С, указывая на то, что

металлический вольфрам в приповерхностной области полностью прореагировал. С повышением температуры облучения интенсивности указанных пиков постепенно увеличиваются и при 1500, 1700 °С основой фазового состава поверхности образцов становится  $W_2C$  гексагональной сингонии. При температуре 1600 °С максимальным пиком на дифрактограмме является пик  $W_2C$ , с индексом (102) для орторомбической сингонии.

По результатам микроструктурного СЭМ- и ПЭМ - анализов установлено, что при взаимодействии вольфрама с метаном на поверхности образцов наблюдается наличие углеродного покрытия в виде сплошной пленки. При высоких температурах термически нестабильная углеродная пленка разрушается и углерод на поверхности образцов присутствует уже в химически связанном виде, образуя фазы карбидов вольфрама, о чем свидетельствуют также и результаты рентгеноструктурного анализа.

- [1] Hirai, T., Maier, H., Rubel, et al., Fusion Engineering and Design. 82 (15-24) (2007) 1839–1845. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2007.02.024>.
- [2] O. Gruber, A.C.C. Sips, et al., Nuclear Fusion. 49 (2009) 11 <http://iopscience.iop.org/0029-5515/49/11/115014>.
- [3] I.L. Tazhibayeva, E. A. Azizov, V. A. Krylov, Fusion Science and Technology. 47 (2005) 746–750.
- [4] H.Y. Peng, H.T. Lee, Y. Ohtsuka, Y. Ueda., Journal of Nuclear Materials. 438 (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.233>.
- [5] V. Baklanov, G. Zhanbolatova, M. Skakov, A. Miniyazov, I.Sokolov, T.Tulenbergenov, Ye.Kozhakhmetov, O.Bukina, N. Orazgaliev. Materials Research Express. 9 (2022) 016403 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4626>
- [6] G.K.Zhanbolatova, A.Z.Miniyazov, T.R.Tulenbergenov, I.A. Sokolov, O.S. Bukina. NNC RK Bulletin. 3 (2021) 37-43. (In Russ.) <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2021-3-37-43>
- [7] V. Kurnaev, I. Vizgalov, K. Gutorov, T. Tulenbergenov, I. Sokolov, A. Kolodeshnikov, V. Ignashev, V. Zuev, I. Bogomolova, N. Klimov, Journal of Nuclear Materials, 463, (2015) 228 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.076>.
- [8] S. Gražulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, et.al., J. Appl. Cryst. 42 (2009) 726-729

## TIME-OF-FLIGHT ANALYSIS OF IONS FROM LASER-INDUCED PLASMA

M.V. Grishaev<sup>1</sup>, N.E. Efimov<sup>1,2</sup>, D.N. Sinelnikov<sup>1</sup>, I.A. Nikitin<sup>1</sup>, Y.M. Gasparyan<sup>1,2</sup>, E.D. Vovchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Kashirskoe shosse 31, Moscow, Russia, [grishaevmacsim@gmail.com](mailto:grishaevmacsim@gmail.com).*

<sup>2</sup> *Saint Petersburg State University, 199034 Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, Russia.*

One of the most detrimental phenomena in fusion research is the interaction of plasma with a surface of a first wall and in-chamber elements. It causes erosion of the plasma-facing components (PFC), which in turn results in a degradation of plasma parameters due to transport of erosion products into the hot plasma. On the other hand, these processes cause re-deposition of the eroded material together with fuel components (deuterium and tritium). This is the dominant mechanism for fuel retention in PFC.

Methods for monitoring the content of radioactive tritium in PFCs are of particular interest due to limits on its maximum permissible concentration in fusion machines. However, the erosion and deposition zones are highly inhomogeneously distributed within the chamber. Therefore, surface diagnostics methods are required that allow *in vacuo* analysis of local areas. To solve these problems, it is suggested to use laser-induced methods of optical diagnostics and mass spectrometry.

The main idea of laser assisted surface diagnostics consists in the laser irradiation of the samples of interest with the simultaneous optical or corpuscular analysis. When a laser beam power density is below ablation threshold, the trapped gas desorption occurs. One of the most prominent tools for retained material analysis is quadrupole mass-spectrometry. Its prospects to the analysis of hydrogen trapped in candidate materials of fusion facilities are discussed in [1,2].

In the case of high laser beam power, when a spark plasma is formed, surface morphology can be deduced by the laser-induced breakdown spectrometry [3]. However, the quantitative analysis is sometimes tricky. At the same time, a time-of-flight mass-spectrometry is a promising tool for surface diagnostics. Owing to the large time-of-flight base in ITER scale installations, a direct separation of protium, deuterium and tritium signal is possible, which seems more straightforward compared to many other laser-assisted methods of surface analysis [4].

This work is dedicated to the study using time-of-flight mass spectrometry of ion fluxes from a plasma plume. Deuterium containing materials and candidate materials for the PFC of fusion devices were used as samples.

The experiments were carried out on the "Large mass-monochromator "MEPhi" facility (LMM). It is equipped with two Nd:YAG lasers (wavelength of 1064 nm), operating in the modulated Q-factor mode: nanosecond (pulse energy range  $E = 1 - 100$  mJ, pulse duration  $t = 10$  ns); picosecond (pulse energy range  $E = 1 - 90$  mJ, pulse duration  $t = 80$  ps). The installation is also equipped with a time-of-flight analyzer, consisting of an electrostatic energy separator, a time-of-flight base with a length of 0.5 - 2.75 m range and the SEM 1-A detector or the Faraday cylinder. The optical system allows transporting the beam into the interaction chamber and focusing the laser beam into the spot with a diameter in range 300-900 microns.

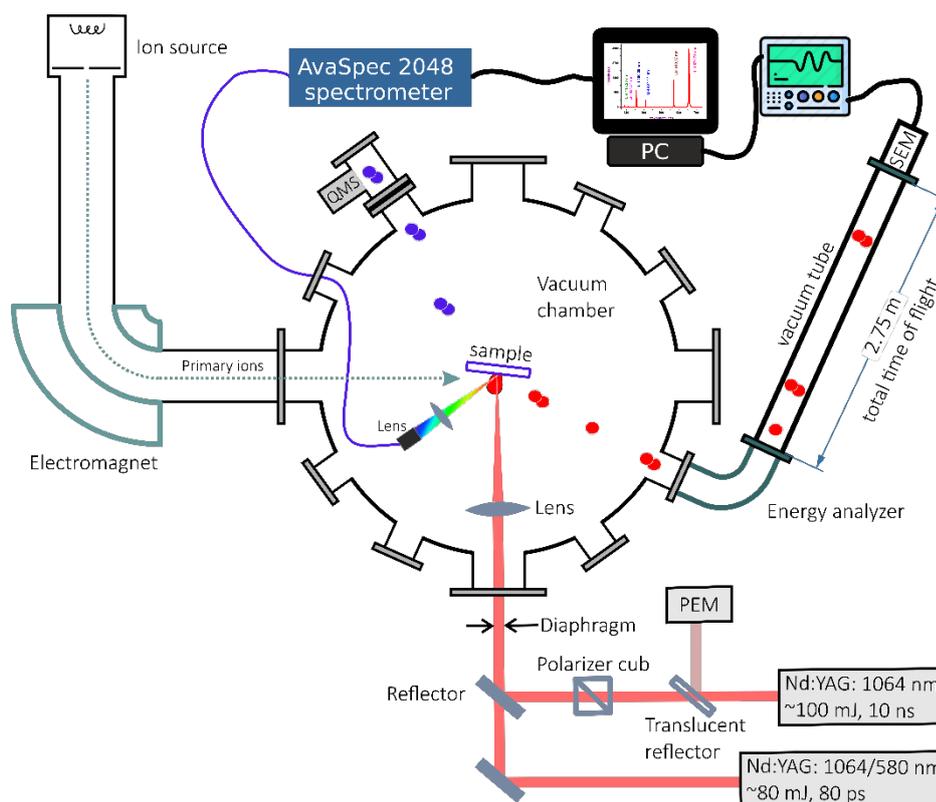


Fig. 1 Experimental setup

The time-of-flight spectra (Fig. 1) were measured for a deuterium-saturated Ti-V getter at different picosecond laser energies. Peaks of protium and deuterium are clearly detected for ion energies up to 1 keV, as well as peaks corresponding to titanium ions of different charge states. The energy distributions of protium and deuterium ions are obtained. The signal of protium ions has maximum at 350 eV. Then it drops to an energy of 700 eV. The signal of deuterium ions grows to a maximum around 600 eV, and then smoothly decreases to an energy of 1100 eV. At low energies (up to 250 eV), the signal of deuterium ions is practically absent, and the signal of protium ions is maximal. With an increase in the energy of the laser pulse, the signal of protium ions begins to fall, while deuterium ions grow. The maximum intensity of the deuterium ion signal shifts to a higher-energy region with an increase in the energy of the laser pulse. The titanium signal with an increase in laser energy is characterized by a reduction in the fraction of low-energy particles, a

decrease in the signal of multicharged ions and a blurring of peaks on the mass spectrum, which can be caused by recombination processes.

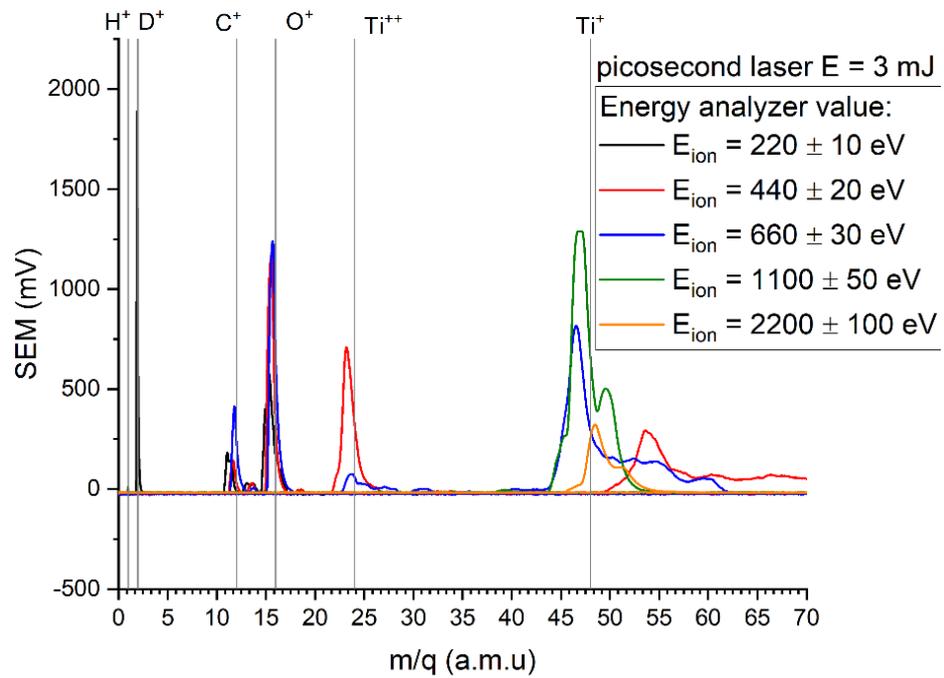


Fig. 2 panoramic Time-of-Flight spectrum

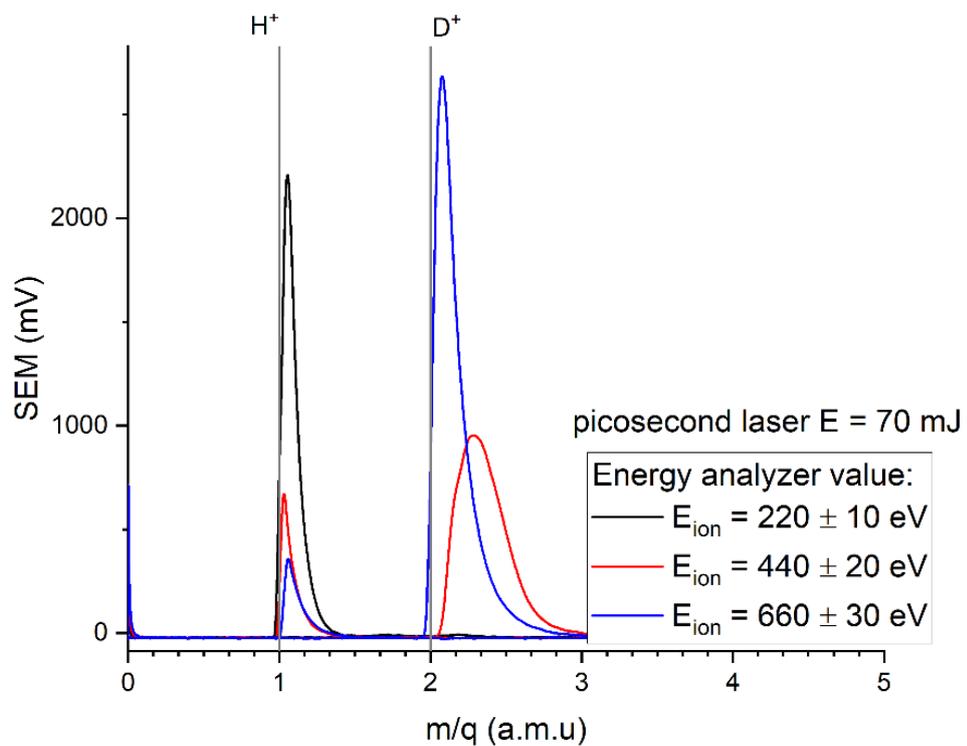


Fig. 3 Time-of-flight spectrum of hydrogen ions

A time-of-flight analysis of deuterium-containing samples and candidate materials for PFCs of a fusion reactor was performed. Ion fluxes from plasma formed by nanosecond and picosecond pulses are analyzed. Using the Faraday cylinder, an attempt was made to quantify particle fluxes at various parameters of the laser beam. Optical spectroscopy was also performed to clarify the data.

[1] Gasparyan Y., Bulgadaryan D., Efimov N., Efimov V., Krat S., Popova M., Sinelnikov D., Vovchenko E., Dmitriev A., Elets D., Mukhin E., Razdobarin A., Minaev V., Novokhatsky A., Sakharov N., Varfolomeev V. Laser-aided diagnostic of hydrogen isotope retention on the walls of the Globus-M2 tokamak // *Fusion Eng. Des.* 2021. Vol. 172. P. 112882.

[2] A. G. Razdobarin, Yu. M. Gasparyan, D. L. Bogachev, A. M. Dmitriev, D. I. Elets, A. N. Koval, G. S. Kurskiev, E. E. Mukhin, D. G. Bulgadaryan, S. A. Krat, E. D. Marenkov, I. V. Alekseenko Diagnostics Complex of the First Wall and Divertor of Tokamak with Reactor Technologies: Control of Erosion and Temperature and Monitoring of Fusion Fuel Build-up// *Plasma Physics Reports*, (2022), 1216-1232, 48(12)

[3] Huber A., Schweer B., Philipps V., Gierse N., Zlobinski M., Brezinsek S., Biel W., Kotov V., Leyte-Gonzales R., Mertens P., Samm U. Development of laser-based diagnostics for surface characterisation of wall components in fusion devices// *Fusion Engineering and Design*, (2011), 1336-1340, 86(6-8)

[4] Efimov N., Sinelnikov D., Bulgadaryan D., Gasparyan Y., Vovchenko E., Krat S. Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Mass Spectrometry to Determine the Retention of Deuterium in Titanium Films// *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2022, 86(5), 532–535.

ЗАМЕЩЕНИЕ ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ В ВОЛЬФРАМЕ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ  
ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

HELIUM ISOTOPES EXCHANGE IN TUNGSTEN DURING SEQUENTIAL ION  
IRRADIATION

А.С. Умеренкова<sup>1</sup>, Ю.М. Гаспарян<sup>1</sup>, З.Р. Арутюнян<sup>1</sup>, В.С. Ефимов<sup>1</sup>, Н.С. Сергеев<sup>1</sup>, И.А.  
Сорокин<sup>1</sup>, Н. Остойич<sup>1</sup>

A.S. Umerenkova<sup>1</sup>, Yu. M. Gasparyan<sup>1</sup>, Z.R. Harutyunyan<sup>1</sup>, V.S. Efimov<sup>1</sup>, N.S. Sergeev<sup>1</sup>,  
I.A. Sorokin<sup>1</sup>, N. Ostojic<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Каширское  
шоссе 31, Москва, Россия*

<sup>1</sup>*National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute),  
115409 Kashirskoe shosse 31, Moscow, Russia*

Helium isotope exchange in tungsten during sequential irradiation by <sup>3</sup>He and <sup>4</sup>He ions at room temperature was investigated. Tungsten samples were irradiated in two ways: by 3 keV mass-separated ion beams, or by low energy ions in plasma discharge. The He amount in W after irradiation was measured using ex-situ (up to 2500 K) thermal desorption spectroscopy. Despite the very high binding energy of He with lattice defects in W, a very high efficiency of He isotope exchange was observed.

Вольфрам является одним из наиболее подходящих материалов для компонентов, обращенных к плазме элементов (ОПЭ) в термоядерном реакторе (ТЯР) [1]. При горении дейтерий-тритиевой плазмы ОПЭ стенки будут подвергаться воздействию интенсивных потоков заряженных и нейтральных частиц изотопов водорода, а также продуктов термоядерной реакции, гелия и нейтронов. Благодаря высокой энергии связи с дефектами, гелий может достаточно быстро достигать предельную концентрацию в узком поверхностном слое вольфрама [2]. В работе [3] показано, что при облучении вольфрама ионами гелия в широком диапазоне параметров суммарное накопление гелия не превышало  $1,5 \times 10^{21}$  He/м<sup>2</sup>. После достижения насыщения поверхности гелием происходит значительная трансформация поверхности, поэтому исследование поведения гелия в поверхностном слое вольфрама после достижения насыщения представляет интерес.

В работе проведено исследование поведения гелия в насыщенном гелием поверхностном слое вольфрама при использовании двух изотопов гелия (<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He). В исследованиях использовались образцы поликристаллического вольфрама, отрезанные

от фольги толщиной 100мкм (99,97%). Насыщение поверхности вольфрама гелием проводилось посредством имплантации ионов изотопов гелия с энергией 3 кэВ на установке МЕДИОН. Перед облучением проводился высокотемпературный отжиг образцов при температуре 2000 К в сверхвысоком вакууме в течение 30 минут для минимизации естественных дефектов. В серии экспериментов образцы последовательно облучались дозой  $5 \times 10^{21}$   $^4\text{He}/\text{м}^2$ , затем проводилось облучение ионами  $^3\text{He}$  в интервале доз  $(1-5) \times 10^{21}$   $^3\text{He}/\text{м}^2$ . Последующая термодесорбционная спектроскопия (ТДС) до температуры 2500 К, необходимой для полного выхода захваченных частиц, показала, что суммарный захват  $^4\text{He}$  уменьшается с увеличением дозы облучения  $^3\text{He}$ . В процессе имплантации частицы гелия в поверхностном слое постоянно обновляются, а при последовательном облучении разными изотопами гелия с одинаковой энергией происходит замещение, как показано на рисунке 1. Изотопный обмен наблюдался как при комнатной температуре облучения вольфрама, так и при повышенных температурах. Дозы  $5 \times 10^{21}$   $^3\text{He}/\text{м}^2$  достаточно для замещения свыше 90 %  $^4\text{He}/\text{м}^2$  при комнатной температуре.

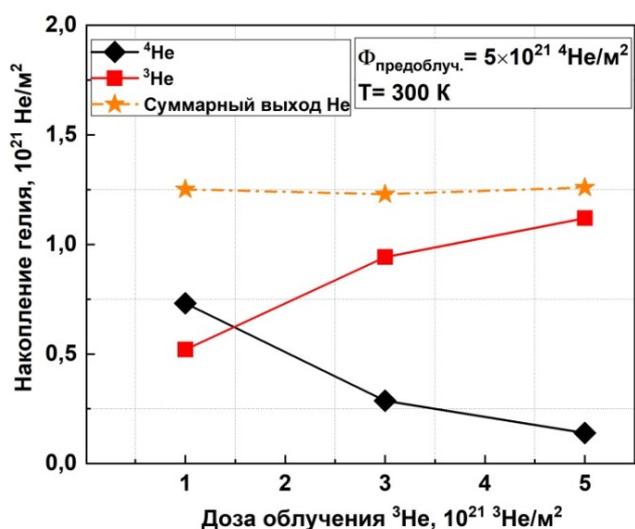


Рис.1. Интегральное накопление изотопов гелия в вольфраме при последовательном облучении ионами изотопов гелия с энергией 3 кэВ [4]

Проводились также *in-situ* термодесорбционные измерения до 1500 К в камере облучения (рис.2а), после которых полное количество определялось на основании дополнительного нагрева в ходе *ex-situ* измерений до 2500 К (рис.2б). Важно отметить, что перенос по атмосфере приводит к изменению термодесорбционных спектров. Десорбция во всех *in-situ* ТДС измерениях начинается вблизи температуры облучения,

в случае *ex-situ* измерений выход гелия наблюдался почти с комнатной температуры во всех измерениях.

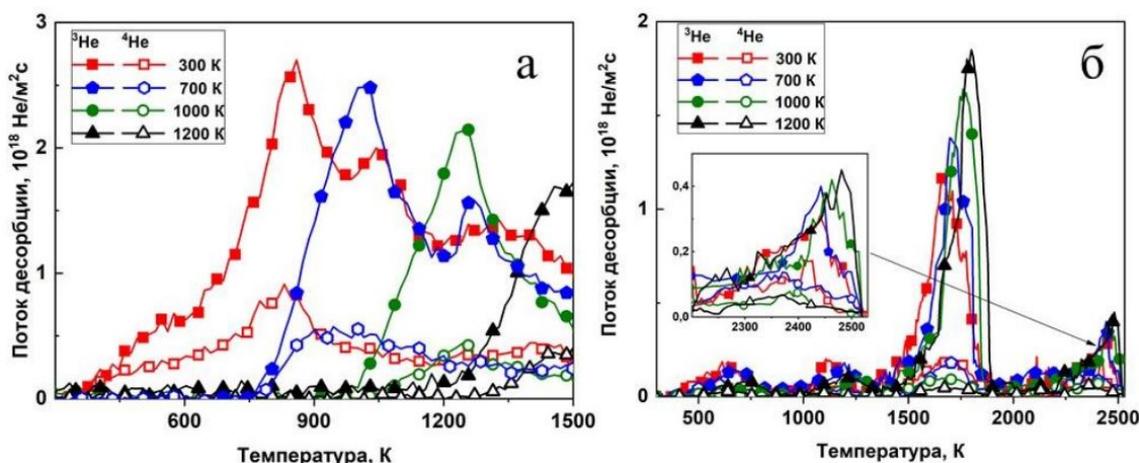


Рис.2. ТДС спектры выхода изотопов гелия после последовательного облучения при разных температурах образца: (а) *in-situ* ТДС и последующий (б) 2-й *ex-situ* ТДС

В настоящий момент исследуется влияние энергии ионов на эффективность изотопного обмена гелия. Предварительные эксперименты проводились с последовательным облучением образцов вольфрама ионным пучком  $^3\text{He}$  3кэВ в установке МЕДИОН, а затем в гелиевой ( $^4\text{He}$ ) плазме на установке ППР с энергией ионов 150 эВ. После имплантации ионов для измерения количества гелия в вольфраме была проведена термодесорбционная спектроскопия до 2500 К. Как показали предварительные эксперименты, уменьшение количества  $^3\text{He}$  было несущественным при изменении энергии ионов. Даже увеличение дозы ионов  $^4\text{He}$  на два порядка не приводило к значительному изменению количества  $^3\text{He}$  в вольфраме, предварительно облученном дозой  $5 \times 10^{21}$   $^3\text{He}/\text{m}^2$ . Таким образом, энергия ионов имеет существенное значение в процессе изотопного обмена.

1. R.A. Pitts et al. // J. Nucl. Mater. 2011, V. 415
2. R. Behrisch, B.M.U. Scherzer // Radiat. Eff 1983, V. 78
3. Yu.M. Gasparyan et al. // Physica Scripta 2020, T 171
4. Z. R. Harutyunyan et al. // J. Nucl. Mater. 2022 V. 573

**ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ИОННЫЙ ДВИГАТЕЛЬ С МАГНИТНОЙ ЗАЩИТОЙ  
СТЕНОК РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ**  
**RADIO-FREQUENCY ION THRUSTER WITH MAGNETIC PROTECTION OF THE  
DISCHARGE CHAMBER WALLS**

В.К. Абгарян, Д.С. Демченко, А.В. Мельников, О.Д. Пейсахович  
V.K. Abgaryan, D.S. Demchenko, A.V. Melnikov, O.D. Peysakhovich

*Научно-исследовательский институт прикладной механики и электродинамики МАИ,  
Ленинградское шоссе д. 5, Москва, Россия, riame@sokol.ru*

В настоящее время для коррекции положения космических аппаратов (КА) и поддержания их рабочих орбит широко используются электроракетные двигательные установки. Характерный для подобных двигателей низкий расход рабочего тела в совокупности с достаточно высоким удельным импульсом тяги позволяют обеспечить длительный срок активного существования КА (до 15 лет для некоторых современных КА [1]). Наибольший удельный импульс на сегодняшний день имеют ионные двигатели, ускорение ионов рабочего тела в которых производится с помощью электростатического поля, возникающего за счёт наличия разности потенциала между перфорированными сеточными электродами ионно-оптической системы (ИОС). Одним из типов ионных двигателей, разрабатываемых в России, является высокочастотный ионный двигатель (ВЧИД). Отличительной особенностью этого типа двигателя является организация процесса ионизации атомов рабочего тела в индуктивном высокочастотном разряде. Принципиальная схема ВЧИД представлена на Рисунке 1.

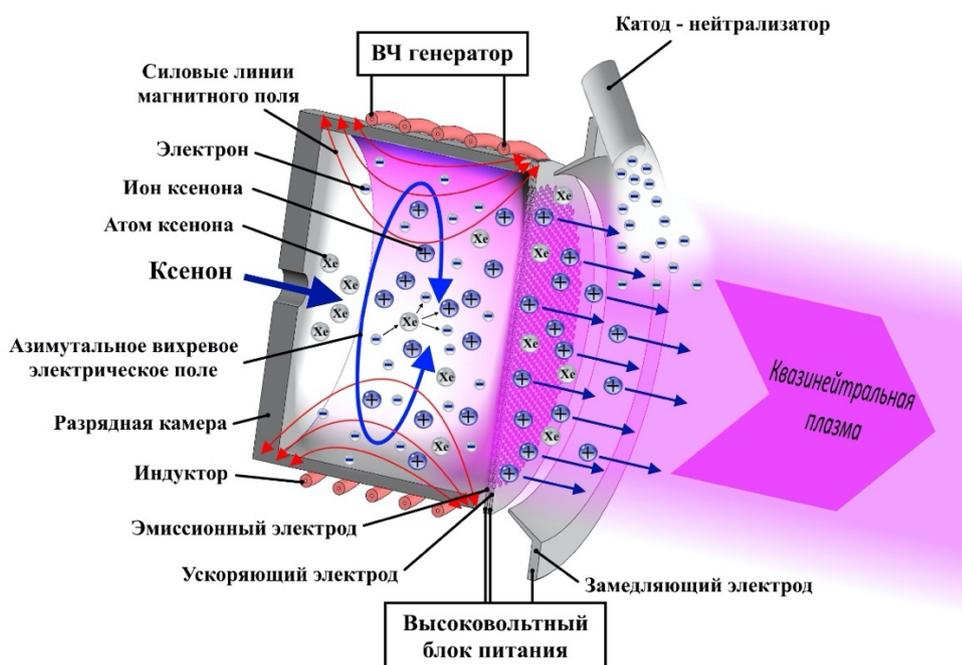


Рисунок 1 – Принципиальная схема работы ВЧИД

Текущий по индуктору переменный ток создаёт в объёме разрядной камеры (РК), выполненной из диэлектрического и радиопрозрачного материала (кварца, окиси алюминия или нитрида кремния), аксиальное переменное магнитное поле, которое в свою очередь приводит к возникновению азимутального вихревого электрического поля.

Под воздействием этого электрического поля свободные электроны, находящиеся в объёме РК, набирают энергию и затем при взаимодействии с атомами РТ ионизируют их. Часть образовавшихся таким образом в объёме РК ионов извлекается из плазмы и затем ускоряется с помощью ионно-оптической системы, состоящей из эмиссионного, ускоряющего и выходного электрода, представляющих собой густо перфорированные цилиндрическими соосными отверстиями тонкие пластины. Приложенные к электродам потенциалы создают необходимую для извлечения, фокусировки и ускорения ионов конфигурацию электростатического поля. За срезом двигателя устанавливается катод-нейтрализатор, который за счёт эмиссии электронов позволяет нейтрализовать объёмный заряд пучка ускоренных ионов и обеспечить таким образом стабильную работу ВЧИД.

Постоянное совершенствование космической техники требует в том числе и повышения эффективности современных двигательных систем. Это обуславливает актуальность проведения исследований, направленных на улучшение характеристик существующих моделей электроракетных двигателей. Поэтому настоящая работа была посвящена проведению теоретической оценки возможности повышения энергоэффективности одного из актуальных типоразмеров ВЧИД с диаметром пучка 80 мм. Расчётные оценки проводились с использованием разработанной ранее инженерной математической модели ВЧ разряда в ВЧИД, позволяющей определить двумерные распределения локальных параметров плазмы в РК, а также некоторые интегральные характеристики двигателя (цену ионизации, коэффициент использования РТ и величину извлекаемого ионного тока) [2].

В ряде экспериментальных исследований [3, 4] было показано, что геометрические параметры РК заметно влияют на эффективность работы ВЧИД. Это связано с тем, что на внутренней площади поверхности РК происходит активная рекомбинация выпадающих на неё заряженных частиц, которая является одним из определяющих каналов потерь ВЧ мощности в плазме индуктивного разряда. В то же время для организации процесса эффективной ионизации РТ требуется обеспечить необходимый внутренний объём РК. То есть задача сводится к оптимизации геометрических параметров этого элемента конструкции двигателя. Ещё одним перспективным и экспериментально подтверждённым методом повышения энергоэффективности ВЧИД является использование дополнительного постоянного магнитного поля в области ВЧ разряда [5, 6]. Оба этих метода улучшения характеристик двигателя были рассмотрены в рамках данной работы.

Расчёты с целью определения оптимальных форм РК и электродов ИОС, а также оценка возможного повышения интегральных характеристик за счёт использования дополнительного постоянного магнитного поля различной конфигурации проводились для двигателя с диаметром пучка 80 мм. Исходная модель двигателя включала в себя типовые для данного типоразмера полусферическую РК и плоские электроды ИОС. Поиск оптимальной геометрии РК и электродов ИОС производился за счёт варьирования высоты РК и глубины прогиба электродов ИОС. При сравнительном анализе данные параметры использовались в относительных величинах, т.е. отнесенных к радиусу двигателя. Параметром, определяющим повышение эффективности работы ВЧИД являлась эффективная тяга  $T$ , которая определялась как:

$$T \sim \iint_{S_{\text{ИОС}}} (\vec{J}_B, \vec{n}_z) d\sigma, \quad (1)$$

где  $\vec{J}_B$  – Бомовская плотность ионного тока;  $n_z$  – единичный вектор, параллельный оси двигателя. Параметр  $T$  также использовался и для оценки повышения характеристик ВЧИД при наличии дополнительного магнитного поля.

В результате первого этапа расчётов были получены зависимости прироста эффективной тяги от относительной высоты РК и относительного прогиба электродов ИОС, позволившие определить оптимальные геометрические параметры этих элементов конструкции ВЧИД (Рисунок 2).

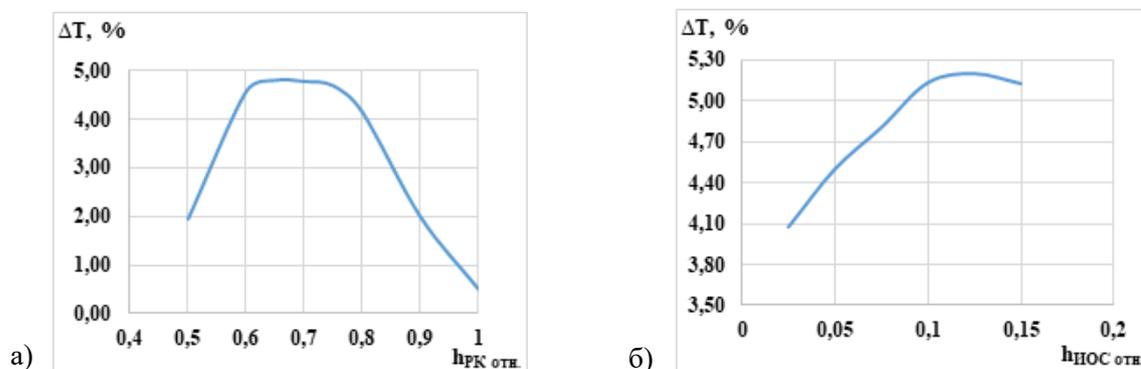


Рисунок 2 – Зависимость прироста эффективной тяги: а) от относительной высоты РК; б) от относительного прогиба электродов ИОС

Анализ полученных данных показывает, что согласно расчёту для данного типоразмера ВЧИД оптимальными являются относительная высота РК 0,65 и относительный прогиб электродов ИОС – 0,125.

Второй этап расчётов производился с уже найденной оптимальной конфигурацией РК и электродов ИОС. При этом рассматривалось три топологии дополнительного постоянного магнитного поля, различающиеся радиальным распределением индукции. Для каждого случая были получены зависимости прироста эффективной тяги от величины средней по объёму РК индукции дополнительного магнитного поля (Рисунок 3).

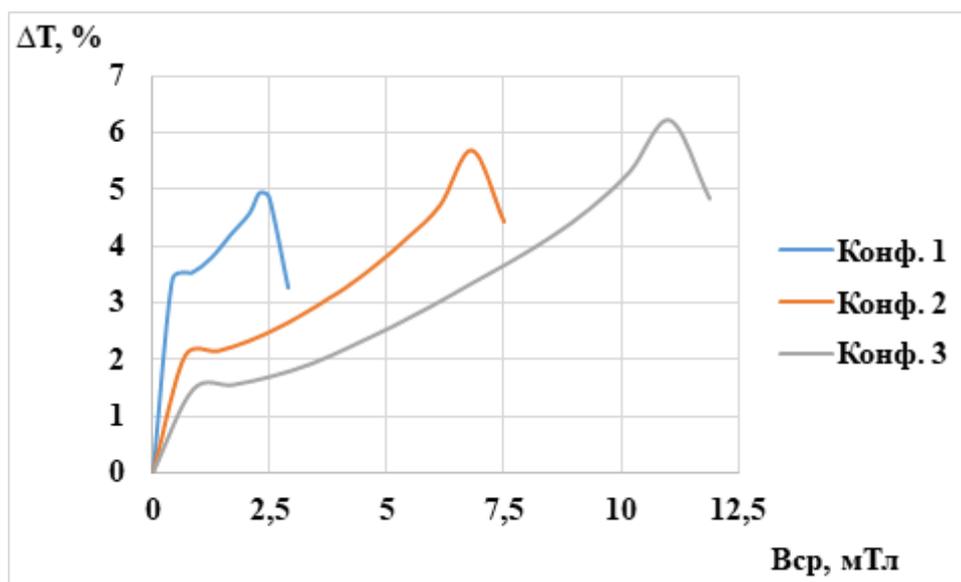


Рисунок 3 – Зависимость прироста эффективной тяги от средней по объёму РК индукции дополнительного постоянного магнитного поля

Во всех трёх случаях максимум индукции дополнительного постоянного магнитного поля находился в центре РК. Первой конфигурации соответствует самый большой радиальный градиент индукции дополнительного магнитного поля (источник дополнительного магнитного поля был локализован возле центра двигателя). Во второй и третьей конфигурации источник магнитного поля был вытянут вдоль радиуса, что обеспечило снижение радиального градиента индукции дополнительного магнитного поля в области РК. Третья конфигурация с наименьшим радиальным градиентом дополнительного магнитного поля показала наибольший рост эффективной тяги, который достигает 6,2 %.

В результате проведённых теоретических исследований для ВЧИД с диаметром пучка 80 мм были определены оптимальные формы РК и электродов ИОС, а также найдена топология дополнительного постоянного магнитного поля, которые могут обеспечить заметное улучшение интегральных характеристик двигателя. Согласно расчётам, использование предложенных методов повышения эффективности работы ВЧИД может в общей сложности почти на 12% повысить тягу по сравнению с традиционной конфигурацией двигателя с полусферической РК и плоскими электродами ИОС.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-01006.

[1] Перспективные технологии и сервисы спутниковой связи [Электронный ресурс] URL:

[http://archive.satcomrus.ru/2022/presentations/5\\_%20%D0%A3%D1%80%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B8%D1%87\\_27102022.pdf](http://archive.satcomrus.ru/2022/presentations/5_%20%D0%A3%D1%80%D0%BB%D0%B8%D1%87%D0%B8%D1%87_27102022.pdf) (дата обращения: 11.03.2023)

[2] Kanev S., Melnikov A., Nazarenko I., Khartov S. Mathematical model of radio-frequency ion thruster with an additional magnetostatic field // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 18th International Conference "Aviation and Cosmonautics", AviaSpace 2019. 2020. С. 012010. DOI: 10.1088/1757-899X/868/1/012010

[3] Walther R., Geisel J., Pinks W., et al. Scaling laws of radio-frequency ion thrusters. AIAA-75-367 // Proc. of 11th Electric Propulsion Conference, 19-21 March 1975, New Orleans, LA, USA

[4] Leiter H.J., Loeb H.W., Schartner K.H. The RIT15 Ion Engines. A survey of the present state of Radio-Frequency Ion Thruster technology and its future potentiality // Proc. of 3rd International Conference on Spacecraft Propulsion, 10-13 Oct. 2000, Cannes, France.

[5] Melnikov A.V., Khartov S.A. Radio-Frequency Ion Thruster with Additional Magnetic Field: Experimental Investigation // Thermal Engineering. 2018. Vol. 65., No. 13. pp. 980–985. DOI: 10.1134/S0040601518130086.

[6] Кожевников В.В., Мельников А.В., Назаренко И.П., Хартов С.А. Высокочастотный ионный двигатель с дополнительной магнитной системой // Известия Российской академии наук. Энергетика. 2019. № 3. С. 40-51.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА СКОРОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ РУТЕНИЯ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ**

**EFFECT OF ION BOMBARDMENT ON ETCHING RATE AND SURFACE COMPOSITION OF RUTHENIUM FILM IN OXYGEN-CONTAINING PLASMA**

И.И. Амиров<sup>1</sup>, М.О. Изюмов<sup>1</sup>, Н.В. Алов<sup>2</sup>, П.Ю. Шаранов<sup>2</sup>, Д.В. Лопаев<sup>2</sup>, Т.В. Рахимова<sup>2</sup>  
I.I. Amirov<sup>1</sup>, M.O. Izyumov<sup>1</sup>, N.V. Alov<sup>2</sup>, P.Yu. Sharanov<sup>2</sup>, D. V. Lopaev<sup>2</sup>, T.V. Rakhimova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, 150007, Университетская, 21, г. Ярославль, Россия, ildamirov@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Отдел микроэлектроники, НИИ Ядерной физики им Д.В. Скобельцына, МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, 1, строение 2, Москва, Россия.*

It is shown that the rate of etching of the ruthenium surface in O<sub>2</sub> plasma with a small addition (5%) of the inert gas Kr increases linearly with an increase in ion energy from 35 to 135 eV. Using X-ray photoelectron spectroscopy, it was found that a reaction thin layer of RuO<sub>2</sub> oxide is formed on the ruthenium surface during etching at low ion energy (~35 eV). This indicated that metal etching is limited by ion bombardment.

Рутений является одним из перспективных металлов для использования его технологии нанoeлектроники для формирования дорожек металлизации интегральных схем суб-10 нм размерами элементов [1]. Формирование осуществляется с использованием процесса плазмохимического травления в кислородсодержащей плазме или в плазме с добавками хлора [1, 2]. В плазме O<sub>2</sub>/Ar травление Ru обусловлено образованием на поверхности металла летучих соединений RuO<sub>4</sub> [2]. Было показано, что при низкой энергии ионов (~20 эВ) скорость травления Ru линейно возрастает с увеличением концентрации атомов кислорода с выходом на стационарное значение при их высокой концентрации. Влияние энергии ионов на травление металла не изучалось, хотя анизотропия травления определяется ионной бомбардировкой. В данной работе приведены результаты исследования травления пленки рутения в зависимости от энергии ионов в кислородной плазме с небольшой добавкой Kr.

Эксперименты проводили в двухкамерном реакторе в плазме ВЧ индукционного разряда (f=13.56 МГц, W=800 Вт) в смеси O<sub>2</sub>/Kr. Инертный газ добавляли для реализации спектрального, актинометрического метода определения концентрации атомов кислорода. Плазма генерировалась в разрядной камере, из которой она распространялась в реакционную камеру. Травление образцов проводили в реакционной камере, установленных на алюминиевом держателе на ВЧ электроде. На электрод подавали ВЧ смещение от отдельного генератора (f=13.56 МГц, W=600 Вт). В зависимости от ВЧ

мощности смещения на электроде устанавливался определенный отрицательный потенциал смещения  $-U_{см}$ , который определял энергию падающих ионов [3]. Спектр плазмы над электродом контролировали с использованием акустооптического спектрометра “Кварц-2000”. При условиях проведения эксперимента:  $W=800$  Вт,  $P=0.6$  Па, расход газа  $Q=55$  см<sup>3</sup>/мин (при стандартных условиях) отношение  $O/O_2 \sim 0.075 \pm 0.015$ . Плотность ионного потока на поверхность, которую определяли из зондовых измерений и из измерений зависимости  $U_{см}(W_{см})$  [3] равнялась  $0.75$  мА/см<sup>2</sup> [3]. Скорость травления пленки Ru определяли по времени травления пленки металла известной толщины. Окончание травления контролировали рефлектометрическим способом по изменению сигнала отражения лазерного луча в момент травления пленки металла [3]. Состав поверхности пленки Ru до и после обработки в плазме определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Leybold LHS-10 (Германия). Пленки Ru толщиной 20-25 нм наносили магнетронным способом на подслой Ti (5 нм) на окисленную поверхность кремниевой пластины.

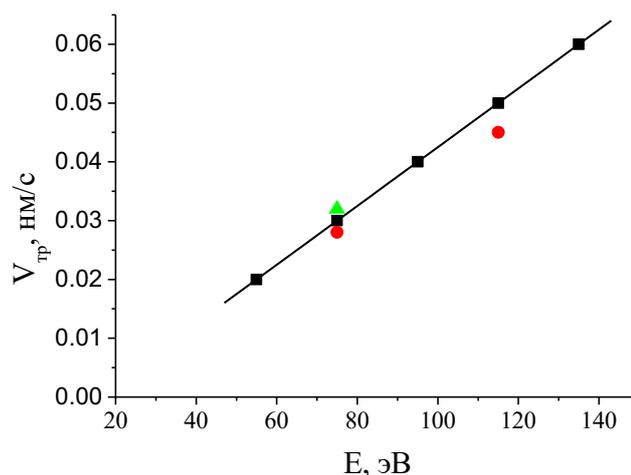


Рис. 1. Зависимость скорости травления Ru от энергии ионов в плазме  $O_2+5\%Kr$ .  
 $P=0.6$  Па,  $W=800$  Вт.

Скорость травления Ru в плазме  $O_2+5\% Kr$  увеличивалась почти в три раза при увеличении потенциала смещения с 55 до 135 эВ (рис. 1). Заметное увеличение скорости травления с увеличением энергии ионов свидетельствовало, что в такой плазме возможна реализация анизотропного травления. Анализ поверхности образцов рутения исходного образца Ru методом РФЭС показал, что вид спектра уровней Ru3d свидетельствует о наличии на поверхности естественного оксидного слоя  $RuO_2$ , содержание которого составляет 35% (рис. 2а, спектр 2). После обработки поверхности образца ионным пучком Ar (1 кэВ) на поверхности обнаруживался только чистый Ru (рис. 2а, спектр 1). После

обработки поверхности в плазме  $O_2+5\% Kr$  при комнатной температуре образца в течение 240 секунд и минимальной энергии ионов без подачи ВЧ смещения произошло значительное изменение тонкой структуры РФЭС спектра по сравнению с исходным спектром (рис. 2б, спектры 1 и 2). Наблюдаются большие химические сдвиги основных линий  $Ru3d$  и изменение соотношения интенсивностей линий в спин-дублете  $Ru3d$ . Содержание кислорода в пленке увеличилось до 76%. Оксид  $RuO_3$  не обнаружен. Эти результаты могли свидетельствовать, что на поверхности  $Ru$  в процессе его травления при слабой ионной бомбардировке присутствует заметной толщины реакционный слой из оксида  $RuO_2$ . Скорость травления  $Ru$  при таких условиях была очень низкой  $< 0.01$  нм/с. В этом случае травление лимитируется ионной бомбардировкой.

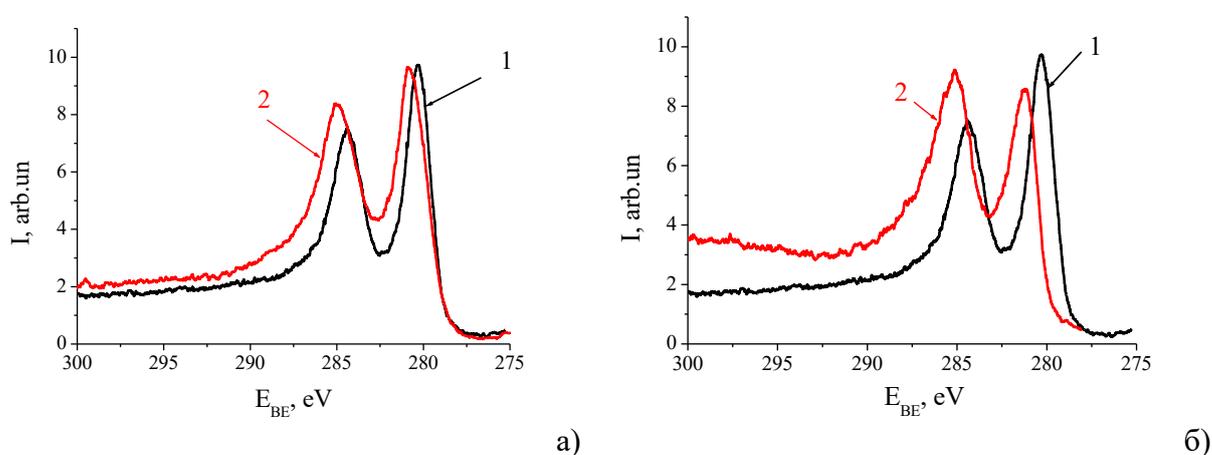


Рис. 2. РФЭС спектры уровней  $Ru3d$  поверхности исходной пленки  $Ru$  (2) –а) и после воздействия плазмы  $O_2/Kr$  при энергии ионов  $\sim 35$  эВ (2) – б). 1 – РФЭС чистой поверхности  $Ru$ .

Таким образом, показано, что скорость травления  $Ru$  в плазме  $O_2/Kr$  линейно возрастает с увеличением энергии ионов. Результаты анализа поверхности образца при его обработке в плазме  $O_2/Kr$  методом РФЭС показали наличие оксидного слоя  $RuO_2$ . Можно полагать, что такой слой образуется на поверхности  $Ru$  в процессе травления при низкой энергии ионов ( $\sim 35$  эВ).

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, тема № FFNN-2022-0017.

- [1] S. Paolillo, D. Wan, F. Lazzarino, N. Rassoul, D. Piumi, Z. Tókei. J. Vac. Sci. Technol. B 36, (2018) 03E103.
- [2] C. C. Hsu, J. W. Coburn, and D. B. Graves, J. Vac. Sci. Technol. A 24, (2006) 1.
- [3] I I Amirov, M O Izyumov, V V Naumov, E S Gorlachev. J. Phys. D: Appl. Phys. 54 (2021) 065204.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАЩИТЫ ОТ АТОМАРНОГО  
КИСЛОРОДА МЕТАЛЛОАЛКОКСИЛОКСАНОВЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

DEGREE STUDY OF PROTECTION EFFECTIVENESS OF  
METALLOALKOXYSILOXANE FILLERS WITH DIFFERENT STRUCTURES  
AGAINST ATOMIC OXYGEN

У.С.Андропова<sup>1</sup>, О.А.Серенко<sup>1</sup>, В.Н. Черник<sup>2</sup>, Л.С. Новиков<sup>2</sup>

U.S. Andropova<sup>1</sup>, O.A. Serenko<sup>1</sup>, V.N. Chernik<sup>2</sup>, L.S. Novikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ИНЭОС РАН, Москва, Россия, andropova@ispm.ru*

<sup>2</sup>*НИИЯФ МГУ, Москва, Россия*

In this work, it is shown that, using the specific values of the erosion coefficient, calculated as the ratio of the obtained erosion coefficients to the concentration of the dispersed phase, expressed in mmol/g of the polyimide matrix, it is possible to compare the protection efficiency of metalloalkoxysiloxane fillers with different chemical structures.

Известно, что полиимид (ПИ) обладает превосходными свойствами, такими как термическая стабильность, механические и диэлектрические свойства, химическая и радиационная стойкость, а также исключительная гибкость. Поэтому ПИ широко используется во внешней структуре многослойного изоляционного материала в качестве тепловых одеял на космических аппаратах (КА), защищая чувствительное спутниковое оборудование от солнечного излучения, высокоскоростных частиц и резких перепадов температуры [1, 2]. Однако атомарный кислород (АК), присутствующий в больших концентрациях на околоземной орбите, с высокой химической активностью и высокой ударной энергией индуцирует деградацию материала и потерю его массы, что приводит к разрушению конструкции и ухудшению производительности [3, 4]. Поэтому улучшение термической стабильности полиимидных материалов и их устойчивости к воздействию атомарного кислорода при эксплуатации космических КА на низких околоземных орбитах вызывают значительный интерес как экспериментальных, так и теоретических исследователей. Существуют различные способы повышения стойкости полиимидов к эрозии после облучения АК: использование неорганических оксидов, например SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для получения покрытий на поверхности полимеров [5, 6], встраивание POSS-блоков в структуру полимерной

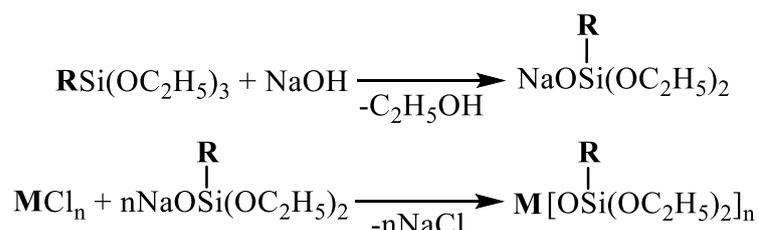
цепи [7, 8], введение частиц или их смесей (например,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2 - Al_2O_3$ ) золь-гель методом в объем полимерной матрицы [9, 10]. Последний способ является наиболее распространённым в силу своей простоты и удобства при использовании матриц различной природы.

Однако понимание, как определить эффективность защитных свойств того или иного наполнителя, по-прежнему ограничено из-за отсутствия общего подхода к оценке данного параметра. Для решения практических задач необходимо определить показатель, позволяющий разработчикам оценить результативность модификации полимера и выбрать нужный им наполнитель при разработке защитных материалов. Это важно и при поиске новых прекурсоров, наполнителей и при создании полимерных композитов, способных эксплуатироваться в условиях околоземной орбиты.

Таким образом, разработка подхода к оценке степени эффективности защитных свойств наполнителя является очень востребованной. В данной работе в качестве этого показателя наноразмерного наполнителя в составе композита предложена новая характеристика - удельный коэффициент эрозии, определяемый как отношение экспериментально полученного коэффициента эрозии материала к концентрации наполнителя, выраженной в ммоль на 1 г полимера. Его значение позволяет выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости защитного полимерного покрытия.

Для экспериментального решения этой задачи удобными объектами являются металлоалкоксисилоксаны. Использование этих прекурсоров с разным типом центрального атома металла и его кремнийорганическим обрамлением позволит варьировать элементный состав защитного наполнителя, не изменяя технологию получения нанокомпозитов.

Синтез металлоалкоксисилоксановых прекурсоров осуществляли в две стадии: получением органодиэтоксисиланолята натрия с последующей обработкой им хлорида металла:





В итоге был получен ряд соединений, отличающихся типом металла, количеством силоксановых звеньев, соответствующим его валентности и заместителем у атома кремния.

Экспериментальные исследования стойкости полимерных композитов на основе ПИ и М-силоксанов к воздействию АК проводились на магнитоплазодинамическом ускорителе, разработанном в Институте им. В.Д. Скобельцына Института ядерной физики МГУ им. М.В. Ломоносова [11].

Анализ эффективности защитных свойств наполнителя на основе производных прекурсоров различной химической структуры проводили, используя удельные значения коэффициентов эрозии  $E_{уд}$ , рассчитанные как  $E_{уд} = E_k/C_f$ . Здесь  $C_f$  – концентрация дисперсной фазы, ммоль/г(ПИ). Полученные значения  $E_{уд}$  приведены в Таблице 1 из которой видно, что вне зависимости от типа центрального атома металла прекурсора удельные значения коэффициента эрозии нанокompозитов, наполненных частицами на основе метильных производных прекурсора, меньше. Следовательно, защитные функции наполнителя на их основе выше, чем на основе фенильных производных, что, вероятно, является отражением снижения доли органической составляющей в составе наполнителя.

В Таблице 1 также приведены удельные коэффициенты эрозии образцов на основе ПИ и М-Ме-силоксанов (M=Al, Cr, Ga, Ti, Nb). Видно, что степень влияния типа центрального атома металла прекурсора на величину  $E_{уд}$  меньше по сравнению с эффектом заместителя у атома кремния в составе прекурсора.

Таблица 1. Удельные коэффициенты эрозии образцов на основе ПИ и М-Ме-силоксанов

Образец	Удельный коэффициент эрозии, (см <sup>3</sup> *г)/(атом O*ммоль)	
	F=5.6*10 <sup>20</sup> атом O/см <sup>2</sup>	F=7.6*10 <sup>20</sup> атом O/см <sup>2</sup>
ПИ-1 - Fe-Ме-силоксан	1.1*10 <sup>-24</sup>	1,0*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Fe-Ph-силоксан	2.4*10 <sup>-24</sup>	2,0*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Zr-Ме-силоксан	1.4*10 <sup>-24</sup>	1,2*10 <sup>-24</sup>

ПИ-1 - Zr-Ph-силоксан	$3.6 \cdot 10^{-24}$	$3,0 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Hf-Me-силоксан	$1.1 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Hf-Ph-силоксан	$2.8 \cdot 10^{-24}$	$2,6 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Al-Me-силоксан	$1.6 \cdot 10^{-24}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Cr-силоксан	$1.4 \cdot 10^{-24}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Ga-Me-силоксан	$1.5 \cdot 10^{-24}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Ti-Me-силоксан	$1.3 \cdot 10^{-24}$	$1.2 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Nb-Me-силоксан	$1.0 \cdot 10^{-24}$	$0.9 \cdot 10^{-24}$

Таким образом, величина удельного коэффициента эрозии позволяет оценить не только эффективность наполнителя в целом, но и выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости материала. В первую очередь к ним относится химическая структура кремний-органического обрамления центрального атома металла прекурсора. «Замена» фенильного заместителя при атоме кремния в составе прекурсора на метильный в 2.2-2.6 раза повышает устойчивость нанокompозитов к АК. Природа центрального атома металла прекурсора относится к вторичным факторам. Его изменение позволяет уменьшить удельный коэффициент эрозии покрытий на основе полиимида и разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров не более чем в 1,5 раза.

- [1] I. Gouzman, E. Grossman, R. Verker, N. Atar, A. Bolker, N. Eliaz, *Adv. Mater.* 31 (18) (2019) 1807738.
- [2] W. Chunbo, L. Liaoliao, J. Haifu, T. Dongbo, Q. Wei, L. Changwei, W. Daming, *RSC adv.* 8 (39) (2018) 21728-21734.
- [3] T. Ghidini *Nat. Mater.* 17 (1) (2018) 846-850.
- [4] D. Wang, Z. Gao, Z. Li, Y. Man, Y. Gao *Surf. Technol.* 47 (1) (2018) 123-128.
- [5] H. Mu, X. Wang, Z. Li, Y. Xie, Y. Gao, H. Liu, *Vacuum.* 16 (2019) 7-11.
- [6] D. Jiang, D. Wang, G. Liu, Q. Wei, *Coatings.* 9 (10) (2019) 624.
- [7] Yue Guan, Yue Sun, Dejing Shang *J. Macromol. Sci. A.* 59:3 (2022) 241-248.
- [8] T. Saha, A. K. Bhowmick, T. Oda, T. Miyauchi, N. Fujii, *Polymer.* 137 (2018) 38-53.
- [9] L. Liaoliao, L. Changwei, Q. Chunyan, Z. Shuai, W. Dezhi, C. Jiaying, Y. Haidong, *Mater. Today Commun.* 23 (2020) 100959.
- [10] Y. Zhao, X. Zhao, Z. Shen, X. Zhang, *Mater. Today Commun.* 27 (2021) 102141.
- [11] Chernik V.N., *Proceedings of the 7th International Symposium on Materials in the Space Environment.* (1997) 237.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ ТОЛЩИНЫ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ВДОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА  
НА ЕГО ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА В ТЛЕЮЩЕМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ**

**MODELING OF INFLUENCE OF INSULATING FILM THICKNESS  
NON-UNIFORMITY ALONG THE CATHODE SURFACE  
ON ITS EMISSION PROPERTIES IN GLOW GAS DISCHARGE**

Г.Г. Бондаренко<sup>1</sup>, В.И. Кристя<sup>2</sup>, М.Р. Фишер<sup>2</sup>  
G.G. Bondarenko<sup>1</sup>, V.I. Kristya<sup>2</sup>, M.R. Fisher<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет  
«Высшая школа экономики», ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия*  
<sup>2</sup> *Московский государственный технический университет имени  
Н.Э. Баумана, Калужский филиал, ул. Баженова, 2, Калуга, Россия,  
E-mail: kristya@bmstu.ru*

A model of glow gas discharge is formulated at the existence of an insulating film with non-equal values of thickness on different cathode surface sections. An influence of the non-uniformity of film thickness on the cathode effective ion-electron emission yield and discharge cathode sheath characteristics is investigated.

Тлеющий газовый разряд используется в различных электронных приборах, в частности, в осветительных лампах и газовых лазерах. Взаимодействие газоразрядной плазмы с поверхностью катода в нем определяется характеристиками катодного слоя разряда, такими как его длина  $d_c$  и катодное падения напряжения  $U_c$ . Уменьшение  $U_c$ , приводящее к снижению напряженности электрического поля в катодном слое разряда, энергии ионов у катода и интенсивности его распыления, может быть достигнуто путем формирования на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки. В разряде на диэлектрике накапливается положительный заряд, который создает в нем электрическое поле, достаточное для появления полевой эмиссии электронов из металлической подложки электрода. Такие электроны двигаются в пленке под действием поля, и часть из них выходит в разрядный объем, увеличивая эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии катода  $\gamma_{\text{eff}}$  [1, 2], что приводит к снижению  $U_c$ . Влияние полевой эмиссии электронов из металлической подложки катода в диэлектрическую пленку на характеристики разряда изучалось в работах [3, 4] в предположении постоянной толщины пленки вдоль поверхности катода.

В данной работе предложена модель тлеющего газового разряда при наличии на катоде диэлектрической пленки, имеющей различную толщину на разных участках его рабочей поверхности, и исследовано влияние этого фактора на эмиссионные свойства катода и характеристики разряда.

Пусть на плоском металлическом катоде газоразрядного прибора находится тонкая диэлектрическая пленка, толщина которой изменяется вдоль его поверхности. Для оценки влияния этого фактора на эмиссионные свойства катода будем считать, что на участках поверхности катода, характерные размеры которых равны  $L_k$ , толщина пленки равна  $H_{fk}$ , а суммарная доля поверхности катода с такой толщиной пленки равна  $\omega_k$ , где  $k=1, 2, \dots, N$ , а  $N$  – количество различных значений толщины пленки. В работах [5–7] показано, что наличие на катоде неоднородностей его рельефа или толщины поверхностной диэлектрической пленки обуславливает нарушение однородности распределения электрического поля у катода лишь вблизи таких неоднородностей. Поэтому при  $H_{fk} \ll L_k$  это имеет место только у границ участков с различной толщиной пленки. При условии же, что  $L_k$  существенно меньше длины  $\lambda_c$  перезарядки бомбардирующих катод ионов на атомах рабочего газа, т.е. при  $H_{fk} \ll L_k \ll \lambda_c \ll d_c$ , распределение всех величин в катодном слое разряда вдоль поверхности катода можно считать однородным и использовать его одномерную модель [3, 4].

В разряде катод бомбардируется ионами, плотность тока которых равна  $j_i$ , и с него происходит эмиссия электронов с плотностью тока  $f_{es}\gamma_i j_i$  [8], где  $\gamma_i$  – коэффициент ионно-электронной эмиссии материала катода,  $f_{es}$  – доля эмиттированных с катода электронов, не возвращающихся на его поверхность вследствие рассеяния на атомах рабочего газа. Это приводит к накоплению на внешней поверхности участков пленки толщиной  $H_{fk}$  положительного заряда, создающего в пленке электрическое поле с напряженностью  $E_{fk}$ . Когда она достигает величины порядка  $10^8$  В·м<sup>-1</sup>, начинается туннелирование электронов через потенциальный барьер на границе металл–диэлектрик. Плотность тока полевой эмиссии из подложки катода в пленку на данном участке катода может быть найдена из формулы Фаулера–Нордгейма [3, 4]:

$$j_{fk}(H_{tk}) = \frac{aE_{fk}^2}{t^2(y_{0k})(\varphi_m - \chi_d)} \exp\left(-\frac{bv(y_{0k})}{E_{fk}}(\varphi_m - \chi_d)^{3/2}\right), \quad (1)$$

где  $H_{tk}$  – длина туннелирования электрона с энергией вблизи уровня Ферми,  $v(y_{0k}) = 0,95 - y_{0k}^2$ ,  $t^2(y_{0k}) = 1,1$ ,  $y_{0k} = cE_{fk}^{1/2}/(\varphi_m - \chi_d)$ ,  $\varphi_m$  – работа выхода металлической подложки,  $\chi_d$  – электронное сродство материала пленки,  $a, b, c$  – постоянные [2].

Туннелировавшие в зону проводимости пленки электроны двигаются к ее внешней границе. При этом происходит их ускорение электрическим полем и

торможение при рассеянии на фононах [1, 2]. Если энергия, теряемая электроном при каждом столкновении с фононом, равна  $\Delta\varepsilon$ , а средняя длина пробега электрона между столкновениями равна  $\lambda_{ek}$ , эмиссионная эффективность пленки толщиной  $H_{fk}$ , равная отношению плотностей электронного тока внутри и вне пленки, определяется выражением [2]:

$$\delta_{fk} = 1 - \exp\left(-\frac{H_{0k}}{\lambda_{ek}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_{0k}^n}{n! \lambda_{ek}^n} \left(1 + \frac{\varepsilon_{nk}}{\varepsilon_{dk}}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{nk}}{\varepsilon_{dk}}\right), \quad (2)$$

где  $H_{0k} = H_{fk} - H_{tk}$ ,  $\varepsilon_{nk} = eE_{fk}H_{fk} - \varphi_m - n\Delta\varepsilon$ ,  $\varepsilon_{dk} = \hbar e E_{fk} / 2(2m_e(\varphi_m - \chi_d))^{1/2} t(y_{0k})$ ,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка,  $e$  и  $m_e$  – заряд и масса электрона.

В результате возрастает эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии данного участка катода, который равен [2]:

$$\gamma_{effk} = (\gamma_{ie} + \delta_{fek}) / (1 - \delta_{fek}), \quad (3)$$

где  $\delta_{fek} = f_{es} \delta_{fk}$ ,  $\gamma_{ie} = f_{es} \gamma_i$ .

Напряженность электрического поля  $E_{fk}$  в  $k$ -м участке пленки в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока у его поверхности и плотности тока полевой электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку [3, 4]:

$$(1 + \gamma_{effk}) j_i = j_{fk}(H_{tk}), \quad (4)$$

где  $j_i$  – плотность ионного тока у поверхности катода.

Усредненные же по поверхности катода эффективный коэффициент его ионно-электронной эмиссии и плотность тока полевой электронной эмиссии в пленку при этом определяются выражениями

$$j_f = \sum_{k=1}^N \omega_k j_{fk}(H_{tk}), \quad \gamma_{eff} = \sum_{k=1}^N \omega_k \gamma_{effk}. \quad (5)$$

Соотношения (1)–(5) определяют эмиссионные свойства катода в тлеющем разряде при наличии на поверхности катода тонкой диэлектрической пленки переменной толщины.

Вычисления проводили для разряда в аргоне при его давлении  $p = 133$  Па с алюминиевым катодом без диэлектрической пленки, с пленкой оксида алюминия толщиной 6 нм на всей поверхности катода и с пленкой переменной толщины, имеющей на ее различных участках значения 4, 5, 6, 7, 8 нм ( $N = 5$ ), причем суммарная

доля поверхности катода с каждым значением толщины пленки считалась одинаковой и равной 0,2. Использовались значения параметров из работ [1, 2, 4].

На рис. 1 приведены полученные вольт-амперные характеристики разряда. Из него следует, что для разряда с катодом без диэлектрической пленки имеет место согласие результатов расчета с экспериментальными данными работы [9], подтверждающее удовлетворительную точность использованной модели катодного

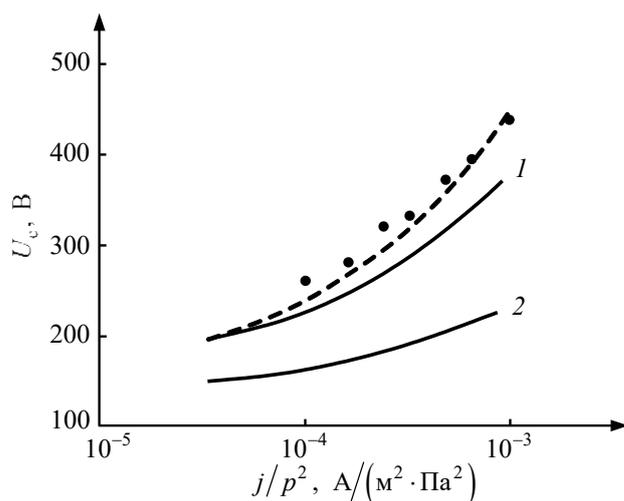


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика тлеющего разряда в аргоне с катодом без диэлектрической пленки (штриховая линия), с пленкой постоянной толщины (сплошная линия 1) и с пленкой переменной толщины (сплошная линия 2). Точки – экспериментальные значения  $U_c$  в случае катода без пленки [9]

слоя тлеющего разряда. Наличие же диэлектрической пленки на катоде приводит к уменьшению катодного падения напряжения разряда  $U_c$  при той же плотности разрядного тока  $j$  вследствие большего значения  $\gamma_{\text{eff}}$ . При этом в случае пленки постоянной толщины снижение  $U_c$  имеет существенно меньшую величину, чем в случае переменной толщины пленки. Это объясняется тем, что эмиссионная эффективность пленки  $\delta_{fk}$  на  $k$ -м участке, как следует из (2), быстро возрастает с увеличением ее толщины

$H_{fk}$ . Поэтому основной вклад в увеличение эффективного коэффициента ионно-электронной эмиссии катода  $\gamma_{\text{eff}}$  вносят его участки с наибольшей толщиной пленки, и этот фактор нужно принимать во внимание при изучении характеристик разрядов с такими катодами.

- [1] M.Suzuki, M.Sagawa, T.Kusunoki, E.Nishimura, M.Ikeda, K.Tsuji, IEEE Trans. ED. 59 (2012) 2256.
- [2] G.G.Bondarenko, V.I.Kristya, D.O.Savichkin, Vacuum 149 (2018) 114.
- [3] В.И.Кристя, Мьо Ти Ха, М.Р.Фишер, Известия РАН. Серия физическая 84 (2020) 846.
- [4] Г.Г.Бондаренко, В.И.Кристя, Мьо Ти Ха, М.Р.Фишер, Поверхность № 8 (2022) 25.
- [5] J.R.Woodworth, B.P.Aragon, T.W.Hamilton, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1947.
- [6] D.Kim, D.J.Economou, J. Appl. Phys. 94 (2003) 2852.
- [7] D.Kim, D.J.Economou, J. Appl. Phys. 95 (2004) 3311.
- [8] A.V.Phelps, Z.Lj.Petrović, Plasma Sources Sci. Technol. 8 (1999) R21.
- [9] K.Rózsa, A.Gallagher, Phys. Rev. E. 52 (1995) 913.

**СТРУКТУРНЫЕ НАНОДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛА ФТОРИДА ЛИТИЯ,  
ОБРАЗОВАННЫЕ ЗА СЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАЗМЫ, СОЗДАННОЙ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМИ  
ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**  
**STRUCTURAL NANODEFECTS OF LITHIUM FLUORIDE CRYSTAL FORMED  
DUE TO THE INFLUENCE OF NEAR-SURFACE ELECTRON PLASMA  
GENERATED BY HIGH-INTENSITY FEMTOSECOND LASER PULSES**

Л.И. Брюквина<sup>1</sup>, Н.В. Леонова<sup>2</sup>, Д.С. Глазунов<sup>1</sup>, С.В. Липко<sup>3</sup>

L.I. Bryukvina<sup>1</sup>, N.V. Leonova<sup>2</sup>, D.S. Glazunov<sup>1</sup> S.V. Lipko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, ул. Лермонтова 130А,  
664033, Иркутск, Россия, [baikal@ilph.irk.ru](mailto:baikal@ilph.irk.ru)*

<sup>2</sup>*Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул.  
Лермонтова 83, 664074, Иркутск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского 1А, 664033,  
Иркутск, Россия*

It is shown that the high intensity of the femtosecond laser beam in lithium fluoride crystal leads to the formation of near-surface electron plasma with a density close to critical. In such plasma, concentrated in the region of self-focusing and the beginning of multiple filamentation, electrons absorb light energy and transfer it to the crystal. Melting and shifts of the material, generation of a shock wave, splits and cracks are considered. A decrease in the luminescence intensity of color centers in the region of structural transformations is observed.

Обработка прозрачных диэлектрических материалов фемтосекундными лазерными импульсами представляет собой значительный научный и прикладной интерес в связи с применением для формирования трехмерной оптической памяти, прямой записи оптических волноводов, дифракционных решеток, многоцветных изображений для арт-объектов и сувениров [1-3]. Высокая пиковая интенсивность импульсов фемтосекундного лазера, сфокусированных в кристалле, вызывает нелинейную фотоионизацию. В ограниченном объеме происходят нелинейное поглощение лазерной энергии путем многофотонной ионизации, туннелирования и лавинной ионизации. В кристалле происходят структурные преобразования, инициированные плазмой

нелинейно-возбужденных электронов проводимости. Целью настоящей работы было изучить процессы образования структурных разрушений и центров окраски (ЦО) в кристаллах фторида лития (LiF), облученных фемтосекундными лазерными импульсами.

### Методы и материалы исследования

В работе исследовались монокристаллы LiF, выращенные из соответствующей соли методом Киропулоса. Кристаллы были расколоты на пластинки, которые были облучены импульсами титан-сапфирового лазера с длиной волны  $\lambda_{\text{макс}}=800$  нм. Фемтосекундные лазерные импульсы, направленные перпендикулярно поверхности образца, с энергией 0,5 мДж, длительностью 30 фс, частотой повторения 1 кГц, сфокусированные в кристалл линзой с фокусным расстоянием 30 см, образовали филаменты с ЦО в LiF. Исследования люминесценции производились с помощью конфокального микроскопа MicroTime 200. Наноразмерные дефекты и структурные преобразования изучались с помощью атомно-силового микроскопа СММ 2000.

### Влияние структурных разрушений на интенсивность люминесценции ЦО

Фемтосекундными лазерными импульсами были образованы филаменты с ЦО в кристаллах LiF. На рис. 1 (а, б) представлены изображения поперечных сечений люминесцирующих филаментов с помощью конфокального микроскопа

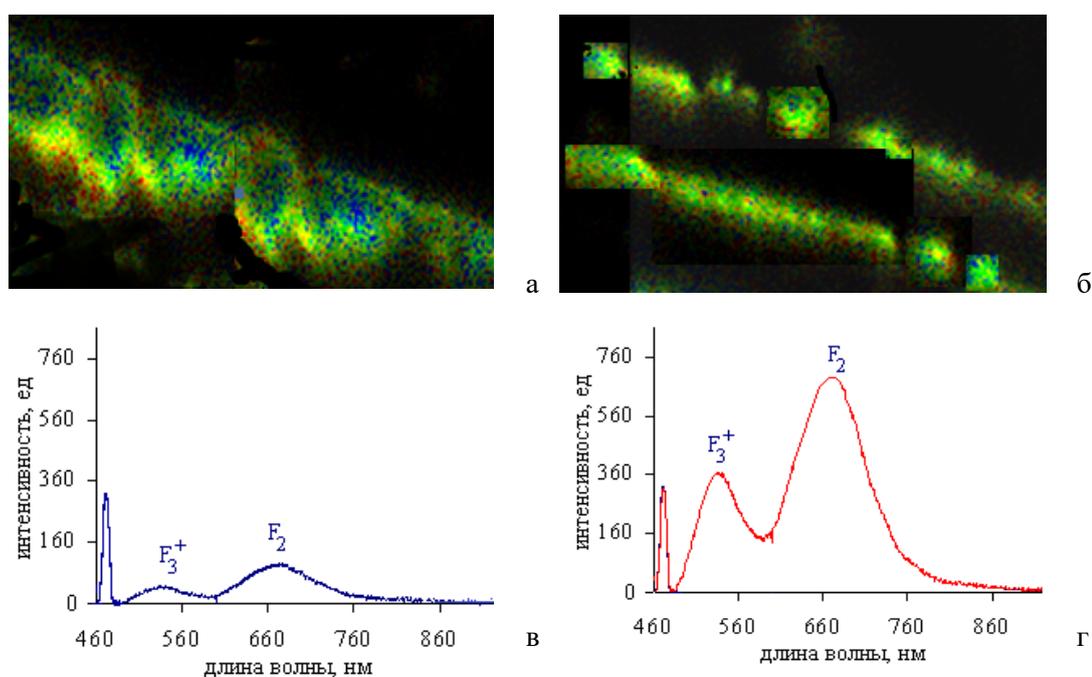


Рис.1. Снимки люминесценции ЦО в филаментах (а,б) и спектры люминесценции ЦО при возбуждении при  $\lambda_{\text{макс}}=470$  нм (в,г), полученные с помощью конфокального микроскопа.

MicroTime 200, на рис. 1 (в, г) представлены соответствующие спектры люминесценции. Рис. 1а демонстрирует более сильные разрушения в филаментах, чем рис. 1б. Спектры люминесценции (рис. 1в), относящиеся к филаментам, изображенным на рис. 1а, имеют меньшую интенсивность, чем спектры люминесценции (рис. 1г), относящиеся к филаментам, представленным на рис. 1б. Внутри филаментов (рис. 1а) имеется больше структурных разрушений, чем у филаментов (рис. 1б), о чем свидетельствует большая площадь поперечного сечения отдельных филаментов и большая степень слияния филаментов. В филаментах, представленных на рис. 1, были выявлены три времени затухания люминесценции:  $\tau_1 \sim 15,5$  нс,  $\tau_2 \sim 6,8$  нс (времена затухания люминесценции центров  $F_2$  и  $F_3^+$ , соответственно) и  $\tau_3 \sim 0,2$  нс. Короткая ( $\sim 0,2$  нс) составляющая нетипична для люминесценции ЦО и соответствует другим структурным нано- и микродефектам, образующимся внутри филамента. Таким образом, наноструктурные разрушения внутри филамента, образующиеся в центральной его части, подавляют образование ЦО.

### **Структурные разрушения в области фокусировки и начала множественной филаментации лазерного пучка вблизи поверхности кристалла**

Плотность мощности лазерного излучения для разных прозрачных, включая ионные кристаллы, материалов, необходимая для образования плазмы – около  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>. По произведенным оценкам, световая интенсивность лазерного луча в нашем эксперименте больше  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>, что инициирует образование электронной плазмы с плотностью, близкой к критической. В такой плазме электроны поглощают световую энергию и передают ее кристаллу. Эта избыточная энергия приводит к повышению температуры, расплавлению и смещению кристаллического материала, развитию генерации волн давления, трещинам (рис. 2). На рис. 2а представлено изображение поверхности скола кристалла LiF, не обработанного лазерным излучением. Видно, что поверхность достаточно однородна. На рис. 2б представлено изображение оплавления и смещения материала решетки кристалла LiF вблизи поверхности кристалла в центральной части фемтосекундного лазерного луча. На рис. 2 (в, г) представлены периодически расположенные фигуры структурных разрушений. На рис. 2в наблюдаются идущие от центров филаментов волны разрушений. Эти волны разрушений на 3D снимке (рис. 2в) наблюдаются в виде «розочек» вокруг таких центров. На рис. 2г представлена периодическая картина, которую можно охарактеризовать как «плетение корзины».

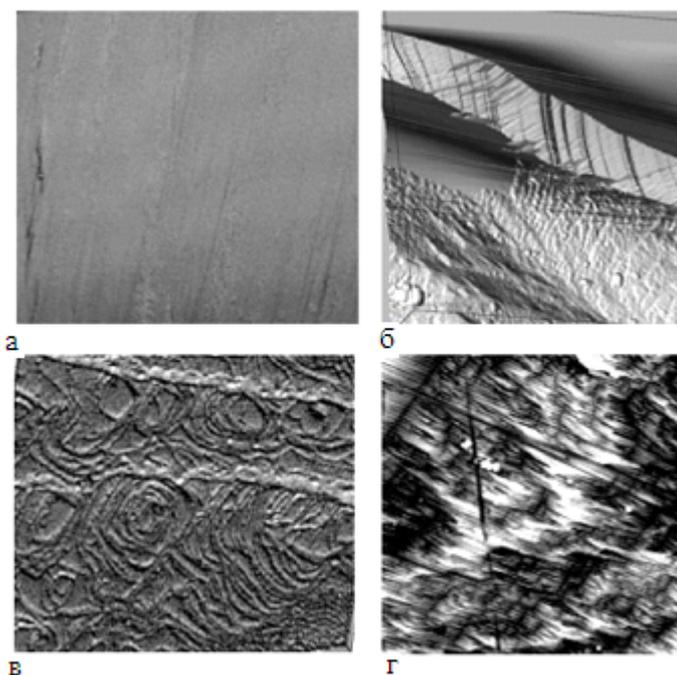


Рис. 2. Снимки атомно-силового микроскопа: необлученная фемтосекундным лазером поверхность скола кристалла LiF (а), зона оплавления внутри лазерного пучка вблизи поверхности кристалла, расположенная в области начала множественной филаментации (3D) (б), периодические картины «розочки» (3D) (в) и «плетение корзины» (2D) (г).

На рис. 3 представлены снимки периодически расположенных нанодефектов «розочки» (2D) (а) и «плетение корзины» (3D) (б).

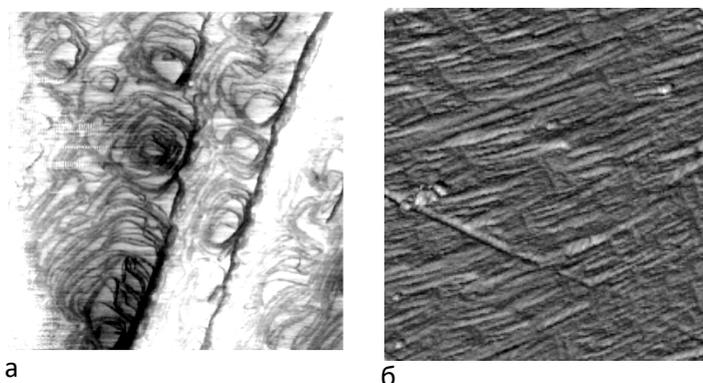


Рис. 3. Снимки атомно-силового микроскопа сферически расположенных ступеней вокруг филаментов (2D) (а) и «плетение корзины» (3D) (б). Радиус дефектов до 500 нм.

Итак, наблюдается многообразие структурных нанодефектов в фемтосекундном лазерном канале в области фокусировки и начала множественной филаментации.

[1] K.C. Phillips, N.H. Gandhi, E. Mazur, S. K. Sundaram. Adv. Opt. Photonics, 7 (2015) 684.

[2] Л.И. Брюквина, А.В. Кузнецов, Е.Ф. Мартынович. Оптический носитель информации, патент РФ на полезную модель №136225, 27.12.2013.

[3] L.I. Bryukvina, S.V. Lipko, A.V. Kuznetsov, E.F. Martynovich. Inorganic Mater, 50 (2014) 625.

**Механизмы ионно-стимулированного роста цепочечного углерода,  
по данным молекулярной динамики**

**Mechanisms of ion-stimulated growth of the chained carbon  
revealed by molecular dynamics**

Бунтов Е.А.<sup>1</sup>, Арсланов К.А.<sup>1</sup>, Матицев А.И.<sup>1</sup>  
Buntov E.A.<sup>1</sup>, Arslanov K.A.<sup>1</sup>, Matitsev A.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, 620002, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия,  
e-mail: [e.a.buntov@urfu.ru](mailto:e.a.buntov@urfu.ru)

Linear chain carbon (LCC) is a one-dimensional allotrope of carbon, which has a number of unique optical and electronic properties that make it a promising material for electronic applications. The LCC was first synthesized several decades ago [1] and has already found several applications due to its unique properties. However, the synthesis of linear-chain carbon is still a complex technological challenge. The cause of this problem is the extreme instability and reactivity of carbon chains. The aim of this work is to study the synthesis of carbon chains on the surface of silicon using molecular dynamics. During the work, a simulation of the deposition of various carbon molecules and clusters ( $C_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_6H_2$ ) on the silicon surface was performed.

Линейные углеродные цепи обладают уникальными физическими свойствами: большая механическая прочность к растягивающим деформациям, высокая теплопроводность и электропроводность. Возможность контроля количества атомов в цепочке позволяет управлять шириной запрещенной зоны. Подобные характеристики обуславливают перспективу их приложения в микроэлектронике, оптоэлектронике, медицине и других отраслях. Для промышленного применения в большей степени подходят пленки двумерно упорядоченного цепочного углерода (ДУ ЛЦУ), которые формируют устойчивые покрытия с указанными функциональными характеристиками [1].

В настоящее время имеются значительные сложности с синтезом однородных углеродных цепей большой протяженности [2]. Отдельные длинные углеродные цепочки (несколько тысяч атомов) можно получить внутри углеродных нанотрубок, в то время как технологии получения отдельных цепочек без нанотрубок ограничены десятками атомов. В двумерно упорядоченных пленках углеродные цепочки часто соединяются с друг другом, образуя большую долю аморфного углерода. Важно

подобрать оптимальные условия синтеза, чтобы вырастить углеродные цепочки заданной структуры [3].

Одним из успешно реализуемых методов синтеза пленок ДУ ЛЦУ является метод ионно-стимулированной конденсации углерода при его осаждении из низкотемпературной углеродной плазмы, в котором рост углеродной пленки сопровождается бомбардировкой ионами аргона. К основным параметрам, влияющим на рост пленки, можно отнести энергию ионов аргона, угол бомбардировки и плотность потока ионов. Комбинируя значения параметров, можно получать пленки различной структуры и морфологии [4]. До сих пор не известны оптимальные условия синтеза для получения пленки ДУ ЛЦУ с максимальной долей и с максимальной длиной цепочек, также не до конца ясен механизм роста углеродных цепей.

В данной работе приведены результаты по моделированию роста углеродной пленки в процессе осаждения линейных углеводородных молекул при бомбардировке ионами аргона. В процессе моделирования были рассмотрены механизмы роста углеродных цепочек, подобраны условия синтеза для максимизации рассмотренных механизмов.

Для моделирования соединений углерода было принято решение об использовании потенциала ReaxFF. Известно множество наборов параметров для потенциала ReaxFF, оптимизированных под различные атомные структуры. Для выбора оптимального набора проводилось дополнительное исследование. Тестовые модели пленок ДУ ЛЦУ удерживались в течении 1 пс при температуре 300 К. На следующем этапе проводилось моделирование роста углеродных цепочек с пустой подложки. Результаты моделирования показали, что во всех наборах потенциалов между открытым цепочкам и осаждаемыми молекулами возникали силы отталкивания.

Основным источником роста является объединение молекул в момент, когда осаждаемая молекула находится вблизи цепочки. Поскольку осаждение происходит из низкотемпературной плазмы, скорости осаждаемых молекул небольшие. Поэтому был подобран набор параметров, в которых наблюдается минимальная величина сил отталкивания. Это параметры для Si из работы [1] и углерода [2]. Для дальнейшего моделирования был собран потенциал, в котором параметры для Si и C взяты из указанных работ. Для такого потенциала энергии осажденных молекул 2 эВ достаточно, чтобы образовать связь с цепочкой.

Было предположено несколько механизмов роста углеродных цепочек при бомбардировке ионами аргона. Первый механизм – за счет присоединения осажденных

молекул к открытым цепочкам. Для роста пленки ДУ ЛЦУ в таком случае необходимо наличие открытых цепочек. Большинство осаждаемых молекул в нашей модели имеют водород на концах. Ионы аргона специально направлялись к участку вблизи атома водорода. Таким образом была определена критическая энергия и оптимальная величина угла для разрыва связи С-Н.

При малых углах бомбардировки  $\text{Ar}^+$  невозможно выбить атом Н, не разрушив остальную часть цепочки. Поскольку мы выбиваем аргон для продолжения роста цепочки, ее разрушение является отрицательным результатом. Поэтому для удаления Н необходимо использовать углы больше  $50^\circ$ . Проведено длительное моделирование при энергии ионов аргона 550 эВ и величине угла  $70^\circ$  и  $80^\circ$  для разных параметров потенциала Н. Количество открытых цепочек по сравнению с закрытыми в процессе моделирования составляло около 10%. С целью ускорения роста пленки каждая десятая молекула создавалась прямо над цепочками. Для увеличения частоты взаимодействий каждый десятый ион аргона направлялся на вершину случайной цепочки.

Быстрый рост цепочек наблюдался при всех наборах потенциалов как при угле  $70^\circ$ , так и при угле  $80^\circ$ . Наибольший рост наблюдался для потенциала Н с углом  $80^\circ$  и энергией 550 эВ. Результат приведён на рисунке 1. Полученный результат подтверждает правильность величины энергии и угла ионов аргона.

Второй механизм роста реализуется за счет свободно лежащих на подложке молекул. При ударе иона аргона возле открытой цепочки и непосредственно по ней, цепочка может получить дополнительный импульс и отклониться в сторону. Если в направлении ее наклона находится молекула, не связанная с подложной, но способная образовать с ней связь, то они образуют связь. Далее цепочка восстанавливает свое вертикальное положение. По результатам моделирования обнаружено, что частота такого процесса больше частоты роста цепочки по первому механизму. Как и для первого механизма, чем больше будет открытых цепочек, тем быстрее они будут расти. Поэтому здесь также важно выбить атом водорода с вершины цепочек. Можно обобщить второй механизм на случай когда либо молекула, либо цепочка получает импульс, позволяющий преодолеть силы отталкивания. В случае столкновения иона аргона с молекулой, расположенной вблизи цепочки, эта молекула может присоединиться к цепочке даже в отсутствие свободных связей.

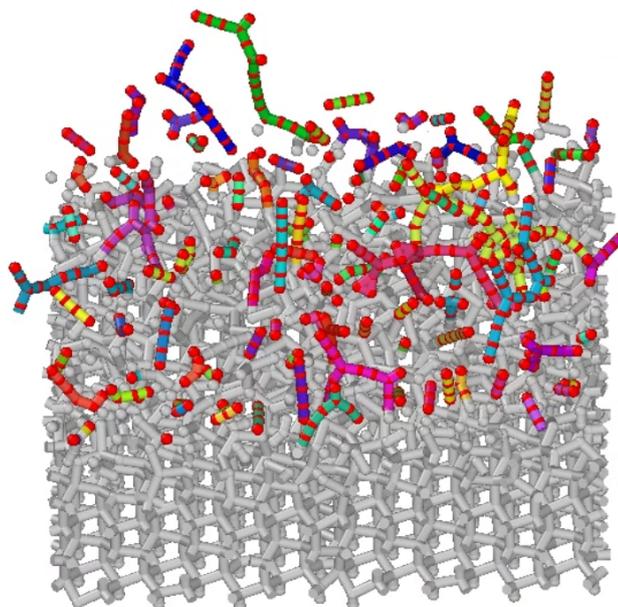


Рисунок 1 – Результат после осаждения 2000 молекул. Цветом обозначены кластеры атомов с различной гибридизацией

Третий механизм заключается в том, что две соседних цепочки сближаются и образуют связь. Для подобного сближения ион аргона должен ударить непосредственно в цепочку. Затем, чтобы цепочка вернула вертикальное положение, необходимо разорвать одну из ее связей с подложкой. Это может случиться при ударе аргона возле основания цепочки. Поскольку количество закрытых цепочек в несколько раз больше, чем открытых, то вероятность роста цепочек по этому механизму выше, чем по первому и второму механизму. Стоит отметить, что вероятность образования связей между открытыми цепочками выше, чем между закрытыми. Следовательно, при увеличении количества открытых цепочек также увеличивается вероятность роста цепочек по третьему механизму.

1. Babaev V.G., Guseva M.B., *Carbyne and Carbynoid Structures*, **21**, 159, 1999; doi: 10.1007/978-94-011-4742-2\_13
2. Chalifoux W., Tykwinski R., *Nature Chemistry*, **2**, 967, 2010; doi: 10.1038/nchem.828
3. Chena Y.-N., Ma T.-B., Zhu P.-Z., Yue D.-C., Hu Y.-Z., Chen Z., Wang H., *Surface and Coatings Technology*, **258**, 901, 2014; doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.061
4. А.Ф. Зацепин, Е.А. Бунтов, Д.А. Зацепин и др. Ядерная физика и инжиниринг, 2018, том 9, № 1, с. 94–98.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ, ОБРАЗУЕМЫХ НА ВОЛЬФРАМЕ  
ПРИ ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ, ХРОМА И ИТТРИЯ

INVESTIGATION OF SURFACE LAYERS FORMED ON TUNGSTEN DURING  
PLASMA SPUTTERING OF ALUMINUM, CHROMIUM AND YTTRIUM ATOMS

Н.Н. Бутрова\*, Л.В. Ашаев, Д.П. Черный, С.С. Довганюк

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва*

*[\\*nnbutrova@mephi.ru](mailto:*nnbutrova@mephi.ru)*

**Abstract**

The paper presents data about surface layers formed during the deposition of aluminum atoms on tungsten and the gases trapped in them. The obtained results are used to conclude about the less extensively studied surface layers on tungsten formed during the deposition of chromium and yttrium atoms.

1. Введение

Трудно назвать область научных исследований или промышленную технологию, в которых не используются элементы и детали с модифицированными поверхностными слоями, позволяющими защитить от механических, химических, термических, ионно-плазменных или радиационных воздействий. В этой связи возрастает необходимость увеличения объёма знаний о составе, структуре и свойствах поверхностных слоёв в зависимости от условий образования и от входящих в их состав элементов.

В работе приводятся данные о поверхностных слоях, сформированных при осаждении атомов алюминия на вольфрам и о захваченных в них газов. Полученные результаты, используются для заключений о менее подробно изученных поверхностных слоях на вольфраме, образованных при осаждении атомов хрома и иттрия.

2. Условия формирования поверхностных слоёв.

Для исследований использовались пластинки поликристаллического вольфрама марки PW99,95 размерами  $7 \times 7 \times 1,0$  мм<sup>3</sup> [1]. Покрытия формировались при температуре 450 – 500 К атомами, распыляемыми ионами аргоновой плазмы с соответствующих мишеней. Скорость осаждения атомов алюминия составляла  $1,0 \times 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>с, иттрия –  $1,5 \times 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>с и хрома –  $0,8 \times 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>с. Атомы алюминия были осаждены в количестве эквивалентном толщине 600 нм, атомы хрома – толщине 500 нм, а атомы иттрия – толщине 900 нм.

Для изучения структур образцы разламывались, их торцы и поверхности исследовались методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Поверхность образцов после осаждения атомов алюминия также исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Удержание газов, захваченных при образовании поверхностных слоёв, анализировалось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

#### 3. 1. Осаждение атомов алюминия на вольфрам

ТДС-анализ показывает, что захваченный водород остаточного газа, десорбируется из поверхностных слоёв, образованных на вольфраме (рис. 1а), при температурах 1300 – 1500 К, не характерных для десорбции водорода из алюминия и вольфрама (рис. 1б) [2]. Глобулярный характер поверхностного слоя и концентрация в нём алюминия  $\approx 93\%$ , обнаруженные, соответственно, методами СЭМ и ЭДС, позволили предположить образование в процессе осаждения интерметаллида  $Al_{12}W$  (существование которого допускается фазовой диаграммой системы W-Al [3]).

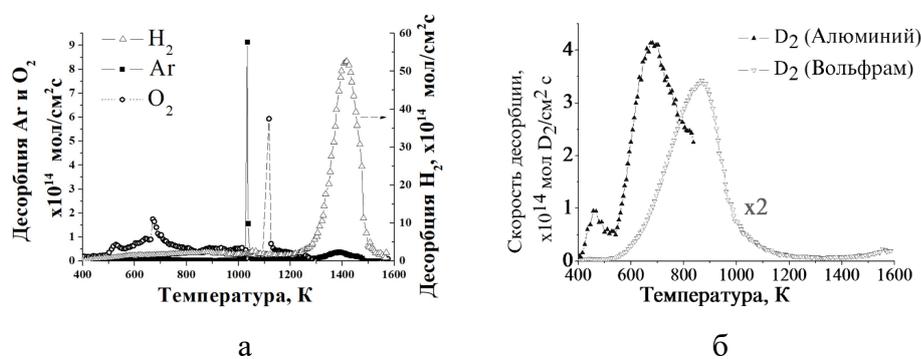


Рис. 1. Спектры термодесорбции (а) водорода, кислорода и аргона из интерметаллида и вольфрамата алюминия и (б) молекул  $D_2$  из алюминия и вольфрама

Этот вывод был подтверждён результатами РФЭС, указавшего также на наличие в поверхностном слое зёрен вольфрамата  $Al_2(WO_4)_3$ . Уменьшение концентрации алюминия в интерметаллиде до 78% и импульсную десорбцию аргона, захваченного в Al-W слой при его формировании, при 1150 К, можно интерпретировать как следствие рекристаллизации [4] структуры  $Al_{12}W$  интерметаллидного слоя в структуру  $Al_5W$ . В диапазоне 1300 – 1500 К происходит разрушение интерметаллида, сопровождающееся десорбцией водорода и аргона (рис. 1а). При этом 47% алюминия испаряется, а остальная часть, как показали измерения массы образцов, растворяется в вольфраме.

#### 3.2. Осаждение атомов иттрия на вольфрам

Поверхностный слой, образованный при осаждении на вольфрам атомов иттрия, состоит из  $I_xW$  интерметаллида и вольфрамата иттрия  $I_2(WO_4)_3$ . Об этом свидетельствует десорбция водорода из слоя в области температур 800 – 1000 К, отличной от температуры десорбции из иттрия (сравни рис. 2а и 2б). Импульсная десорбция аргона происходит примерно при той же температуре, что и в случае осаждения на вольфрам алюминия, и, по-видимому, также свидетельствует о рекристаллизационном процессе в

интерметаллиде. Интересно отметить, что в этом случае рекристаллизация интерметаллида сопровождается также и выбросом водорода и кислорода, по-видимому из приграничных областей зёрен интерметаллида. Десорбция основной массы водорода, зарегистрированная в анализируемой области температур (400 – 1400 К), произошла в диапазоне 800 – 1000 К, то есть, предшествовала рекристаллизационному процессу. Сам факт рекристаллизации свидетельствует о сохранении интерметаллида при температурах, больших 1050 К. Ограничение области температурного анализа не позволило определить температуру его распада. По этой же причине не удалось зафиксировать температуру окончания десорбции кислорода, которая, как и при осаждении атомов алюминия, началась при температуре 1100 – 1150 К, и, по-видимому, свидетельствует о начальном этапе распада вольфрамата иттрия.

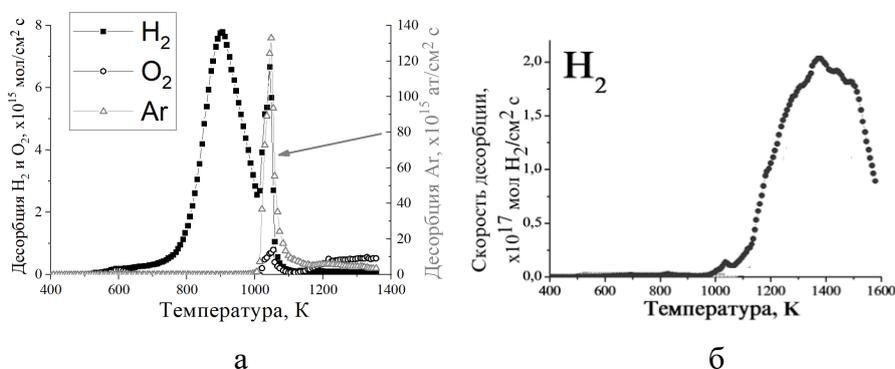


Рис. 2. Спектры термодесорбции (а) водорода, кислорода и аргона из иттрий-вольфрамового интерметаллида и вольфрамата иттрия и (б) водорода из иттрия

### 3.2. Осаждение атомов хрома на вольфрам

Существование интерметаллида хрома отмечалось в работе [5]. Вместе с тем, широкий ТДС спектр водорода и отсутствие импульсного выброса аргона не позволяют сделать однозначное заключение о его образовании в поверхностного слое, образующемся при осаждении хрома на вольфрам.

Анализ поверхности и поперечного сечения образцов методом ЭДС показал, что в процессе осаждения атомов хрома на поверхности вольфрама формируется W-Cr слой с концентрацией хрома  $\approx 95$  ат. %. Судя по фазовым диаграммам такой системы [3], при концентрации хрома 5 ат. % возможно только образование раствора вольфрама в хrome.

Вместе с тем, ТДС спектр водорода можно представить сочетанием четырёх спектров десорбции из компонентов поверхностного слоя (рис. 3а). Область спектра 900 – 1450 К может свидетельствовать о десорбции водорода из интерметаллида  $Cr_xW$ . В этой же области температур наблюдаются максимумы десорбции кислорода. Его появление можно приписать разложению вольфрамата хрома.

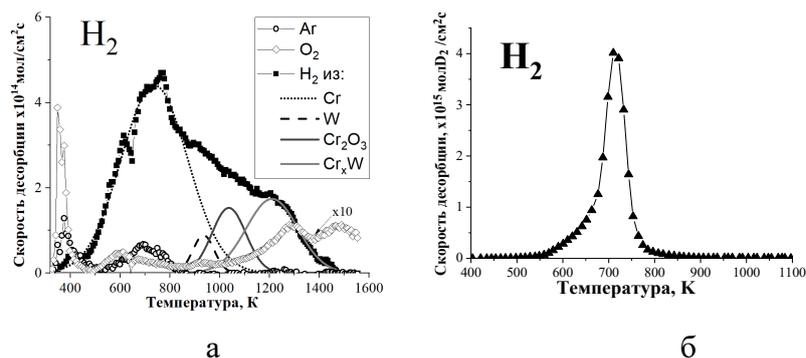


Рис. 3. Спектр термодесорбции (а) водорода, аргона и кислорода из вольфрамового образца после осаждения атомов хрома и (б) молекул D<sub>2</sub> из хрома

#### 4. Заключение

Показано, что осаждение атомов алюминия в количестве до  $9 \times 10^{18}$  ат/см<sup>2</sup> на вольфрам при температуре 450–500 К приводило к образованию поверхностного слоя интерметаллида состава Al<sub>12</sub>W и вольфрамата алюминия состава Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Рекристаллизация интерметаллида с образованием структуры, по-видимому, состава Al<sub>5</sub>W происходила при температуре 1020 К и сопровождалась интенсивной кратковременной десорбцией аргона, захваченного во время напыления алюминия.

При температуре 1150 К происходил распад вольфрамата, а в диапазоне 1300–1500 К - интерметаллида с выделением захваченного водорода и аргона. Около 47 % атомов алюминия испарялось с поверхности, а 53 % оставались в объёме вольфрама.

Спектры термодесорбции водорода и кислорода позволяют утверждать, что при осаждении атомов иттрия на вольфрам образуются интерметаллид I<sub>x</sub>W и вольфрамат иттрия I<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, и, в то же время, указывают на их особенности. В частности, в этом случае рекристаллизация интерметаллида сопровождается выбросом водорода и кислорода. Десорбция основной массы водорода, зарегистрированная в анализируемой области температур, предшествует рекристаллизационному процессу.

Существование интерметаллида хрома отмечалось в работе [5]. Широкий термический диапазон десорбции водорода и отсутствие импульсного выброса аргона не позволяют сделать однозначное заключение о его образовании в поверхностного слое, образующемся при осаждении хрома на вольфрам. Вместе с тем, нельзя исключить, что распад интерметаллида был причиной десорбции водорода в диапазоне 900 – 1450 К.

- [1] Begrambekov L. B., Kaplevsky A.S., Dovganyuk S.S., Kasimova N.N., J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1396.
- [2] Л.Б. Беграмбеков, А.С. Каплевский, С.С. Довганюк, Н.Н. Касимова, Взаимодействие плазмы с поверхностью. Материалы XXIII конференции. 2020. С. 25-28.
- [3] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П.

Лякишева. – М.:Машиностроение, 1996.

[4] S.S. Dovganyuk, L.B. Begrambekov, N.N. Kasimova, Physics of Plasma-surface Interactions. 2021. P. 19.

[5] Lv Z.Q., Zhang Z.F., Zhang Q., Wang Z.H., Sun S.H., Fu W.T., Solid State Sciences. 2016. Vol.56. P.16-22.

# ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ГРАФЕНОФЬ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ КАТОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА.

## THE PROCESS OF SELECTIVE DOPING OF GRAPHENE STRUCTURE BY ELECTROLYTE-PLASMA CATHODE ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE.

Е.А. Грушевский<sup>1</sup>, Н.Г. Савинский<sup>1</sup>, В.И. Бачурин<sup>1</sup>.

E.A. Grushevski<sup>1</sup>, N.G. Savinski<sup>1</sup>, V.I. Bachurin<sup>1</sup>.

*1 Ярославский филиал Физико - Технологического института Российской академии наук им.  
К.А.Валиева ул. Университетская 21, Ярославль, Россия e-mail: [vibachurin@mail.ru](mailto:vibachurin@mail.ru)*

### **Abstract**

This paper discusses the development of cathodic electrochemical exfoliation (exfoliation) of graphite, accompanied by a plasma discharge with a voltage of 200V DC, in an aqueous solution of various electrolytes. The method of cathodic electrochemical exfoliation of graphite has established itself as a promising eco-friendly industrial method for producing nanographite with subsequent grinding by ultrasound into low-layer graphene (FLG). Cathodic exfoliation allows selective doping of nanographite oxygen atoms.

### **Введение.**

Внедрение чужеродных атомов в графеновую решётку, т.е. замещение определённой доли углерода атомами легирующей примеси, позволяет напрямую управлять электронной структурой графена [1]. Легирование графена атомами азота позволяет открыть запрещённую зону величиной до 5 эВ, таким образом расширяя возможности применения графена в электронике. Электрохимическая эксфолиация графита это технология позволяющая формировать, как однослойный, малослойный 2-5 слоев, многослойный 5-10 слоев графен и более 10 слоев нано графит.

Изменяя условия эксфолиации, можно варьировать степень окисления продуктов эксфолиации графита, осуществляя процесс в окислительной или восстановительной среде. Интерес к катодному отслаиванию не случаен и обусловлен возможностью проведения процесса в восстановительной атмосфере.

### **Экспериментальная часть.**

Лабораторная установка эксфолиации графита представляет собой регулируемый источник напряжения до 300 В постоянного тока. Регулирование напряжения осуществляется лабораторным автотрансформатором через трансформатор гальванической развязки ОСМ1 - 0,63У3 0,63 Ква 50/60 Гц, переменный ток

преобразуется в постоянный диодным мостом, два конденсатора емкостью 680 мкФ 400В являются фильтром сглаживания пульсации. Катодную эксфолиацию проводили в двухэлектродной ячейке в водных растворах электролитов 0,2 М сульфата аммония, 0,3 М гидразинсульфата, гидразингидрата, гидроксилламин сульфата и их смесей. В качестве катода использовалась графитовая фольга "Graflex" RF толщиной 0,5 мм, в качестве анода - прессованная графитовая фольга толщиной 5 мм. Коммерческая графитовая фольга "Графлекс" (произведена в Российской Федерации) толщиной 0,5 мм, с содержанием углерода 99,5%, серы  $\leq 0,12$ , хлора  $\leq 50$  ppm, использовалась после сушки при 100<sup>0</sup>С в течение 5 часов. Источник постоянного тока создает потенциал 200В на электродах, при погружении в электролит, плотность тока достигает более 30А/см<sup>2</sup>, что, очевидно, приводит к мгновенному испарению воды, образованию парогазовой оболочки и плазменному разряду. Разряд имеет яркое свечение в при электродной области и звуковое сопровождение гидроакустической волны из-за кавитационных явлений в электролите. Расклинивающий эффект гидроакустических ударов по поверхности электродов дополняется проникновением катионов аммония и протонов, продуктов электролиза воды, в межслойное пространство графита под действием электрического поля. Исследование продуктов отслоения графита проводилось методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Quanta 3D 200i, энергодисперсионного анализа Apollo X (AmetekInc.) для микро рентгеновского спектрального анализа, Рамановской спектроскопии (спектрометр Enspectr R532) и инфракрасная Фурье-спектроскопия (спектрометр Перкин - Элмер), рентгеновской дифрактометрии ДРОН 3М.

### ***Результаты и обсуждение***

"Гостевые" катионы, а именно: протоны, аммониевые, гидразиниевы и гидразониевые, гидроксилламиний из водного раствора перемещаются под действием электрического поля в пространство между графеновыми плоскостями графитового катода. Катионы аммония (1), окисляясь, разлагаются до газообразного состояния (2,3), разрывая и отслаивая частицы графена. Подобно аммиаку NH<sub>3</sub>, гидроксилламин вступает в реакцию 4 с кислотами с образованием солей гидроксилламина, которые окисляются на катоде и разлагаются до газообразного состояния (реакции 5,6) .





Аналогично гидроксиламину наблюдается поведение солей гидразина  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+\text{HSO}_4^-$  (реакция 7).



В отличие от анодной электрохимической эксфолиации [5], углеродные продукты в значительной степени не декорируются кислородом из-за минимального эффекта окисления гидроксил радикалами. Данные элементного анализа, выполненного методом энергодисперсионного анализа, представленные в таблице 1, представляют собой среднее значение трех анализов.

Таблица 1 Элементный состав продуктов катодного отслаивания.

N	C%ат	O%ат	S%ат	Условия эксфолиации
1	99.61	0.38		Исходная фольга
2	96.86	1.83	0.64	0,2М сульфата гидразина, 0,3М сульфата аммония
3	98.88	1.20	0.143	0,2 М гидразинсульфат
4	98.03	1.52	0.14	0,2М гидроксиламинсульфат

Анализ данных таблицы демонстрирует низкое содержание атомарных примесей кислорода и серы в порошках наногرافита, что свидетельствует о довольно низкой степени его функционализации. Исходя из классификации, предложенной редакционной коллегией журнала "Carbon", образцы отслаивающегося графита, содержащие более 10 слоев, можно отнести к нанографитам. Определение, согласно методу [2], количества слоев графена в кристаллите по данным дифрактограммы составило 15. Это позволяет классифицировать продукт как нанографит. Согласно работе [4], дефектность полученных образцов наногرافита, выраженная в миллионных долях (промилле), представляет собой незначительное значение в 18 промилле/мкм<sup>2</sup>, что характеризует процесс катодной электрохимической эксфолиации, как мало дефектный. Данные о дефектности получены на основе исследования спектров комбинационного рассеяния.

Известно, что при переменной поляризации (АС) в аналогичных условиях [6,7], продукты катодной эксфолиации легируются азотом в количествах около 0,7 атомного % в виде производных пиридина и пиррола. В условиях нашего эксперимента не

происходит легирования продуктов азотом при катодной эксфолиации. Разница между эксфолиацией импульсным переменным током при  $\pm 150\text{В}$  заключается в том, что за катодной следует анодная фаза поляризации, при которой не образуется электролитическая плазма [7] и поверхность электрода подвергается воздействию активных промежуточных продуктов разложения воды, главным образом гидроксильных радикалов. Этот процесс приводит к декорированию графита кислородсодержащими функциональными группами, способными к замещению на азот.

### ***Заключение.***

Таким образом, электрохимическое катодное отслоение графита в водно-щелочных растворах электролитов при потенциале постоянного тока  $200\text{В}$ , приводящее к образованию электролитной плазмы, позволяет получить нанографит с низким процентом легирования кислородом и серой и низкой дефектностью.

### ***Благодарности.***

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0018. Некоторые экспериментальные результаты были получены с помощью оборудования Центра коллективного пользования "Диагностика микро - и наноструктур" при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

- 1..Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. // Russian Microelectronics., 2022. V. 51. N 2, pp. 83–96.
2. Grushevski E., Savelev D., Mazaletski L., Savinski N., Puhov D // Journal of Physics: Conference Series., 2021. No 2086. 012014.
3. Savinsky N. G., Melesov N. S., Parshin E. O., Vasiliev S. V., Bachurin V. I., Churilov A. B. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics., 2020. Vol. 84. No 6. pp. 732–735.
4. Savelyev D. N., Grushevski E. A., Savinski N. G., Smirnova M. A., Mazaletsky L. A., Bachurin V. I., Churilov A. B. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics., 2022. Vol. 86. No 5. pp. 667–673
5. Solov'ev M. E., Raukhvarber A. B., Savinski N. G., V. I. Irzhakc //Russian Journal of General Chemistry., 2017. Vol. 87. No. 4. pp. 805–811.
6. Komarova N. S., Konev D. V., Kotkin A. S., Kochergin V. K., Manzhos R. A., Krivenko A. G. // Mendeleev Commun., 2020. No. 30. pp.472–473.
7. Krivenko A. G., Manzhos R. A., Komarova N. S., Kotkina A. S., Kabachkova E. N., Shul'g Yu. //Russian journal of electrochemistry., 2018. Vol. 54 No. 11. pp. 825-834.

**ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ  
ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ GaTe  
EFFECT OF ION-PLASMA TREATMENT ON THE SURFACE MORPHOLOGY  
AND STRUCTURAL PROPERTIES OF GaTe CRYSTALS**

С.П. Зимин<sup>1,2</sup>, И.И. Амиров<sup>1</sup>, М.С. Тиванов<sup>3</sup>, Н.Н. Колесников<sup>4</sup>, О.В. Королик<sup>3</sup>,  
Л.С. Ляшенко<sup>3</sup>, Д.В. Жигулин<sup>5</sup>, Л.А. Мазалецкий<sup>2,1</sup>, С.В. Васильев<sup>1</sup>, О.В. Савенко<sup>2</sup>  
S.P. Zimin<sup>1,2</sup>, I.I. Amirov<sup>1</sup>, M.S. Tivanov<sup>3</sup>, N.N. Kolesnikov<sup>4</sup>, O.V. Korolik<sup>3</sup>,  
L.S. Lyashenko<sup>3</sup>, D.V. Zhyhulin<sup>5</sup>, L.A. Mazaletskiy<sup>2,1</sup>, S.V. Vasiliev<sup>1</sup>, O.V. Savenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,  
150007 Ярославль, ул. Университетская, 21, Россия, ildamirov@yandex.ru

<sup>2</sup> Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150003 Ярославль, ул.  
Советская, 14, Россия

<sup>3</sup> Физический факультет, Белорусский государственный университет, 220030 Минск,  
пр. Независимости, 4, Беларусь

<sup>4</sup> ФГБУН Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, 142432  
Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2, Россия

<sup>5</sup> Государственный центр "Белмикрoанализ", ОАО "ИНТЕГРАЛ" - управляющая  
компания холдинга "ИНТЕГРАЛ", 220108 Минск, ул. Казинца И.П., 121А, Беларусь

The effect of ion-plasma treatment on the properties of the surface of GaTe crystals is investigated. The treatment was carried out at an argon ion energy of 100-200 eV for 15-120 s. Using scanning electron microscopy, it was shown that the formation of nano- and submicron structures of various architectures (nanohillocks, nanocones, droplet structures) occurred on the surface. The results of energy dispersion analysis, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy and reflection spectra for surfaces of gallium telluride are presented.

Теллурид галлия (GaTe) занимает важное положение среди полупроводников A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> и широко используется при разработке электронных приборов и устройств оптоэлектроники. В последнее время большое внимание при создании приборных систем на основе теллурида галлия уделяется формированию наноразмерных структур. Целью данной работы явилось изучение возможности наноструктурирования поверхности кристаллов GaTe при обработке в аргоновой плазме.

Монокристаллы теллурида галлия были выращены методом вертикальной зонной плавки под давлением инертного газа аргона 10.0 МПа при температуре 1000 °С и скорости перемещения зоны 9 mm/hr. Детали технологического процесса подробно описаны в работе [1]. Наноструктурирование поверхности пластин осуществлялось в реакторе высокоплотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 MHz) низкого давления. Средняя энергия ионов  $\text{Ar}^+$ , определяемая величиной ВЧ-мощности смещения, составляла  $\sim 100$  eV и  $\sim 200$  eV. Плотность ионного тока равнялась  $5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Продолжительность ионно-плазменной обработки находилась в интервале 15-120 s.

На рис. 1 показана морфология поверхности кристаллов GaTe в исходном состоянии (a) и после различных видов обработки (b-d). Наблюдаемые изменения поверхности могут быть описаны в рамках трех типов структур: нановыступы (*тип A*, рис.1b), наноконусы (*тип B*, рис.1c), капли (*тип C*, рис.1d).

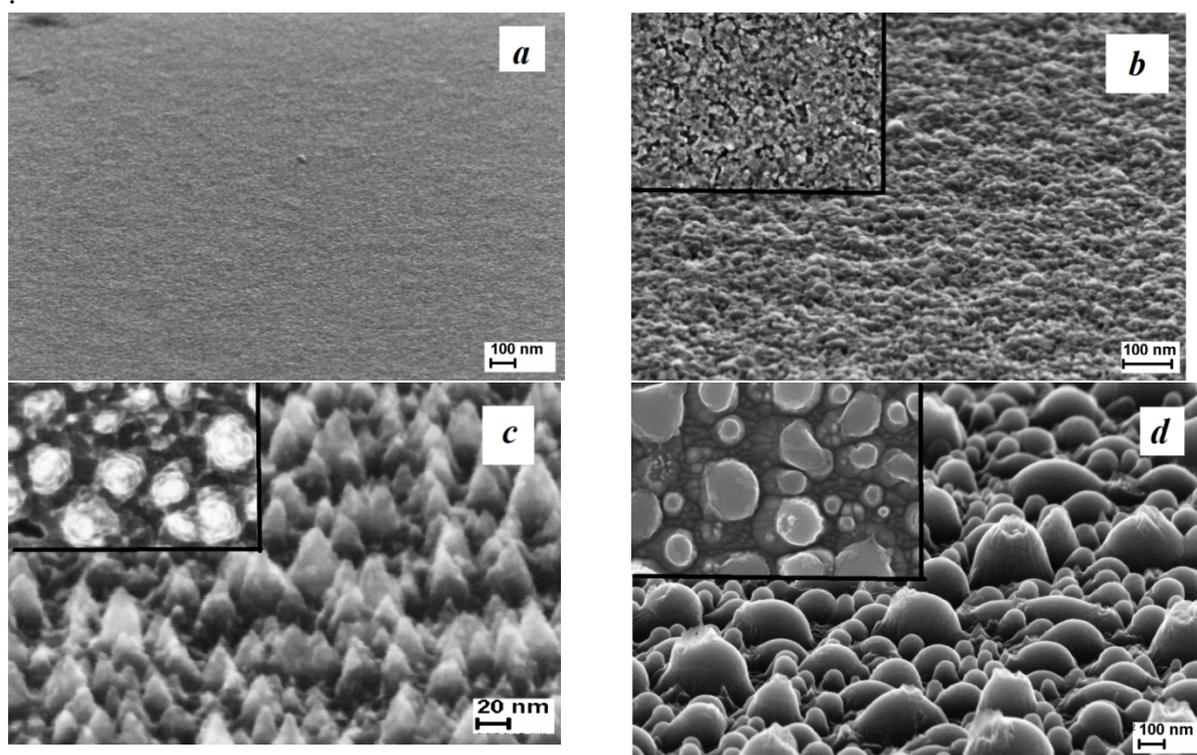


Рис.1. РЭМ-изображения поверхности кристаллов GaTe после различных видов обработки. а - исходное состояние; б - 100 eV, 120 s; в - 200 eV, 45 s; д - 200 eV, 60 s.

Исследования методом энергодисперсионного рентгеновского анализа показали, что отношение атомных концентраций Ga/Te на поверхности кристалла возросло в цепочке «исходное состояние - *тип A* - *тип B* - *тип C*» от 1.04-1.12 до 2.07-2.19, при этом содержание кислорода на поверхности уменьшилось от 44-53 at.% до 1-3 at.%.

На основании обработки рентгеновских дифрактограмм установлено появление нано- и субмикронных капель галлия на поверхности кристаллов после плазменной обработки.

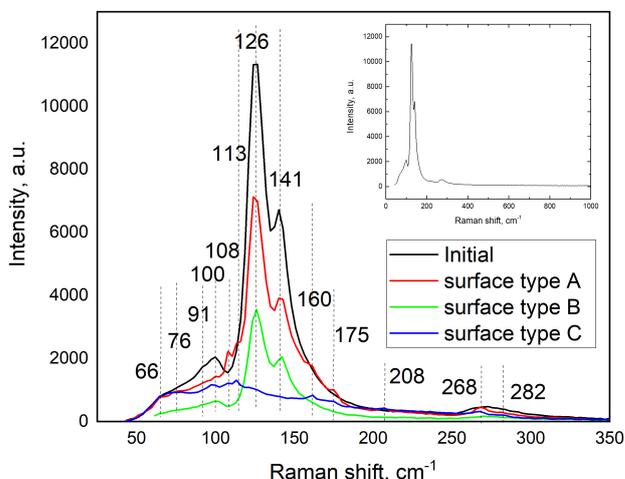


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллами GaTe в случае различных видов обработки. На вставке – спектр для исходного состояния в расширенном диапазоне.

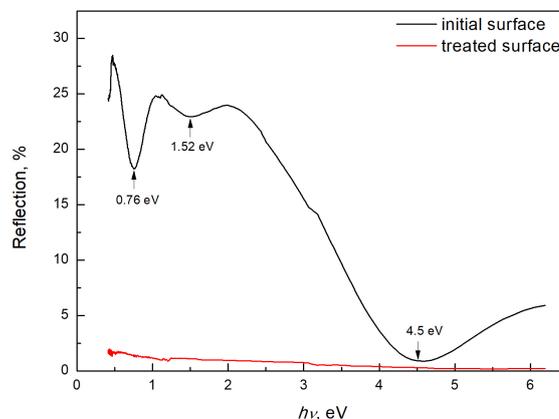


Рис.3. Спектры оптического отражения поверхности кристаллов GaTe для исходного состояния (верхняя кривая) и поверхности *типа А*.

Анализ спектров комбинационного рассеяния (рис.2) показал снижение окислительных процессов на поверхности, что связывается с уменьшением активной роли теллура на обработанных участках. Наноструктурирование поверхности кристаллов GaTe в аргоновой плазме привело к фактически полному подавлению зеркального оптического отражения (рис.3) – значения коэффициента зеркального отражения во всей исследуемой спектральной области не превышали 2 % для полученных типов поверхностей (*типы А, В и С*).

Результаты данной работы показали, что обработка кристаллов теллурида галлия в высокоплотной аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда низкого давления приводит к эффективной модификации поверхности с формированием нано- и субмикронных структур различной архитектуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, тема № FFNN-2022-0017, Госзадания ИФТТ РАН, в рамках инициативной НИР ЯрГУ и Государственной программы научных исследований РБ “Материаловедение, новые материалы и технологии”. РЭМ-исследования и рентгеновская дифрактометрия проведены в ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

[1] N.N. Kolesnikov, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, A.V. Timonina. J. Cryst. Growth 365 (2013) 59.

МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРГОНА, КСЕНОНА И КРИПТОНА  
MAGNETRON DEPOSITION OF METAL COATINGS USING ARGON, XENON  
AND KRYPTON

С.Е.Максимов<sup>1</sup>, А.И.Камардин<sup>2</sup>, А.А.Симонов<sup>2</sup>, Б.Д.Игамов<sup>2</sup>

S.E.Maksimov<sup>1</sup>, A.I.Kamardin<sup>2</sup>, A.A.Simonov<sup>2</sup>, B.D.Igamov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Ионно-Плазменных и Лазерных Технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан,  
<sup>2</sup>Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством  
Ташкент, Узбекистан, e-mail [kadmon@bk.ru](mailto:kadmon@bk.ru)

Comparative characteristics of magnetron sputtering of Ti, Cu, Cr by argon, krypton, and xenon were studied. The optical and electrophysical and optical parameters of coatings with a thickness of 0.01-1.0  $\mu\text{m}$  on glasses and silicon have been determined. It is shown that the results of magnetron sputtering of metals, other conditions being equal, depend little on the mass of the gases used and qualitatively and significantly do not differ.

Для формирования вакуумных функциональных покрытий широко используются методы магнетронного распыления материалов и плазменные обработки [1-3]. В частности для получения металлических проводящих и отражающих покрытий могут применяться методы плазменной обработки поверхности. Параметры покрытий определяются целым рядом физико-технологических факторов, в частности представляет интерес исследование зависимостей от атомной массы применяемых рабочих газов.

Для решения задач осаждения металлических покрытий магнетронным распылением с предварительной и одновременной пучково-плазменной обработкой была использована вакуумная рабочая камера, включающая устройство магнетронного распыления дискового катода, источник плазменного кольцевого потока, системы подачи газов, подвижную оснастку, обеспечивающую вращение и перемещение образцов (рис.1).

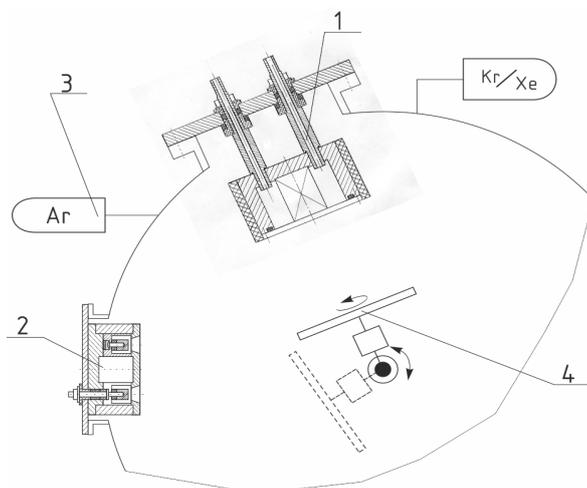


Рис.1- Блок-схема вакуумной рабочей камеры.  
1-устройство магнетронного распыления,  
2- источник пучково-плазменного потока,  
3-линии подачи рабочих газов,  
4-подвижная фиксируемая оснастка с образцами.

Устройства обеспечивали получение стартовой степени вакуума порядка  $10^{-3}$  Па, распыление катодов диаметром 100-130 мм токами до 2,5 А при напряжении до -700 В, кольцевой поток плазмы с током разряда до 50÷100 мА при напряжениях до +4,5 кВ, вращение оснастки со скоростью 6÷120 об/минуту. В область источника плазмы подавался чистый аргон, а в область устройства распыления криптон или ксенон при давлениях  $10^{-2}$ - $8 \cdot 10^{-1}$  Па. Как известно, показания ионизационного вакуумметра, настроенного по азоту, необходимо было корректировать [4]. Для Ag, Kг и Хе соответствующие коэффициенты составляют 3,2, 0,51 и 0,37. Таким образом, при обработке плазменным потоком расчетное давление Ag составляло около  $10^{-1}$  Па, а при распылении Ag, Kг и Хе находилось в интервале  $(2 \div 4) \cdot 10^{-1}$  Па. Следует отметить, что цвет плазмы магнетронного разряда в Kг и Хе имел сине-зеленоватый оттенок.

Вольт - амперные характеристики магнетронного разряда в аргоне при прочих равных условиях (фиксированном токе разряда) отличались более низкими напряжениями в сравнении с криптоном и ксеноном. Разница достигала 50÷80 В. В целом разряд с током около 0,1 А начинался при напряжениях около 350 В и, для токов разряда порядка 1,0 А, напряжение составляло 470÷650 В в зависимости от материала мишени и рабочего газа. При использовании смеси газов с аргоном характеристика определялась только аргоном.

Подложки из стекла К-8 толщиной 1 мм и кремния КДБ-10 предварительно очищались в концентрированной серной кислоте, промывались и высушивались на центрифуге. Время обработки плазменным потоком составляло 180-200 сек, при этом нагрев оснастки не превышал 400 К. Затем проводилось осаждение различных покрытий в течение 10÷600 сек при токе разряда  $(1,0 \div 1,75)$  А, скорости вращения оснастки 100÷120 об/мин. и расстоянии до катода 200 мм. Для исследования слоевых сопротивлений на стекле формировались резистивные структуры с контактными зонами из меди или серебра (рис.2). Для исследования оптической плотности использовались методика по ГОСТ Р 8.830-2013 и спектрофотометр типа UV/V-5. Определялась также толщина и структура сформированных покрытий.

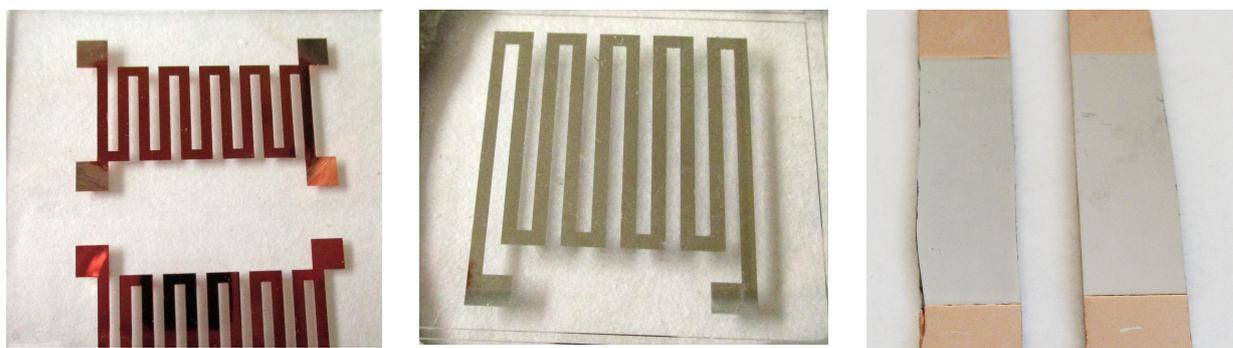


Рис.2- Структуры для определения электрических параметров покрытий

Как показали исследования, слоевые сопротивления металлических покрытий наиболее существенно зависят от толщины и материала покрытия. В таблице 1 приведены зависимости слоевых сопротивлений (Ом/квдрат) титановых покрытий в зависимости от времени их осаждения и используемых рабочих газов. Ток разряда в этом случае составлял 1,75 А. Качественно зависимости от времени повторяются, и в незначительной степени, зависят от используемого рабочего газа, особенно для сплошных покрытий, толщина которых превышает 200-250 нм.

Таблица 1-Слоевые сопротивления титановых покрытий при магнетронном  
Распылении катодов различными рабочими газами

t, сек	Ar	Kr	Xe
10	365-380	360-375	290-310
30	80-90	75-85	56-68
100	25-30	20-23	20-22
600	3,1	2,8	3,0

В таблице 2 приведены зависимости слоевых сопротивлений покрытий различных материалов от времени их осаждения при распылении Ar. Ток разряда при распылении хрома и меди составлял 1,0 А.

Таблица 2- Слоевые сопротивления покрытий Ti, Cr, Cu от времени распыления  
соответствующего рабочего материала

t, сек	Ti	Cr	Cu
10	365-380	25-270	7-8
30	80-90	31-33	2,3
100	25-30	14-16	0,9
600	3,2	менее 1,0	менее 0,1

Для распыления Kr и Xe значения слоевых сопротивлений были ниже приведенных в таблице 2, но не более чем на 10-15%.

Исследование спектров пропускания металлических покрытий в диапазоне 200-1000 нм с учетом пропускания чистого стекла ( $I_0$ ) показывает, что коэффициент пропускания ( $I$ ) существенно зависит от материала покрытия. Оптическая плотность покрытий ( $\lg I_0/I$ ) практически линейно возрастала с ростом толщины (времени осаждения) покрытий. Так для покрытий титана в диапазоне времени осаждения 0-30 секунд оптическая плотность линейно возрастала от 0 до 1,0 ед. ГОСТ. Для медных покрытий в этом же диапазоне оптическая плотность достигала 2,0 ед. ГОСТ. Дальнейший рост оптической плотности при толщине покрытий свыше 90-100 нм не позволяет провести точных измерений.

На рис.2 приведены спектры пропускания титановых покрытий при времени осаждения 10 и 30 секунд (распыление аргоном). Спектр незначительно меняется в диапазоне 350-1000 нм. Аналогичные зависимости наблюдаются для всех исследованных покрытий толщиной менее 100 нм.

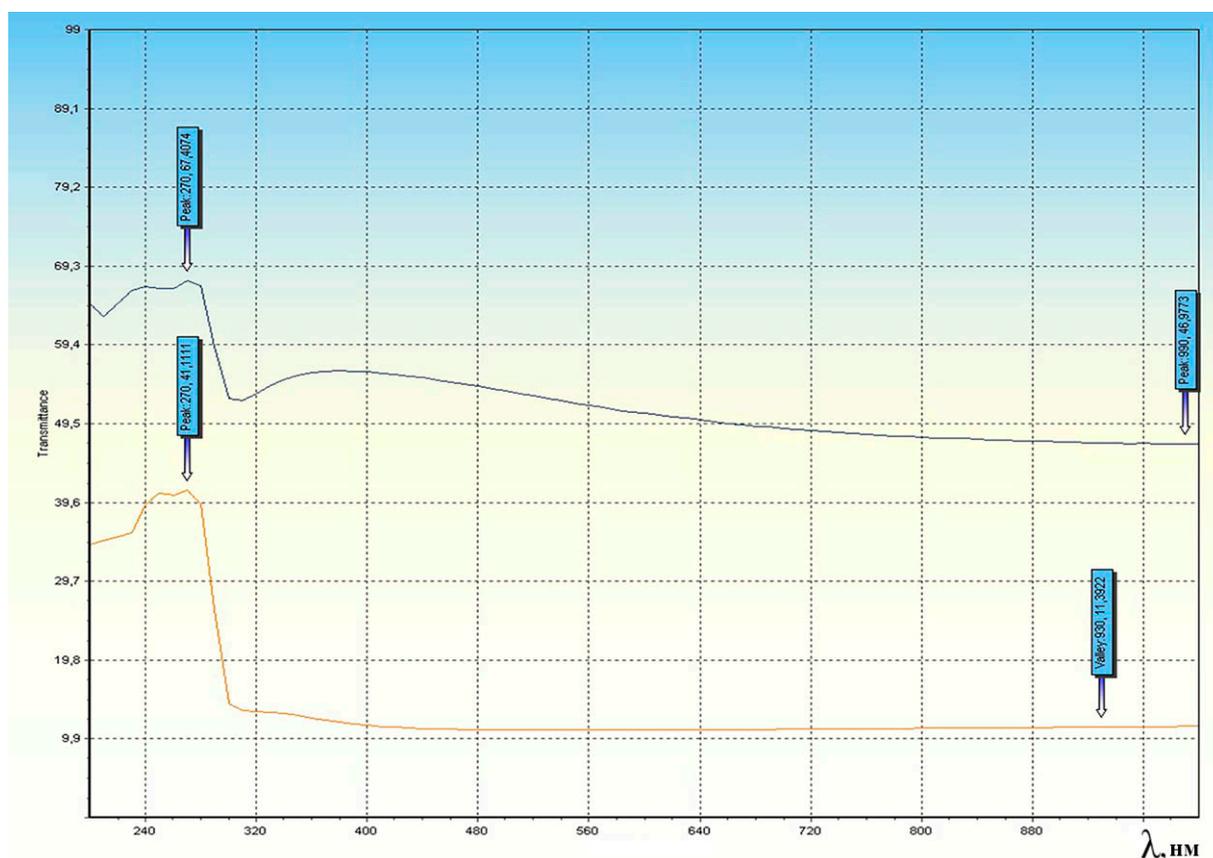


Рис.2-Спектры пропускания титана для различной толщины покрытий

Результаты показывают, что параметры покрытий, полученных распылением мишеней магнетронным разрядом в Ar, Kr и Xe при прочих равных условиях качественно не отличаются и эффективность распыления для Kr и Xe в сравнении с Ar выше не более чем на 10-20%.

1. Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. – William Andrew, 2009. – 936 p.
2. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М.: Техносфера, 2007.- 176 с.
3. Кузьмичев А. Магнетронные распылительные системы М.:Аверс, 2008. – 244 с.
4. Холодкова, Н.В. Техника высокого вакуума: лабораторный практикум / Н.В. Холодкова, И.В. Холодков; Ивановский Гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014. – 143 с.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ С КАРБИДНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ  
СЛОЕМ ВОЛЬФРАМА**  
**INTERACTION OF PLASMA WITH CARBIDE SURFACE LAYER OF  
TUNGSTEN**

<sup>1,3</sup>А.Ж. МИНИЯЗОВ, <sup>2</sup>М.К. СКАКОВ, <sup>1,3</sup>И.А. СОКОЛОВ, <sup>1,3</sup>Т.Р. ТУЛЕНБЕРГЕНОВ,  
<sup>1</sup>Е.А. КОЖАХМЕТОВ, <sup>1</sup>Г.К. ЖАНБОЛАТОВА  
<sup>1,3</sup>A.Zh. MINIAZOV, <sup>2</sup>M.K. SKAKOV, <sup>1,3</sup>I.A. SOKOLOV, <sup>1,3</sup>T.R. TULENBERGENOV,  
<sup>1</sup>Y.A. KOZHAKHMETOV, <sup>1</sup>G.K. ZHANBOLATOVA

<sup>1</sup>*Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан,  
ул. Бейбіт атом, 10, [miniyaov@nnc.kz](mailto:miniyaov@nnc.kz)*

<sup>2</sup>*РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан,  
ул. Бейбіт атом, 2Б,*

<sup>3</sup>*НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан*

The article presents results of the experimental investigations of the interaction between helium plasma and surface carbided tungsten layer. The helium plasma loading conditions were close to those expected in the ITER divertor. The impact of helium plasma is realized in the course of the experiment with the temperatures of ~905 °C and ~1750 °C, which were calculated by simulating heat loading on tungsten monoblock of the ITER divertor under the plasma irradiation at the load of 10 MW/m<sup>2</sup> and 20 MW/m<sup>2</sup> respectively.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия гелиевой плазмы с приповерхностным карбидным слоем вольфрама. Эксперименты проведены на плазменно-пучковой установке, где реализованы близкие условия взаимодействия плазмы с вольфрамовой облицовкой дивертора ИТЭР. Применена технология плазменного облучения в линейном ускорителе. В экспериментах реализовано воздействие гелиевой плазмы с температурами ~905 °C и ~1750 °C, рассчитанные путем моделирования тепловой нагрузки на вольфрамовый моноблок дивертора ИТЭР в условиях плазменного облучения при нагрузке 10 МВт/м<sup>2</sup> и 20 МВт/м<sup>2</sup> соответственно. Проведены исследования структуры методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Получены данные изменения морфологии поверхности в результате эрозии. Установлено значительное влияние карбидизации процессы взаимодействия плазмы с вольфрамом. Наличие карбидного слоя при взаимодействии гелиевой плазмы с вольфрамом приводит к распылению углерода и диффузии его части в глубь образца. Слой из карбида вольфрама на основе WC, согласно полученным результатам, имеет более слабое сопротивления гелиевому повреждению, чем чистый вольфрам.

Увеличение температуры приводит к более обширному повреждению поверхности с образованием оплавленных и рекристаллизованных выступов.

Для исследования влияния облучения гелия на морфологию поверхности вольфрама были определены условия проведения экспериментальных работ на плазменно-пучковой установке.

Ранее нами были проведены работы по моделированию тепловой нагрузки на плазмообращенный вольфрам в условиях штатной эксплуатации ИТЭР [1]. По результатам моделирования рассчитаны значения температуры при плазменном облучении для имитации тепловой нагрузки, соответствующие тепловым потокам в ИТЭР, которые составили 905 °С (соответствует  $\sim 10$  МВт/м<sup>2</sup> стационарно) и 1750 °С (соответствует  $\sim 20$  МВт/м<sup>2</sup> импульсно). Давление в камере составило в диапазоне от  $1,03 \cdot 10^{-3}$  Торр до  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Торр. Поток ионов гелия составил порядка  $\geq 10^{22}$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>.

Эксперименты по реализации параметров испытания вольфрама были проведены на плазменно-пучковой установке [2-4]. Вольфрамовые образцы были установлены в мишенный узел, который размещался в камере взаимодействия. На рисунке 1 показана плазменно-пучковая установка и процесс контроля температуры образца с тыльной стороны камеры.

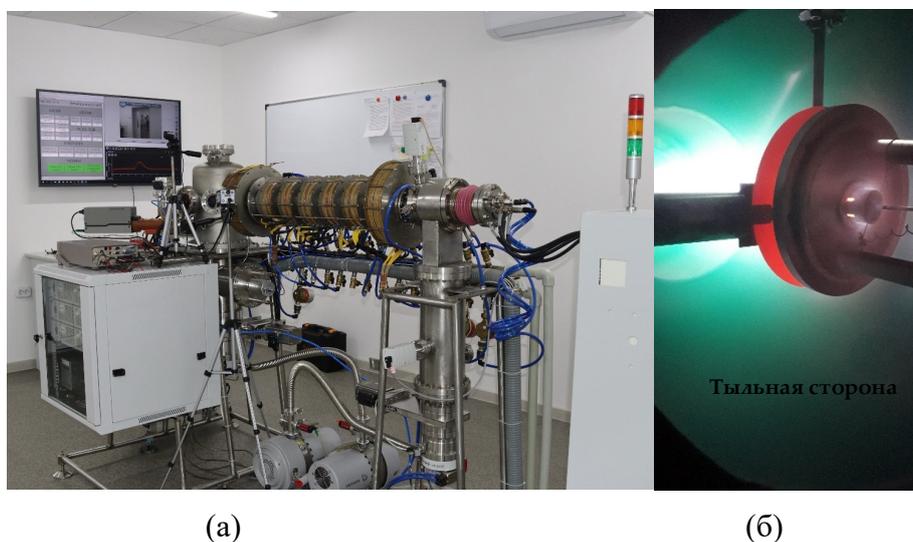


Рисунок 1 – Плазменно-пучковая установка (а) и тыльная сторона образца (б) в камере

В процессе облучения осуществлялась контактная диагностика гелиевой плазмы вблизи облучаемой поверхности вольфрама с применением зонда Ленгмюра. Обработка ВАХ и расчет локальных параметров проводились стандартными методами [5] с помощью программного обеспечения для анализа и визуализации научных данных QtiPlot и приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры гелиевой плазмы в зависимости от режимов облучения

Режим	Температура поверхности, °С	Концентрация ионов, м <sup>-3</sup>	Электронная температура, эВ	Поток ионов, м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	Флюенс ионов, м <sup>-2</sup>
1	905	$2,78 \cdot 10^{18}$	7,39	$7,645 \cdot 10^{21}$	$8,26 \cdot 10^{25}$
2	1750	$2,52 \cdot 10^{18}$	7,69	$1,1 \cdot 10^{21}$	$7,48 \cdot 10^{25}$

Для поверхности образца №1 (рисунок 2), облученного при температуре ~905 °С характерно образование крупных микронных блистеров, размер которых доходит до 10 мкм. В тоже время в теле микронных гелиевых блистеров наблюдаются высокая концентрация субмикронных гелиевых блистеров. Еще одной важной особенностью микроструктуры поверхности вольфрамового образца является наличие объемной волнистой структуры, как показано на рис. 2. В целом формирование подобной смешанной структуры (гелиевые блистеры и ориентированная волнистость) на поверхности образцов №1, скорее всего, зависит от ориентации зерна вольфрама. Это подтверждается тем, что формы и размеры как крупных микронных блистеров гелия, так и участков с волнистой структурой практически полностью повторяют очертания зерен W и имеют четкие многогранные границы. Согласно авторам работы [6] многогранная форма гелиевых блистеров указывает на то, что давление газообразного гелия внутри блистеров ниже, чем то, которое определяется поверхностной энергией. То есть чем ниже давление газа внутри блистера, тем меньше происходит отслаивание. В нашем же случае вскрытие гелиевых блистеров практически не наблюдается.

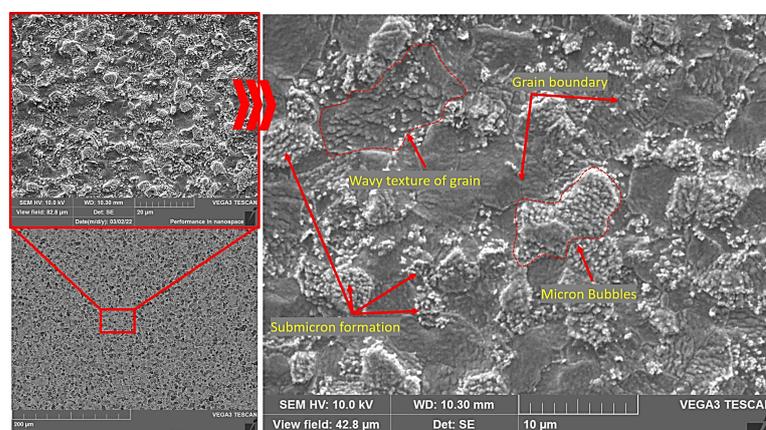


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности образца №1 после облучения гелиевой плазмой при ~905°С

Облучение гелиевой плазмой образцов вольфрама при температуре  $\sim 1750^{\circ}\text{C}$  привело к образованию на поверхности вольфрамового образца №2 различных поверхностных повреждений. Главной особенностью структуры поверхности образца является наличие развитой коралловой структуры, с большой концентрацией на их поверхностях отверстиями размером не более 1 мкм. При этом морфология и ориентация коралловой структуры меняется от зерна к зерну (рисунок 3, обведено зеленым). Границы зерен W имеют четкие очертания и характеризуются во всем объеме образца крупными размерами ( $\pm 150$  мкм). В теле и на границах зерен W наблюдается образования гелиевых блистеров, размер которых варьируется в широком интервале значений и может достигать до 20 мкм (рисунок 3, обведено красным).

Согласно полученным результатам установлено, что локальные крупные гелиевые блистеры в основном сконцентрированы в теле зерен вольфрама, тогда как на границах скапливаются более мелкие гелиевые блистеры. Важно отметить, что поверхностям гелиевых блистеров вне зависимости от размеров характерна коралловая структура без определенной морфологии.

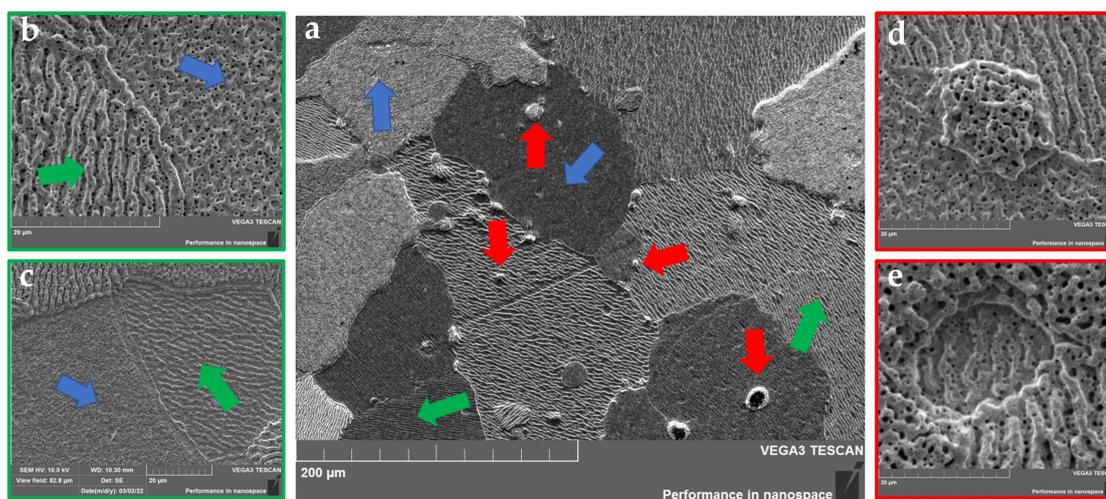


Рисунок 3 – Микроструктура поверхности образца №2 после облучения гелиевой плазмой при  $\sim 1750^{\circ}\text{C}$  (красными стрелками отмечены – образованные гелиевые блистеры, синими стрелками отмечены – зерна с наличием протяженных ориентированных выступов, зелеными стрелками отмечены – зерна с наличием бугристой структуры)

Вышеприведенные экспериментальные результаты показали зависимость изменения морфологии от кристаллографической ориентации зерен. Согласно результатам работы [7] зерна вольфрама в зависимости от морфологии разделены на два типа:

- кристаллические зерна с ориентацией  $\{1\ 0\ 1\}$ ,  $\{0\ 0\ 1\}$ ,  $\{1\ 1\ 2\}$  и  $\{1\ 1\ 1\}$  имеющие

структуру с большим количеством протяженных ориентированных выступов;

– кристаллические зерна с ориентацией  $\{1\ 0\ 3\}$ ,  $\{1\ 0\ 2\}$ ,  $\{4\ 0\ 7\}$  и  $\{2\ 0\ 3\}$  характеризуется наличием бугристой структуры с большим количеством вертикально вверх ориентированных выступов относительно поверхности.

### **Заключение**

Таким образом, на основе анализа полученных результатов, приведенных в настоящей работе, можно сделать ряд заключений о влиянии карбидного слоя на процессы взаимодействия плазмы с вольфрамом.

Проведены эксперименты по воздействию гелиевой плазмы на поверхность вольфрама и вольфрам с карбидным слоем при значениях температуры  $\sim 905$  °С и  $\sim 1750$  °С. Произведена оценка концентрации, электронной температуры, потока ионов и флюенса ионов гелия при облучении вольфрама. Флюенс ионов при облучении составил  $7,48 \cdot 10^{25} \div 8,26 \cdot 10^{25}$  ион/м<sup>2</sup>, что соответствует ожидаемым эксплуатационным параметрам в ИТЭР.

Облучение поверхности вольфрама с энергией ионов 2 кэВ приводит к сильному повреждению поверхности вольфрама и распылению. Подобный характер эволюции морфологии поверхности вследствие облучения чистыми ионами He<sup>+</sup> при повышенных температурах была ожидаемой и согласуется с другими подобными исследованиями.

[1] M.Skakov, G.K. Zhanbolatova, A.ZH. Miniyazov, T.R. Tulenbergenov, I.A. Sokolov, Ye. Sapatayev, Ye. Kozhakhmetov, O. Bukina, “Impact of High-Power Heat Load and W Surface Carbide on its Structural-Phase Composition and Properties” Fusion Science and Technology, 77, 1, 57 (2021); <https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1843885>.

[2] B.K. Rakhadilov, A.Z. Miniyazov, M.K. Skakov, et al., “Structural Modification and Erosion of Plasma-Irradiated Tungsten and Molybdenum Surfaces” Technical Physics, 65, 382–391 (2020). DOI:10.1134/S1063784220030202

[3] Patent RK na poleznuyu model № 2080. Imitatsionnyy stand s plazmenno-puchkovoi ustanovkoy / Kolodeshnikov A.A., Zuev V.A., Ganovichev D.A., Tulenbergenov T.R. I dr. – opubl. 15.03.2017, Byul. № 5.

[4] A Sokolov, M K Skakov, A Z Miniyazov et al. Interaction of plasma with beryllium // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2064. – 012070 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2064/1/012070>

[5] Kozlov O.V. Elektricheskiy zond v plazme.– М.: Izd-ate'l'stvo Atomizdat, 1969.– S. 293.

- [6] Chernikov V.N., Trinkaus H., Jung P. and Ulmaier H. The formation of helium bubbles near the surface and the bulk in nickel during post implantation annealing.-J. Nucl. Mater., 1990, v.170, p.31-38.
- [7] N. Ohno, Y. Hirahata, M. Yamagiwa, S. Kajita, M. Takagi, N. Yoshida, et al. Influence of crystal orientation on damages of tungsten exposed to helium plasma. Journal of Nuclear Materials 438 (2013) S879–S882

ДИНАМИКА ОСАЖДЕНИЯ И УДАЛЕНИЯ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ В  
ЦИКЛИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ  
DYNAMICS OF DEPOSITION AND REMOVAL OF A FLUOROCARBON FILM IN THE  
CYCLIC PROCESS OF PLASMA-CHEMICAL ETCHING OF SILICON

О.В. Морозов

O.V. Morozov

*Ярославский Филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, ул.  
Университетская, 21, г. Ярославль, Россия, [moleg1967@yandex.ru](mailto:moleg1967@yandex.ru).*

In situ measurements of the rate of deposition and etching of a fluorocarbon film (FCF) in Time-Multiplexed Deep Silicon Etching (TMSDE) were carried out using a laser interferometer. Direct measurements of deposition and etching rates, as well as the FCF etching times, open up new possibilities for optimizing the TMSDE procedure. For example, adjusting the FCF etching time makes it possible to improve the etch selectivity (etch rate of silicon divided by the erosion rate of SiO<sub>2</sub> mask).

Глубокое, анизотропное травление кремния является одним из ключевых процессов в технологиях микромеханики. Основные требования к этому процессу – высокая скорость и анизотропия травления канавок в кремнии, достигаются в циклическом способе травления – TMDSE (Time-Multiplexed Deep Silicon Etching). Идея TMDSE состоит в многократном повторении набора стадий, в которых используются разные механизмы травления – реактивное ионное (РИТ) и плазмохимическое (ПХТ), с соответствующим химическим составом плазмы. Каждый цикл состоит, как правило, из трех стадий: осаждение фторуглеродной пленки (ФУП) в  $c\text{-C}_4\text{F}_8$  плазме (пассивация); преимущественное удаление ФУП на дне канавок в режиме РИТ («депассивация»); высокоскоростное изотропное травление кремния в SF<sub>6</sub> плазме в режиме ПХТ (травление). Качество настройки стадии «депассивации» в режиме РИТ оказывает определяющее влияние на форму профиля канавок и селективность травления кремния по отношению к SiO<sub>2</sub> маске [1-3]. Таким образом, изучение динамики осаждения и травления ФУП в процессе проведения TMDSE является актуальной задачей.

В данной работе представлены возможности in situ исследования процессов осаждения и травления ФУП на термически окисленной поверхности Si с использованием лазерного интерферометра-рефлектометра. Метод основан на измерении интенсивности отраженного лазерного излучения  $I$  от системы сплошная пленка на

кремнии. Сигнал интерферометра в процессе изменения оптической толщины пленки является периодической функцией от времени:  $I(t) = B + A \cdot \sin(4 \cdot \pi \cdot R \cdot t / \lambda)$ , где  $R$  – скорость процесса,  $\lambda$  – длина волны лазера,  $B$  и  $A$  – константы. Определив полупериод  $T_{1/2}$  функции  $I(t)$ , можно рассчитать скорость процесса:  $R = \Delta h_{1/2} / T_{1/2} = \lambda / (4 \cdot n \cdot T_{1/2})$ , где  $\Delta h_{1/2}$  – изменение толщины пленки за время  $T_{1/2}$ ,  $n$  – показатель преломления пленки.

Измерительная схема интерферометра представлена на рис. 1а. Процесс регистрации сигнала был синхронизирован с фиксацией динамики переключения потока газов в программе управления параметрами TMDSE. На рис. 1б представлен сигнал интерферометра в процессе проведения TMDSE (длительность цикла  $T_c = 12$  с). На функцию  $I(t)$  связанную с уменьшением оптической толщины пленки  $\text{SiO}_2$  в целом накладываются малые колебания интенсивности с периодом  $T_c$ , отражающие изменения оптической толщины двухслойной структуры – ФУП на  $\text{SiO}_2$ .

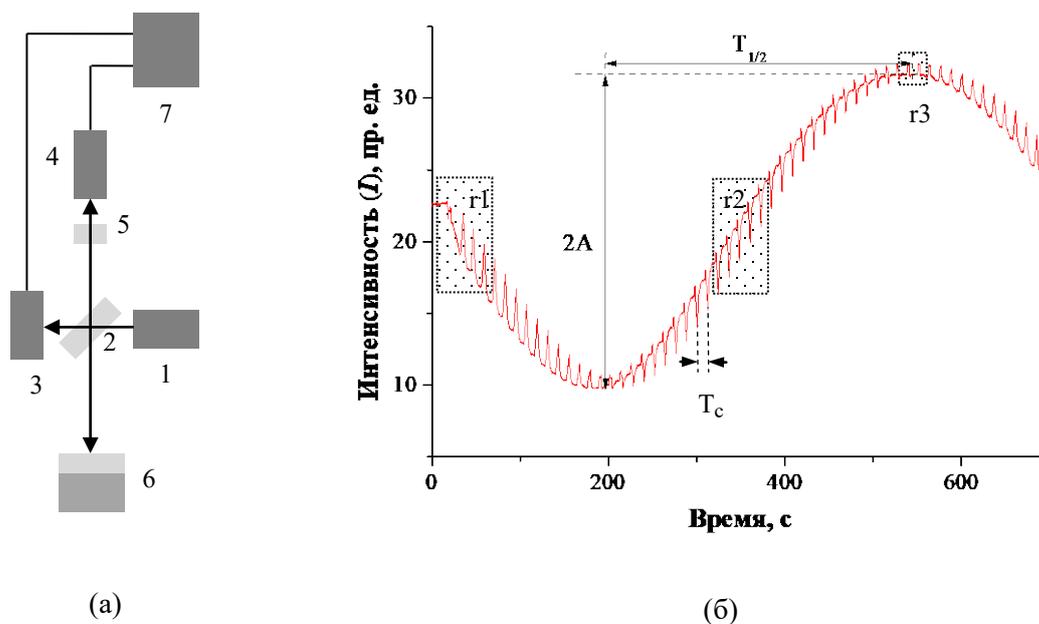


Рис. 1 (а) – блок-схема интерферометра: 1 – He-Ne лазер ( $\lambda = 633$  нм), 2 – светоделительная пластинка, 3 – фотоприемник опорного сигнала ( $U_b$ ), 4 – фотоприемник измерительного сигнала ( $U_s$ ), 5 – интерференционный фильтр ( $\lambda = 633$  нм), 6 – кремниевая пластинка с пленкой  $\text{SiO}_2$ , 7 – модуль обработки данных ( $I = k \cdot U_s / U_b$ , где  $k$  – калибровочный коэффициент). (б) – сигнал интерферометра в процессе TMDSE.

На рис. 2 представлены фрагменты сигнала, приходящиеся на разные временные интервалы общей зависимости  $I(t)$ . Наибольшая чувствительность интенсивности  $I$  к изменению оптической толщины, очевидно, достигается в областях сигнала обозначенных маркерами  $r1$  и  $r2$  на рис. 1. По зависимостям  $I(t)$  в течение одного цикла длительность удаления ФУП ( $t_r$ ) может быть определена графически. Графическое определение основывается на том, что при достижении момента удаления ФУП

значение  $I$  возвращается к уровню в конце предыдущей стадии травления ( $t=0$  с на рис. 2).

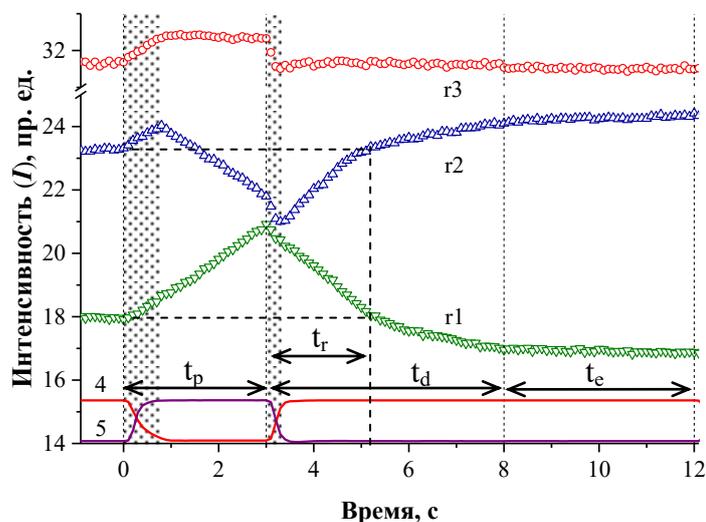


Рис. 2 Интенсивность отражения в течение цикла TMDSE в разных областях сигнала  $I(t)$  на рис. 1. (4), (5) – динамика переключения потока газов  $\text{SF}_6$  и  $\text{с-C}_4\text{F}_8$ , соответственно,  $t_p$  – время стадии пассивации,  $t_d$  – время стадии «депассивации»,  $t_e$  – время стадии травления,  $t_r$  – длительность удаления ФУП.

Производная сигнала  $I'(t)$  характеризует скорости процессов на каждой стадии в отдельности. Значения скоростей, вычисленные по формуле  $R=I'(t) \cdot \lambda / (4 \cdot \pi \cdot A \cdot n)$  с использованием данных в области  $r_2$ , представлены на рис. 3а. В расчетах использовалось значение  $n(\text{ФУП})=n(\text{SiO}_2)=1,46$ . В наших экспериментах, вычисление скорости по  $I'(t)$  не корректно во время изменения газового состава плазмы, т.к. изменяется паразитная интенсивность излучения из плазмы (см. сигнал в области  $r_3$ ). В результате вычислений обнаруживаются два уровня скорости травления в течение стадии депассивации. Переход от одного уровня к другому хорошо совпадает с графически полученным значением  $t_r=2,2$  с, т.е. один уровень скорости соответствует интенсивности травления ФУП, а другой – интенсивности травления  $\text{SiO}_2$  в режиме РИТ ( $R_{\text{РИТ}}$ ). В режиме ПХТ на стадии травления наблюдается уменьшение скорости травления  $\text{SiO}_2$  более чем в 5 раз до уровня –  $R_{\text{ПХТ}}$ .

Принципиальным требованием к настройке TMDSE является условие  $t_r < t_d$ . Однако, задание больших значений  $t_d$  не выгодно с точки зрения, например, селективности травления Si по отношению к маске  $\text{SiO}_2$ . Средняя (за цикл) скорость травления  $\text{SiO}_2$  ( $R_{\text{еve}}$ ) определяется выражением:  $R_{\text{еve}}=R_{\text{РИТ}} \cdot (t_d-t_r)/T_c+R_{\text{ПХТ}} \cdot t_e/T_c$ . Скорость  $R_{\text{еve}}$  может

быть уменьшена подстройкой значения  $t_d$  к измеренной величине  $t_r$  для минимизации множителя  $(t_d - t_r)$ , от значения которого средняя скорость травления кремния не зависит.

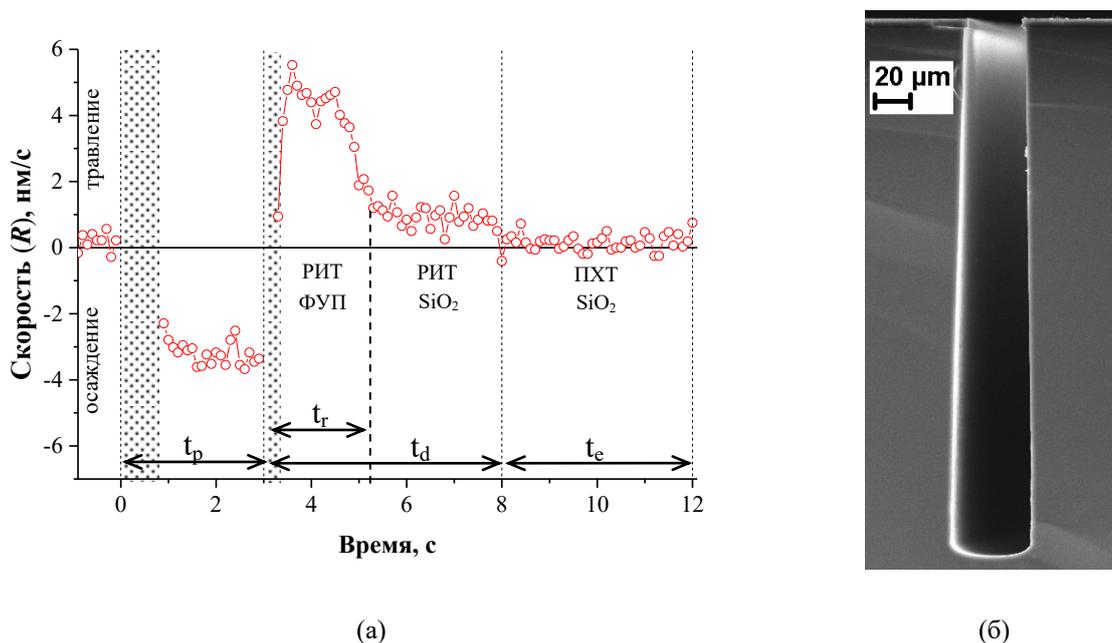


Рис. 3. (а) – скорости осаждения и травления в течение цикла TMDSE, (б) – профиль канавки в кремнии, полученный за 350 оптимизированных циклов TMSDE, глубина травления 300 мкм.

Были проведены эксперименты с разными значениями  $t_d$  ( $t_d + t_e = 9$  с), по результатам которых были измерены полупериоды  $T_{1/2}$  сигнала  $I(t)$ . Вычисленные скорости  $R_{\text{ave}}$  составили 0.29, 0.23, 0.18, 0.13 нм/с для  $t_d = 5, 4, 3.5, 3$  с, соответственно. Средняя скорость травления  $\text{SiO}_2$  и соответственно селективность TMDSE уменьшается более чем в два раза в предложенной стратегии оптимизации. Результат травления канавок в оптимизированном режиме ( $t_d = 3$  с) представлен на рис. 3(б). Профиль канавок с хорошей вертикальностью стенок получен при высоких значениях: средней скорости травления кремния – 71 нм/с и селективности TMDSE по отношению к  $\text{SiO}_2$  маске – 546.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Министерства науки и высшего образования РФ № FFNN-2022-0017.

[1] Bingdong Chang, Pele Leussink, Flemming Jensen, Jörg Hübner, Henri Jansen, *Microelectronic Engineering*, **191**, 77, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.01.034>  
 [2] B. Lips and R. Puers, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **757** 012005, (2016). doi:10.1088/1742-6596/757/1/012005  
 [3] Gerlt M.S., Läubli N.F., Manser M., Nelson B.J., Dual J., *Micromachines*, **12**, 542 (2021). <https://doi.org/10.3390/mi12050542>

# ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ И РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕНСИВНОМ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ И ДЕЙТЕРИЯ.

## CHARACTERISTICS OF POROUS LAYER DEVELOPMENT AND GRAPHITE SPUTTERING UNDER HIGH-TEMPERATURE INTENSE IRRADIATION WITH HELIUM AND DEUTERIUM IONS.

Н.А. Пунтаков, Л.Б.Беграмбеков, А.М. Захаров  
N.A. Puntakov, L.V. Begrambekov, A.M. Zacharov

Каф. физики плазмы, НИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, Москва, Россия  
np9293@my.bristol.ac.uk

The influence of the irradiation dose and surface temperature on the sputtering rate, the development of a near-surface porous layer, and the formation of a stream of sputtered atoms during high-temperature intense irradiation of graphite with helium and deuterium ions has been studied.

It is shown that the features of these processes during irradiation with deuterium and helium ions are related to the specificity of the formation of structural defects in graphite by these ions.

### 1. Введение

Интерес к облучению графита, интенсивным потоком ионов изотопов водорода и гелия при высокой температуре определяется его использованием в качестве материала обращённых к плазме элементов в ряде термоядерных установок, в частности, в токамаке Т-15МД [1]. При облучении потоком ионов с умеренной интенсивностью (до  $1 \times 10^{20}$  ион/м<sup>2</sup>с) было показано, что процессы ионно-стимулированной десорбции и ионно-стимулированной сублимации приводят к увеличению коэффициента распыления графита при температурах выше 1000 °С [2]. Облучение интенсивным потоком ионов дейтерия ( $T=1000-2300$  К,  $j \geq 1 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>с) [3] приводило к образованию приповерхностного пористого слоя. В работе выполнено сравнительное исследование воздействия на графит интенсивного высокотемпературного облучения ионами дейтерия и гелия.

### 2. Методика подготовки и проведения экспериментов

Образцы площадью  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup> изготавливались из мелкозернистого изотропного графита марки R6510D100P01 плотностью  $1.8 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>. Толщина образцов варьировалась в различных экспериментах от 4 до 17 мм. Образцы полировались, промывались в ультразвуковой ванне и отжигались. Облучение образцов проводилось ионами гелия и молекулярными ионами дейтериевой плазмы с энергией 14кэВ. Плотность тока ионов составляла  $1.4 \times 10^{22}$  ион/м<sup>2</sup>с. Температура поверхности образцов измерялась оптическим пирометром. При облучении на поверхности образцов

образовывался кратер в виде усечённого конуса с большим радиусом  $R=2.5$  мм и малым радиусом  $r=1.45$  мм. Глубина кратера определялась профилометрией ( $L_{surf}$ ) и взвешиванием образца ( $L_{mass}$ ). Отклонение глубин участков кратера от среднего значения не превышало 3%.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Зависимость распыления графита и развития пористого слоя от дозы облучения

При облучении графита ионами гелия также, как и при облучении ионами дейтерия [1], образовывался приповерхностный пористый слой. Зависимости распыления, удаления атомов поверхностного слоя и атомов углерода из глубины графита от дозы облучения ионами гелия остаются примерно теми же, что и при облучении ионами дейтерия (рис. 1).

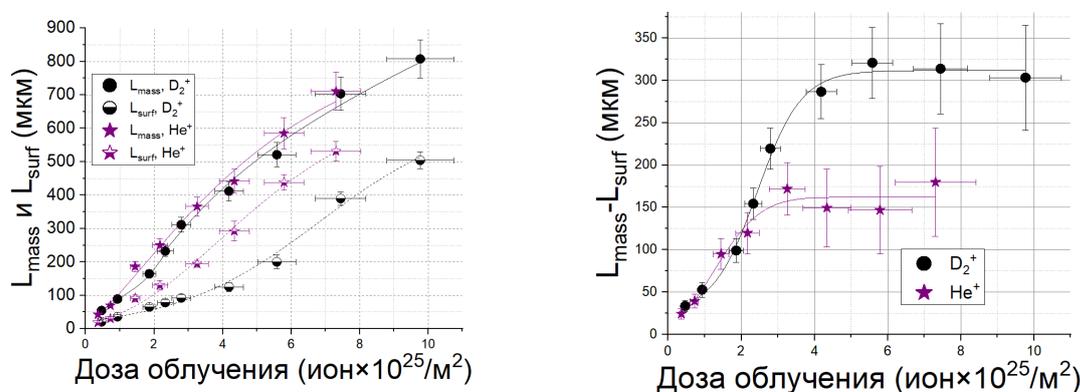


Рис. 1. Зависимость от дозы облучения ионами  $He^+$  и  $D_2^+$  а) величин  $L_{mass}$  и  $L_{surf}$  и б)  $(L_{mass} - L_{surf})$ , ( $T=2300$  К).

На начальном этапе облучения ионами гелия ( $0,3 - 0,8 \times 10^{25}/m^2$ ) при температуре 2300 К величины  $L_{mass}$  и  $L_{surf}$  оказываются такими же, как и при распылении ионами дейтерия и растут с постоянной скоростью, то есть, скорости роста пористых слоёв (рис. 1б) и скорости распыления поверхности ( $\approx 3,4 \times 10^{-1}$  ат/ион) на этом этапе одинаковы.

Коэффициент распыления графита ионами гелия с энергией 14 КэВ при температуре 300 К по каскадному механизму равен  $3 \times 10^{-2}$  ат/ион, а молекулярными ионами дейтерия с той же энергией составляет лишь  $1,6 \times 10^{-2}$  ат/ион в предположении, что его величина в два раза больше коэффициента распыления ионами дейтерия с энергией 7 КэВ [4]. Существенное увеличение распыления ионами гелия и дейтерия можно объяснить радиационно-ускоренной сублимацией, которая в условиях экспериментов имела возможность удалять атомы не только поверхностного слоя, но и атомы, достигающие поверхности за счёт диффузии из пористого слоя. Вклад в поток распыления атомов графита из пористых слоёв в обоих случаях оказывается большим, чем атомов поверхности (рис. 1). В интервале доз примерно с  $0,8$  до  $3,0 \times 10^{25}/m^2$  и до  $4,5 \times 10^{25}/m^2$  при облучении соответственно ионами гелия и дейтерия, увеличивается

поступление атомов углерода из глубины к поверхности и их распыление, свидетельствуя о возрастающей скорости роста пористых слоёв (рис. 1). Вместе с тем, основная роль в распылении постепенно переходит к атомам поверхности, по мере того, как уменьшается выход на поверхность атомов при увеличении толщин пористых слоёв. Причём, до наименьших значений падает вклад в распыление атомов менее развитого пористого слоя, создаваемого при облучении ионами гелия (рис 2). При больших дозах

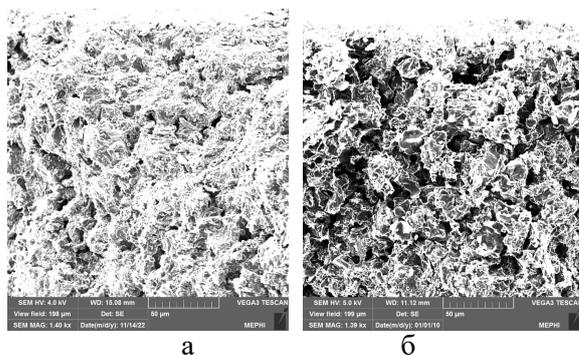


Рис. 2. Поперечный срез пористого слоя. Облучение а)  $\text{He}^+$  и б)  $\text{D}_2^+$ . ( $\Phi=1,8 \times 10^{25}$  ион/ $\text{м}^2$ ,  $T=2030$  К).

облучения распыление заметно не меняется. Толщины пористых слоёв ( $L_{\text{mass}} - L_{\text{surf}}$ ), практически стабилизируются (рис. 1б). Скорость поступления на поверхность атомов углерода из глубины графита сравнивается со скоростью распыления поверхности.

Ионы гелия затрачивают больше энергии на упругие столкновения, но эта энергия расходуется на большей длине пробега в графите (соответственно, 360 и 120 нм в отсутствие пористого слоя), и смещённые атомы имеют меньше шансов достичь поверхности. Их вклад в распыление становится меньшим, чем при облучении ионами дейтерия. В этих условиях равенство коэффициентов распыления может поддерживаться большей скоростью распыления ионами гелия атомов поверхности.

3.2. Зависимость распыления графита и развития пористого слоя от температуры. Коэффициенты распыления ионами гелия и дейтерия при температурах облучения 2000 и 1000 К понижаются по сравнению с отмеченными при 2300 К, но во всей области доз облучения остаются значительно более высокими, чем при каскадном распылении (рис. 3а). Это указывает на уменьшение активности радиационно-ускоренной сублимации, всё ещё являющейся основным механизмом распыления при этих температурах, и на меньшую скорость поступления атомов углерода из глубины графита на поверхность. При облучении ионами дейтерия и гелия при температурах 1000 и 2000 К, толщины пористых слоёв ( $L_{\text{mass}} - L_{\text{surf}}$ ) для одинаковых температур совпадают во всех дозах облучения (рис. 3б). Это свидетельствует о незначительной разнице между поступлениями атомов углерода на облучаемую поверхность в обоих случаях.

Между тем, коэффициент распыления, за исключением начального периода облучения, оказывается заметно более высоким при облучении ионами гелия (рис. 3а).

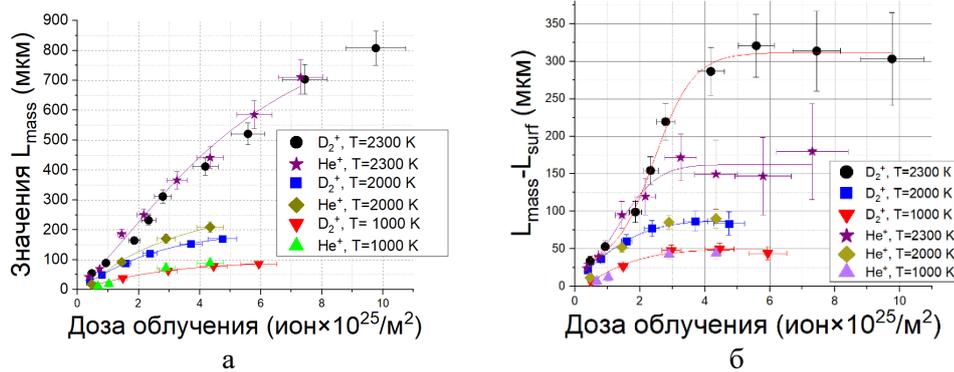


Рис. 3. Зависимость от температуры облучения ионами а)  $L_{\text{mass}}$  и б)  $(L_{\text{mass}} - L_{\text{surf}})$ ,

Поэтому, можно считать, что при характерной для температур 1000 и 2000 К степени развития пористого слоя основная роль в распылении графита принадлежит радиационно-ускоренной сублимации, активнее проявляющейся при облучении ионами гелия.

При температуре 2300 К толщина пористого слоя оказывается большей при облучении ионами дейтерия (рис. 3б). Это означает, что при облучении гелием пористый слой имеет меньшую толщину, чем при облучении. Причиной этого может быть более интенсивное разрушение структуры графита в зоне торможения ионов гелия, что приводит к уменьшению транспорта вакансий в глубину графита и роста пористого слоя. При малых дозах облучения скорость диффузии вакансий и обратного транспорта атомов углерода на поверхность ниже, и данный эффект не наблюдается.

#### 4. Заключение

Показано, что приповерхностные пористые слои развиваются при интенсивном облучении графита как ионами гелия, так и водорода.

Потоки распыления включают атомы поверхности и атомы пористого слоя, диффундирующие на поверхность.

Практически при всех исследованных условиях, толщина пористых слоёв меньше и, соответственно, диффузия атомов углерода из пористых слоёв к поверхности и их последующее распыление при облучении ионами гелия менее интенсивны.

Радиационно-ускоренная сублимация - основной механизм распыления при всех исследованных температурах, активируются при повышении температуры.

[1] P.P. Khvostenko et al., Tokamak T-15MD, Fusion Engineering and Design, 146A (2019), 1108-1112

[2] V. Phillips, E. Vietzke, H. Trinkhaus. Journal of Nuclear Materials 179-181 (1991) 25-33).

[3] Begrambekov L.B., Grunin A.V., Dolganov G.D., Puntakov N.A., Titkova K.M.: (Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1328(1), 012031)

[4] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara. (Atomic data and nuclear data tables 31 (1984) 1-80)

## **The effect of plasma treatment on the composition, structure and properties of filaments used in extrusion additive manufacturing**

A.V. Rudakova, F.A. Doronin, G.O. Rytikov,  
M.A. Savel'ev, N.A. Bogdanova, A.Yu. Tsukanova and V.G. Nazarov

*Moscow polytechnic university, 38 B. Semenovskya str.,  
Moscow 107023, Russia, e-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru*

The effect of plasma-chemical treatment on the surface properties of polylactide (PLA) and thermoplastic polyurethane (TPU) based filaments was studied. It is shown that the surface structuring contributes to a twofold increase in free surface energy of the polymer materials due to an increase in its polar component.

One of the main directions in chemistry and materials sciences research development is the creation of chemically and biologically resistant polymers [1-3] (in particular, using the techniques of additive prototyping and surface modification). The improved polymers are intended for sealing friction units in aviation, shipbuilding and mechanical engineering, to reduce the rate of biofouling of marine vessels, for medical and pharmacological purposes, and etc. There are several approaches to the formation of thin-film functional coatings (from the protective film attaching to the grafted monomers polymerization) [4]. Each of them is characterized by a certain resource and energy intensity, environmental friendliness, ergonomics and duration of treatment process, a special set of the protective coating physico-chemical characteristics (wettability, permeability, strength) and etc. In accordance with [5] it seems that the optimal combination of the factors is provided by the plasma-chemical surface modification technique. The descriptions of the original gas-phase and the plasma-chemical modification technologies (which have proven themselves well in providing chemical resistance and mechanical strength with respect to tangential shear deformations for a number of large tonnage polymers) is presented in [6]. In our study we've investigated the effect of plasma-chemical treatment on the surface properties of 3D-printed discs (manufactured with Anycubic Mega S 3D-printer at temperatures of 230 and 200°C) made from PLA and TPU filaments often used in the extrusion additive prototyping.

It was shown in [8] that plasma-chemical treatment is most effective at a distance of 1.5-2 cm from the plasma source. At lower manifestations the thermal effect of plasma arc on the polymers surface turns out to be painful; at greater manifestations it is insufficient (there are no existing transformations on the surface of the experimental samples). The modification

of 3D-printed discs by plasma-chemical treatment was carried out in accordance with the technique [7] by the open-type system APC-500 (Diener Electronic GmbH & Co. KG) (Figure 1) at a processing time of 60 seconds and a distance from plasma source to treating surface about 2 cm.

The modified 3D-printed discs did not have the damage in warping areas or surface cracks.

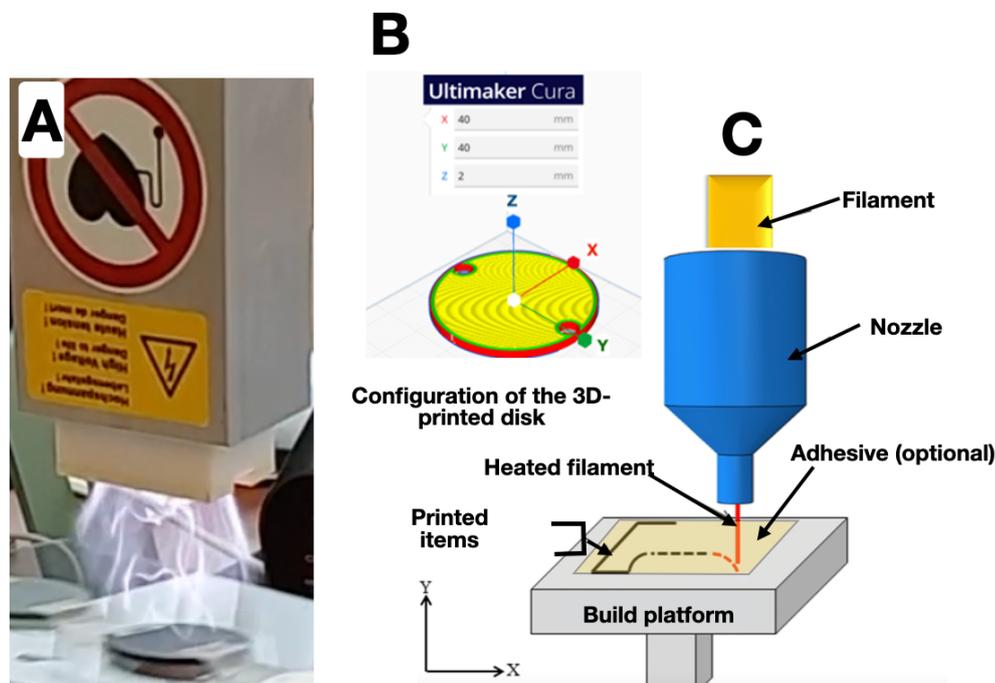


Figure 1 The plasma-chemical setup (A), the 3D-printed disk configuration (B), and the extrusion additive prototyping (FFF) flowchart (C)

The free surface energy  $\gamma_s$  (with polar  $\gamma_s^P$  and dispersive  $\gamma_s^D$  components) calculations was performed by the Owens–Wendt–Rabel–Kaelble (OVRK) method [10] (table 1). The required contact angles for distilled water  $\Theta_w$  and ethylene glycol  $\Theta_{eg}$  were measured using a KSVCAM 101 setup (KSV Instruments, Finland).

Table 1 - Contact angle and surface energy values for original and modified 3D-printed discs

Polymer (manufacturer)		Contact wetting angle		$\gamma_s$ , mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_s^D$ , mJ/m <sup>2</sup>	$\gamma_s^P$ , mJ/m <sup>2</sup>
		$\Theta_w$	$\Theta_{eg}$			
TPU (FD Plast)	Ini.	74±2	56±2	30	13	17
	Mod.	42±2	39±2	64	3	61
PLA (CubeX)	Ini.	66±2	53±2	36	8	28
	Mod.	43±2	38±2	61	3	58

It has been established that the plasma-chemical treatment provides the possibility of direct hydrophilic-hydrophobic balance regulation for the surfaces of the considered 3D-printing materials (TPU and PLA filaments). It is due to the values of the polymeric materials free surface energy are doubled as the result of the carbonyl, carboxyl and other oxygen-containing groups formation in the polymers surface layers. This conclusion is confirmed by an increase in the polar component of the free surface energy (from 17 to 61 mJ/m<sup>2</sup> for TPU and from 28 to 58 mJ/m<sup>2</sup> for PLA).

**Acknowledgments.** This work was carried out with the financial support of the Ministry of science and higher education of the Russian Federation (State assignment FZRR-2023-0003)

### References

1. Bazaka K., Ostrikov K., Jacob M.V., Chrzanowski W, RSC Adv. 5 (2015) 48739.
2. Banerjee I., Pangule R.C., Kane R.S, Adv. Mater. 23 (2011) 690.
3. Zhang X., Levänen E., Wang L, RSC Adv. 3 (2013) 12003.
4. Michelmore, A., Martinek, P., Sah, V., Short, R.D. and Vasilev, K., Plasma Processes Polym. 8 (2011) 367.
5. Laput, O., Vasenina, I., Salvadori, M.C., J. Mater. Sci. 54 (2019) 11726.
6. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография / В.Г. Назаров. – М.: МГУП. 2008. – 474 с.
7. I. Dominguez-Lopez, M. Domínguez-Díaz, A.L. García-García, J.D.O. Barceinas-Sánchez, H. Martínez, Mater. Lett. 285 (2021) 129159
8. Fahimeh Darvish, Navid Mostofi Sarkari, Mohammadreza Khani, Esmacil Eslami, Babak Shokri, Mohsen Mohseni, Morteza Ebrahimi, Mahdi Alizadeh, Chang Fu Dee, Appl. Surf. Sci., 509 (2020). 144815
9. A. el moumen, Ahmed & Tarfaoui, Mostapha & Lafdi, Khalid. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 104 (2019) 1.
10. Carina Waldner, Ulrich Hirn, Modeling, J Colloid Interface Sci. 640 (2023) 445.

**ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДРЕВЕСНЫХ  
ОБРАЗЦОВ, ПРОШЕДШИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ И ПЛАЗМЕННУЮ ОБРАБОТКУ,  
К КЛЕЕВОМУ СОЕДИНЕНИЮ**

**CHANGING THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF WOOD SAMPLES  
THAT HAVE UNDERGONE THERMAL AND PLASMA TREATMENT TO AN  
ADHESIVE JOINT**

К.В. Саерова<sup>1</sup>, Ш.Р. Мухаметзянов<sup>1</sup>, Д.Г. Ефремов<sup>1</sup>

K.V. Saerova<sup>1</sup>, S.R. Mukhametzyanov<sup>1</sup>, D.G. Efremov<sup>1</sup>

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Российская Федерация, РТ, г. Казань, E-mail: senya97@inox.ru

В статье приведены исследования по определению прочностных характеристик деревянных образцов, подверженных двухступенчатой обработке, а именно, термической и плазменной модификации.

Ключевые слова: термическая модификация, пламенная обработка, древесина, прочность, разрыв.

Плазменная обработка – это поверхностная модификация материала с целью создания на нём защитного слоя, устойчивого к агрессивным факторам. Влияние двухступенчатой обработки термическим модифицированием и плазмой были изучены многими авторами зарубежом, так Daniela Altgen и др. [1] проверили образцы обработанного композита на рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и выявили сходное распределение кислородсодержащих функциональных групп на поверхности древесины после плазменной обработки термически модифицированной и немодифицированной древесины бука. Предполагается, что повышенная смачиваемость за счет плазменной обработки обусловлена образованием карбоксильных групп внутри лигниновой сетки, которые вносят вклад в полярную часть свободной энергии поверхности. Термически модифицированная древесина может быть очень восприимчива к плазменной обработке из-за более высокой доли конденсированного, более гидрофобного лигнина [2].

В данном исследовании оценивалось влияние низкотемпературной воздушно-плазменной обработки при пониженном давлении на несколько пород древесины, которые были предварительно термически модифицированы при различных температурах.

## **Методы и материалы**

Древесные образцы сосны, берёзы и дуба разрезались на пластинки размерами 8x2x0,7 см и подвергались термической модификации в установке конвективного продувания через слой в температурном диапазоне 180-240 °С в течение 5 часов. Для наиболее качественного протекания дальнейших процессов обработки, древесные образцы было решено высушивать до влажности не более 6-8 %.

Плазменную обработку проводили в опытно-промышленная ВЧЕ плазменной установке (ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань) [3].

### **Определение физико-механических свойств поверхности обработанных образцов**

Для определения прочностных свойств древесных образцов были проведены эксперименты на разрыв. Пластины склеивались между собой ПВА клеем на равной площади соприкосновения и помещались под гидравлический пресс марки ПГМ-100МГ4А для прочного склеивания.

Затем, склеенные образцы испытывались на предел прочности при разрыве. Испытания на прочность древесных образцов при растяжении проводились согласно ГОСТ 9622-87 на универсальной испытательной машине марки ИР 5082-50.

Параметры рабочей части – 30x30 мм и толщина – соответствует толщине продукции – 0,7. Отбор образцов фанеры, их количество и подготовка к испытаниям соответствуют ГОСТ 9620-72.

Испытания проводят с помощью универсальных захватов, установленных на испытательной машине (рис. 1а). Образцы устанавливаются в захват испытательной машины так, чтобы его продольная ось совпадала с осями головок машины, а универсальные захваты захватывали образец вплотную до закругленной части.

Образцы, разрушение которых произошло не в рабочей части, в расчет не принимаются, заменяют другим образцом.

На рисунке 1б представлен образец после исследования на растяжение. Из рисунка видно, что разрыв произошёл ровно по клеевому соединению, не разрушив сам образец.

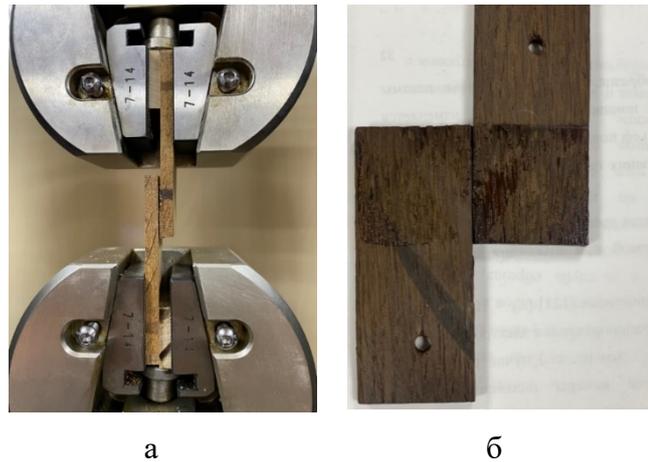


Рисунок 1 – Исследование древесины на растяжение:  
 а – способ захвата образцов, б – образцы после растяжения

Влияние параметров обработки на предел прочности при растяжении представлен на рисунке 2. За контрольный считается образец древесины берёзы, подверженный только термической модификации.

Испытания показали, что при увеличении температуры обработки происходит снижение предела прочности при растяжении. Объясняется это тем, что термическое модифицирование в повышенных температурах с последующей плазменной обработкой позволяет достичь хорошей адгезии между клеем и поверхностью древесины. Разрушение древесины при растяжении начинается со скольжения мицелл и заканчивается разрывом волокон. Разрыв древесины происходит при малых деформациях (менее 1%) и носит хрупкий характер.

Из рисунка 2 видно, что предел прочности обработанных образцов варьируется в разном диапазоне. Так, прочность дубовых образцов показывает наилучший результат.

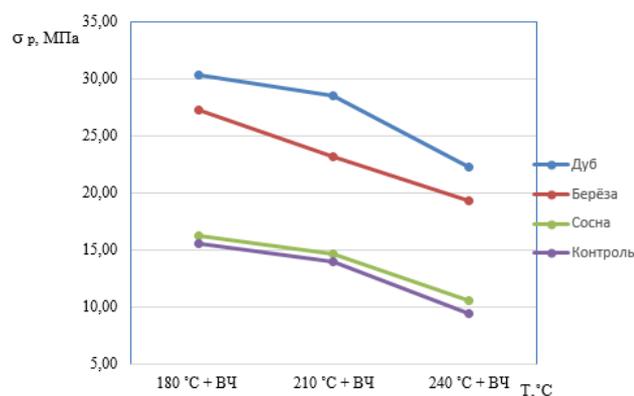


Рисунок 2 – Влияние температуры обработки древесины на предел прочности при растяжении

## Заключение

Термическая модификация древесного шпона создавала гидрофобные поверхности, в то время как плазменная обработка вызывала гидрофилизацию поверхностей, не вызывая изменений в морфологии [4]. Однако термическая модификация и последующая плазменная обработка привели к образованию более гидрофильных поверхностей, чем при единственной плазменной обработке. Это объясняется повышенными полярными свойствами поверхности древесины. Предполагается, что улучшение полярных свойств свободной энергии поверхности при плазменной обработке в основном основано на образовании карбоксильных групп в лигниновой сети. Это соответствует высокой эффективности плазменной обработки термически модифицированной древесины, богатой лигнином.

## Список литературы

1. Daniela Altgen, Georg Avramidis, Wolfgang Viöl, Carsten Mai [The effect of air plasma treatment at atmospheric pressure on thermally modified wood surfaces] Wood Science and Technology № 50. 2016, pp. 1227-1241.
2. Саерова К.В. Смачивание модифицированной древесины с целью определения гидрофобности и гидрофильности древесных ламелей // К.В. Саерова, Д.Г. Ефремов, Я.Д. Погодина, Г.Н. Мухаметзянова// Сборник научных статей по материалам X Международной научно-практической конференции Ч.1. – 2023. Уфа – С. 36-39.
3. Саерова К.В. Исследование механических свойств полимерного композита, полученного двухступенчатой обработкой древесного наполнителя// К.В. Саерова, Ш.Р. Мухаметзянов, Р.Р. Хасаншин // Деревообрабатывающая промышленность – 2022.№ 3. С. 51-57.
4. Саерова К.В. Изменение краевого угла смачивания древесины бука в зависимости от времени и способа обработки // Саерова К.В., Мухаметзянова Г.Н., Прокопьев А.А. // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2022. № 62. С. 328-331.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ С МАТЕРИАЛАМИ  
НА ОСНОВЕ ВЧ-ИСТОЧНИКА ГЕЛИКОННОГО ТИПА: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ  
INSTALLATION FOR STUDYING THE INTERACTION OF PLASMA WITH  
MATERIALS BASED ON A HELICON-TYPE RF SOURCE: FIRST RESULTS

Н.О. Степанов<sup>1</sup>, Д.И. Черкез<sup>1</sup>, С.С. Ананьев<sup>1</sup>, А.В. Спицын<sup>1</sup>  
N.O. Stepanov<sup>1</sup>, D.I. Cherkez<sup>1</sup>, S.S. Ananiev<sup>1</sup>, A.V. Spitsyn<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ККЯТЭТ, НИЦ «Курчатовский институт», площадь академика Курчатова, д. 1,  
Москва, Россия, [6121591@gmail.com](mailto:6121591@gmail.com)

One of the priority tasks in the design of fusion reactors (TNR) of the next generations is the study of the interaction of plasma with materials of the first wall. Plasma sources based on electrodeless RF generators can help in solving relevant problems. At the same time, installations of this type are sensitive to external parameters e.g., gas pressure. The paper presents the results of experimental series to determine the parameters of the discharge of an experimental helicon plasma source GPI-2 based on an RF generator (13,56 MHz, 2 kW) [1].

Одной из приоритетных задач при проектировании термоядерных реакторов (ТЯР) следующих поколений является изучение взаимодействия плазмы с материалами первой стенки. Необходимость проведения исследований в этом направлении обусловлена условиями эксплуатации обращенных к плазме материалов (ОПМ). Во время работы ТЯР первая стенка будет подвергаться воздействию больших плазменных и нейтронных потоков. При этом одним из компонентов топливной смеси является тритий, радиоактивный изотоп водорода, который может проникать в ОПМ и затем диффундировать через конструкционные материалы реактора в теплоноситель, что в свою очередь накладывает серьезные ограничения с точки зрения радиационной безопасности. Для проведения прикладных исследований по взаимодействию водородной плазмы с поверхностью наиболее интересны высокопоточные плазменные генераторы, имитирующие плазменные потоки существующих и строящихся ТЯР, которые соответствуют следующим требованиям: высокая плотность и однородность плазмы, отсутствие примесей и возможность работы в стационарном режиме.

При этом, существует ряд задач, для которых не требуется столь высокие плазменные потоки, например: изучение различных аспектов распыления материалов ТЯР, модификации поверхности или плазменно-стимулированного накопления изотопов водорода. Для проведения таких исследований необходим лабораторный источник плазмы, способный работать в стационарном режиме и с широким диапазоном регулировки плазменного потока известного состава, при отсутствии в нем нежелательных примесей. Источники плазмы на основе безэлектродных ВЧ-

генераторов, в частности с индукционным разрядом геликонного типа, отвечают необходимым требованиям и имеют ряд преимуществ [1]: высокая плотность плазмы, по сравнению с другими ВЧ-разрядами; возможность зажигания и поддержания разряда при малых внешних магнитных полях, порядка 10 мТл; отсутствие эродированного в ходе разряда электрода, а следовательно примесей в плазме; возможность контроля энергии электронов изменением частоты источника и геометрических размеров антенны; простота экспериментального стенда и его эксплуатации, а также удобство установки диагностического оборудования. Обладая всеми перечисленными достоинствами, лабораторные стенды такого типа позволяют получать концентрацию плазмы порядка  $10^{17}-10^{19} \text{ м}^{-3}$  [2].

Учитывая преимущества плазменных источников такого типа, в НИЦ «Курчатовский институт» было принято решение о создании экспериментального стенда на основе ВЧ-генератора с индукционным разрядом геликонного типа – ГПИ-2 (геликонный плазменный источник, 2 кВт) [3]. Лабораторная установка состоит из: двух, соединенных друг с другом, вакуумных объемов, разрядной камеры, выполненной из кварцевой трубы с диаметром 70 мм, и камеры взаимодействия; системы высоковакуумной откачки, включающей турбомолекулярный и форвакуумный насосы; магнитной системы, состоящей из трех катушек магнитного поля, для создания пробочной конфигурации магнитного поля; и системы ВЧ-нагрева, представленной ВЧ-генератором, работающим на частоте 13,56 МГц, с максимальной выходной мощностью 2 кВт, устройством автоматического согласования и геликонной антенны Н-Н типа [4]. Принципиальная схема экспериментального стенда представлена на рис. 1. В данный момент лабораторная установка эксплуатируется только с одной катушкой магнитного поля, обозначенной цифрой 6 на рис. 1. Установка двух других предусматривает модернизацию системы подпорок экспериментального стенда и камеры взаимодействия, которая производится в настоящий момент.

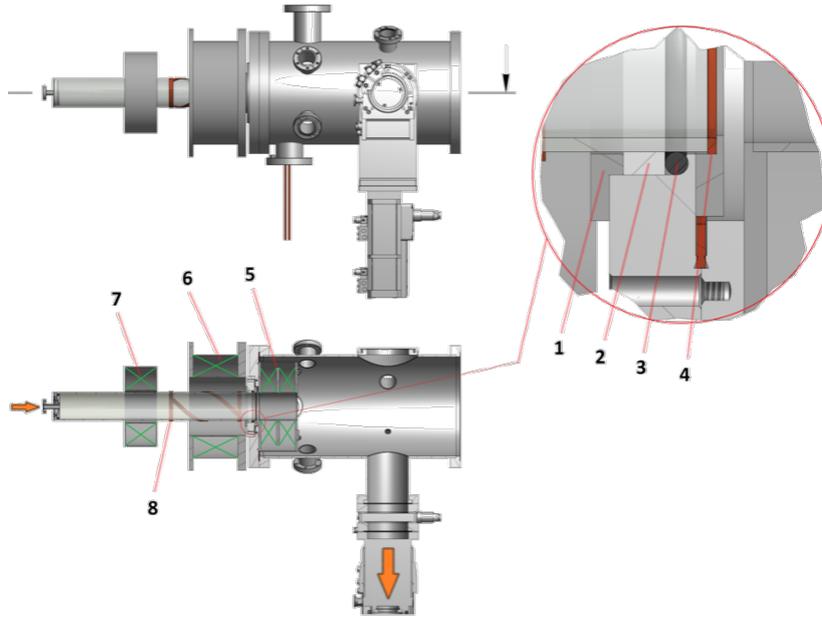


Рис. 1 Принципиальная схема установки ГПИ-2; 1 – прижимной фланец, 2 – фторопластовое кольцо, 3 – уплотняющее резиновое кольцо, 4 – медная пыща, 5, 6 и 7 – катушки магнитного поля, 8 – геликонная антенна Н-Н типа.

В рамках данной работы представлены результаты серии экспериментов по определению параметров дейтериевой плазмы лабораторного стенда ГПИ-2, температуры и концентрации электронов. Для их определения был спроектирован диагностический комплекс, на основе двойного зонда Ленгмюра, трехмерная модель показана на рис. 2. Измерения проводились на оси камеры взаимодействия, в центре плазменного столба. Активная часть двойного зонда, контактирующая с плазмой, выполнена из вольфрамовой проволоки, держатель изолирован от разряда керамической трубкой. Обработка вольт-амперных характеристик (ВАХ) двойного зонда Ленгмюра осуществлялась в математическом пакете Origin Pro, путем аппроксимации экспериментальных данных аналитической зависимостью (1) [5, 6]. Данный метод позволяет определить температуру и ионный ток насыщения, которые, в дальнейшем, используются для расчета концентрации электронов (2), используя приближение Бома. [5, 6].

$$I = A_1 * J_1^{max} * \left[ \coth\left(\frac{V_{bias} - \Delta U}{2 * T_e}\right) + \frac{\left(\frac{A_1}{A_2} - 1\right) * e^{-(V_{bias} - \Delta U) / (2 * T_e)}}{2 * \sinh\left(\frac{V_{bias} - \Delta U}{2 * T_e}\right)} \right]^{-1} + B1 * V_{bias} + B2, \quad (1)$$

$$n_e = \frac{I_{sat}}{0,61 * e * S} * \sqrt{\frac{M_i}{k_B * T_e}}, \quad (2)$$

Где  $J_1^{max}$  – удельный ионный ток насыщения, А/м<sup>2</sup>;  $V_{bias}$  – вытягивающий потенциал, В;  $T_e$  – температура электронов, эВ;  $\Delta U$  – разность потенциалов пространства в месте установки, В;  $B1$  – толщина слоя, собирающего ионы;  $B2$  – ток смещения, А;  $A_1$  – площадь большего электрода,  $A_2$  – площадь меньшего электрода;  $n_e$

– концентрация электронов,  $\text{м}^{-3}$ ;  $I_{\text{sat}}$  – ионный ток насыщения, А;  $e$  – заряд электрона, С  
– площадь собирающей поверхности электрода,  $\text{м}^2$ ;  $M_i$  – масса основного иона,  $k_B$  – постоянная Больцмана.



Рис. 2. Трехмерная модель двойного зонда Ленгмюра

Используя описанный выше метод обработки зондовых ВАХ удалось определить температуру (от  $\sim 4$  до  $\sim 6$  эВ) и концентрацию электронов (от  $3,5 \cdot 10^{15}$  до  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ ) дейтериевой плазмы в установке ГПИ-2 при варьировании вводимой мощности, от 300 до 4000 Вт. Давление рабочего газа (2,2 Па) и величина магнитного поля (50 мТл), при которых достигались максимальные значения зондового тока, были выбраны ранее. В будущем планируется установка диагностического комплекса на ввод линейного перемещения с магнитной связью для определения области однородности плазменного столба.

Работа была частично поддержана Российским научным фондом (№ 18-72-10162).

- [1] Chen, F. Helicon plasma sources: monograph / F. Chen. –Wisconsin, 1995. – 75 p.
- [2] Shinohara S. Helicon high-density plasma sources: physics and applications — Advances in Physics, X, 3:1, 1420424, DOI: 10.1080/23746149.2017.1420424
- [3] Проект установки для изучения взаимодействия плазмы с материалами на основе ВЧ-источника геликонного типа / Д. И. Черкез, Н. П. Бобырь, А. В. Спицын, С. С. Ананьев // Вопросы атомной науки и техники. –2020. –№3.–С. 101 – 110.
- [4] Геликонный источник плотной плазмы для линейных плазменных установок / Е. И. Кузьмин, И. В. Шиховцев // Физика плазмы. –2021. –№6. –С. 507 – 517.
- [5] Mingzhong Zhao, Shota Yamazaki, Takuro Wada, Ayaka Koike, Fei Sun, Naoko Ashikawa, Yoji Someya, Tetsu Mieno, Yasuhisa Oya, Deuterium recombination coefficient on tungsten surface determined by T plasma driven permeation, J. Fusion Engineering and Design, 160 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111853>.
- [6] Y. Hayashi, H. Nishikata, N. Ohno, S. Kajita, H. Tanaka, H. Ohshima, M. Seki, Double-probe measurement in recombining plasma using NAGDIS-II, J. Contrib. Plasma Phys., 2019, <https://doi.org/10.1002/ctpp.201800088>

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ-СИСТЕМЫ РАЗВЕРТКИ  
ПЕРВИЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ  
УСТАНОВКЕ**  
**DEVELOPMENT OF AN ELECTROMAGNETIC SYSTEM FOR SCANNING A  
PRIMARY ELECTRON BEAM ON A PLASMA-BEAM INSTALLATION**

<sup>1,3</sup>Т.Р. ТУЛЕНБЕРГЕНОВ, <sup>2</sup>М.К. СКАКОВ, <sup>1</sup>Б.Ж. ЧЕКТЫБАЕВ, <sup>1,3</sup>А.Ж. МИНИЯЗОВ,  
<sup>1,3</sup>И.А. СОКОЛОВ  
<sup>1,3</sup>T.R. TULENBERGENOV, <sup>2</sup>M.K. SKAKOV, <sup>1</sup>B. ZH. CHEKTYBAYEV,  
<sup>1,3</sup>A.Zh. MINIAZOV, <sup>1,3</sup>I.A. SOKOLOV

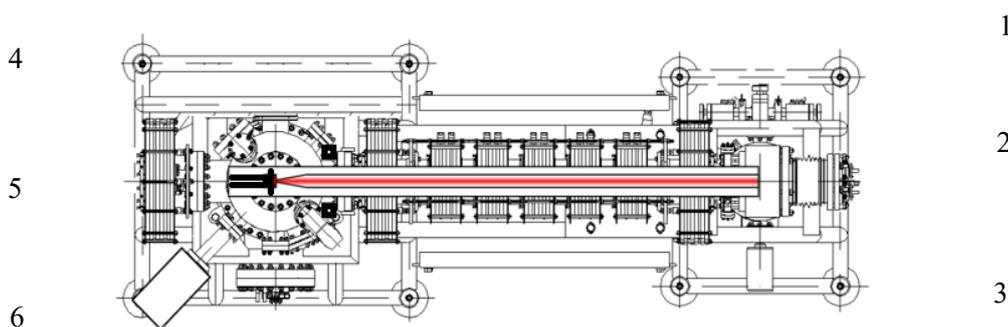
<sup>1</sup>Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан,  
ул. Бейбіт атом, 10, tulenbergenov@nnc.kz

<sup>2</sup>РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан,  
ул. Бейбіт атом, 2Б,

<sup>3</sup>НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Семей, Казахстан

The work is devoted to the development of an electromagnetic system for scanning a primary electron beam on a plasma-beam installation, which allows one to significantly reduce the specific thermal power, increase the total discharge power, simulate processes with extreme thermal loads, and perform recrystallization annealing of samples with a minimum temperature gradient over the surface.

В поддержку исследований на токамаке КТМ для проведения маломасштабных экспериментальных работ в области взаимодействия плазмы с поверхностью, а также тестирования диагностического оборудования в НЯЦ РК создана специализированная плазменно-пучковая установка (ППУ), схема которой показана на рис. 1 [1, 2].



1 – электромагнитная система; 2 – электронная пушка; 3 – разрядная камера; 4 – система развертки электронного пучка; 5 – коллектор; 6 – камера взаимодействия.

Рис.1 Схема плазменно-пучковой установки

ППУ является универсальной и позволяет проводить испытание материалов в условиях комплексного воздействия на них как плазменного потока, так и мощной тепловой нагрузки, создаваемой с помощью электронного пучка. ППУ состоит из трех основных

узлов: электронной пушки, разрядной камеры и системы электромагнитных катушек для создания продольного магнитного поля с напряженностью 0,1 Тл [3, 4].

В вакуумном режиме без напуска газа на мишень в продольном магнитном поле транспортируется компенсированный электронный пучок. С его помощью можно изменять в широких пределах как общую мощность до 10 кВт, так и плотность теплового потока на поверхность испытываемых материалов до 50 МВт/м<sup>2</sup>. Это обеспечивает очень широкий комплекс теплофизических экспериментов, а также возможность проведения отжига образцов и исследования их термодесорбции.

В режиме пучково-плазменного разряда (ППР) при напуске рабочего газа в камеру взаимодействия достаточно широко можно варьировать параметрами генерируемой плазмы за счет рабочего давления, тока и энергии электронов в первичном пучке, тока в катушках магнитного поля. Общий ионный выход на мишень в режиме ППР может достигать 2 А.

ППР генерирует сильнонеравновесную плазму с выраженным надтепловым «хвостом» в энергетическом распределении электронов. Подобные высокоэнергетические группы электронов в силу особенностей работы токамака появляются и в периферийной плазме. Они могут приводить к появлению нестационарных, динамических дебаевских слоев с большой амплитудой изменения приэлектродных полей и токов, что кардинальным образом изменяет характер плазменно-поверхностного взаимодействия и переносов в периферии. Пучково-плазменный разряд по своим специфическим свойствам позволяет достаточно просто проводить моделирование таких эффектов.

Для реализации методик проведения многих имитационных экспериментов необходимо смещать по поверхности коллектора первичный электронный пучок. Это может быть удобно для управления плотностью потока энергии на поверхность коллектора при форсировании мощности плазменно-пучкового разряда, для увеличения плотности ионного тока, а также для обеспечения перехода от ионного облучения к программируемому электронному нагреву. Примерами являются линейный нагрев при снятии термодесорбционных спектров или рекристаллизационный отжиг образцов с минимальным градиентом температуры по поверхности. Для этих целей была разработана, изготовлена и испытана электромагнитная система развертки первичного электронного пучка.

Отклоняющая электромагнитная система создает магнитное поле, силовые линии которого направлены перпендикулярно электронному пучку. Часто при расчете отклоняющих систем полагают, что магнитное поле однородно. В данных условиях

траектория электрона представляет собой дугу окружности радиуса  $R$ . Радиус окружности определяется по известному выражению (1), полученному из формулы силы Лоренца [5],

$$R = \frac{m \cdot v_e}{eB}, \quad (1)$$

где  $B$  – величина индукции отклоняющего поля, имеющая постоянное значение на всей протяженности поля  $Z$ ,  $v_e$  – скорость движения электрона, ускоренного под действием разности потенциалов  $U$  и движущегося по инерции:

$$v_e = \sqrt{\frac{2eU}{m}}. \quad (2)$$

Пройдя через отклоняющую магнитную систему, электрон изменяет исходное направление движения в направлении силы Лоренца. Точка встречи с мишенью отклонится на величину линейного перемещения, которая определяется расстоянием  $L$  от центра отклоняющей системы до поверхности изделия и углом отклонения  $\theta$ :

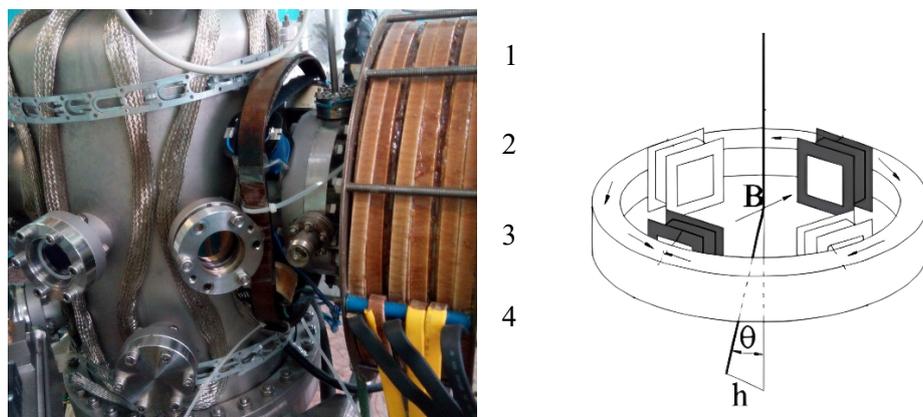
$$h = L \cdot \operatorname{tg}\theta. \quad (3)$$

Поскольку величина углов отклонения не превышает  $5-7^\circ$ , то можно записать:

$$\operatorname{tg}\theta \approx \sin\theta = \frac{Z}{R} = \frac{Z \cdot B}{\sqrt{\frac{2mU}{e}}}. \quad (4)$$

Система развертки первичного электронного пучка состоит из четырех катушек поперечного смещения, расположенных под углом  $90^\circ$  друг к другу снаружи в выходной части секции транспортировки пучка перед камерой взаимодействия.

Внешний вид и общая схема отклоняющей электромагнитной системы для ППУ представлена на рис. 2.



1 – катушки; 2 – магнитопровод; 3 – электронный пучок; 4 – камера взаимодействия

Рис. 2 Внешний вид и общая схема электромагнитной системы развертки первичного электронного пучка

Для управления разверткой используется специальный двухканальный усилитель тока, питающий попарно электромагнитные катушки развертки и программное обеспечение, задающее закон отклонения пучка во времени, путем изменения амплитуды, частоты сигнала и сдвига по фазам.

В рамках экспериментальных работ испытана электромагнитная система развертки первичного электронного пучка. На рисунке 4 показано отклонение первичного электронного пучка на вольфрамовой пластине и осциллограммы в режиме XY, при котором сигнал одного из каналов отображается по горизонтальной оси X, а сигнал второго канала по вертикальной оси Y. При сдвиге фаз сигналов на 90 градусов и одинаковых значениях амплитуды и частоты система развертки отклоняет первичный пучок по окружности, рисунок 4а. При нулевом значении амплитуды одного из каналов отклонение первичного пучка происходит по вертикали или горизонтали, рисунки 4б и 4в, а при разных частотах сигналов отклонение первичного пучка происходит по прямоугольному сечению.

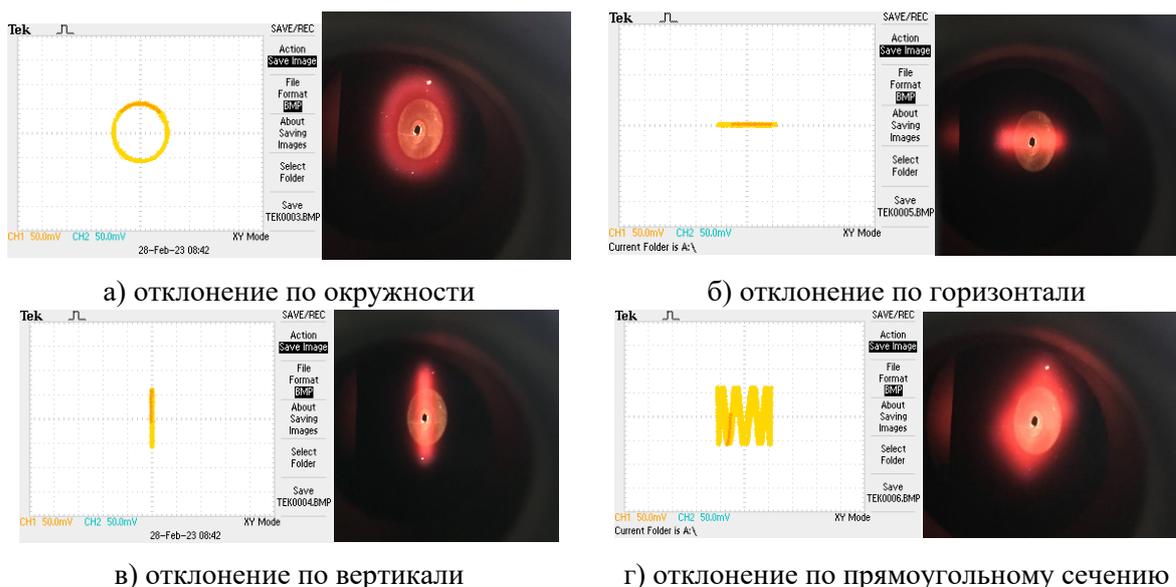


Рис.4 Отклонение первичного электронного пучка электромагнитной системы ППУ

Таким образом, варьируя значениями амплитуды, частоты и сдвигом фаз, можно задавать различные формы воздействия электронным пучком.

Экспериментально установлено, что для эффективного вывода первичного пучка из приосевой зоны плазменно-пучкового разряда радиус развертки  $R$  должен составлять не менее трех радиусов радиального расширения пучка  $R > 3r$ . Это позволяет увеличить мощность в разрядном режиме с 4 кВт при нормальном падении электронов на поверхность коллектора до 8 – 10 кВт при наклонном падении электронов. В таких режимах ограничение мощности связано только с предельным нагревом стенок вакуумной камеры и ее окон тепловым излучением неохлаждаемого коллектора, но при

кратковременном включении разряда в отладочных экспериментах это вполне допустимо.

За счет быстрой развертки электронного пучка по большей площади рассматриваемая электромагнитная система позволяет значительно снижать удельную тепловую мощность, выделяющуюся на поверхности коллектора в результате бомбардировки первичными электронами. Это же обстоятельство позволяет значительно поднять общую разрядную мощность ППР, а следовательно, плотность плазмы, степень ионизации и плотность ионного тока на исследуемом образце.

Данная работа выполнена в рамках грантового финансирования Министерством науки и Высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP13068552).

- [1] Kazakhstan Material Testing Tokamak КТМ Construction (2022), <https://www.nnc.kz/ru/news/show/348>.
- [2] Патент РК на полезную модель № 2080. Имитационный стенд с плазменно-пучковой установкой / Колодешников А.А., Зуев В.А., Гановичев Д.А., Туленбергенов Т.Р. и др. – опубл. 15.03.2017, Бюл. № 5.
- [3] V. Kurnaev, I. Vizgalov, K. Gutorov, T. Tulenbergenov, I. Sokolov, A. Kolodeshnikov, V. Ignashev, V. Zuev, I. Bogomolova, N. Klimov. Investigation of plasma–surface interaction at plasma beam facilities. - Journal of Nuclear Materials, 2015, vol.463, p.228-232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.076>
- [4] Туленбергенов Т.Р., Скаков М.К., Миниязов А.Ж., Соколов И.А., Кайырды Г.К. Роль имитационного стенда с плазменно-пучковой установкой в исследованиях плазменно-поверхностного взаимодействия. – Вестник НЯЦ РК, 2019. – Вып.4(80). – С.51-58.
- [5] Тамм И. Е. Основы теории электричества. –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 616 с.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ  
ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В ИМПУЛЬСНОМ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ ПОДВОДНОЙ ПЛАЗМЫ**  
**PHASE COMPOSITION AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOSIZED  
PARTICLES OF IRON OXIDES PRODUCED IN A PULSE ELECTRIC  
DISCHARGE OF UNDERWATER PLASMA**

А.В. Хлюстова<sup>1\*</sup>, М.Н. Шипко<sup>2</sup>, М.А. Степович<sup>3</sup>, А.В. Агафонов<sup>1</sup>, З.Х. Калажоков<sup>4</sup>,  
Х.Х. Калажоков<sup>4\*\*</sup>, Н.А. Сироткин<sup>1</sup>, А.А. Вирюс<sup>5</sup>, В.Г. Костишин<sup>6</sup>, Е.С. Савченко<sup>6\*\*\*</sup>  
A.V. Khlyustova<sup>1\*</sup>, M.N. Shipko<sup>2</sup>, M.A. Stepovich<sup>3</sup>, A.V. Agafonov<sup>1</sup>, Z.Kh. Kalazhokov<sup>4</sup>,  
Kh.Kh. Kalazhokov<sup>4\*\*</sup>, N.A. Sirotkin<sup>1</sup>, A.A. Viryus<sup>5</sup>, V.G. Kostishin<sup>6</sup>, E.S. Savchenko<sup>6\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> *Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем,  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1,  
г. Иваново, 153045, Россия, \*ava@isc-ras.ru;*

<sup>2</sup> *кафедра физики, Ивановский государственный энергетический университет  
им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, д. 34, г. Иваново, 153003, Россия,  
michael-1946@mail.ru;*

<sup>3</sup> *кафедра физики и математики, Калужский государственный университет  
им. К.Э. Циолковского, ул. Степана Разина, д. 26, г. Калуга, 248023, Россия,  
m.stepovich@mail.ru;*

<sup>4</sup> *кафедра физики наносистем, Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, д. 173, г. Нальчик, 360004, Россия,  
\*\*kl149@mail.ru;*

<sup>5</sup> *научное подразделение физических методов исследования вещества, Институт  
экспериментальной минералогии им. Академика Д.С. Коржинского РАН, ул. Академика  
Осипьяна, д. 4, г. Черногоровка Московской обл., 142432, Россия, allavirus@yandex.ru;*

<sup>6</sup> *кафедра технологии электроники, Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСиС», Ленинский проспект, д. 4, г. Москва, 119049, Россия,  
\*\*\*savchenkoelena@ya.ru*

The synthesis of iron oxides during homogeneous nucleation of iron and oxygen atoms was carried out in an underwater plasma of an electric discharge between two metal electrodes Fe and NiCr located in distilled water. It is shown that as a result of the introduction of ions belonging to the iron family into the structure of magnetite, the synthesis of complexly substituted ferrites is possible.

Среди известных кристаллических фаз оксидов железа три модификации ( $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $z$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) существуют в нанодисперсном состоянии и обладают уникальной комбинацией электромагнитных свойств [1]. Соотношение этих оксидов в порошкообразных материалах и их габолитометрический состав влияют на их основные электромагнитные свойства [2]. Контролируемое соотношение различных модификаций железа, лимитирующих эти свойства, удаётся получить при гомогенной нуклеации атомов кислорода и железа в низкотемпературной плазме электрического разряда в дистиллированной воде [3, 4]. При этом состав формируемых наночастиц оксидов железа зависит не только от соотношения Fe:O и параметров разряда, но и от

присутствия в газовой фазе других атомов, относящихся к семейству железа [3]. Особый интерес среди таких атомов вызывают атомы Ni, Cr, Mn, для которых характерен большой набор валентных состояний, а, следовательно, и широкие пределы их окислительно-восстановительных свойств. В результате имеются возможности синтеза совокупности наночастиц с частичным замещением ионов железа другими магнитоактивными ионами или полиморфные модификации оксидов железа.

Синтез оксидов железа при гомогенной нуклеации атомов Fe и O осуществляли в подводной плазме электрического разряда между двумя металлическими электродами (Fe и NiCr), расположенными в дистиллированной воде. Размер частиц, их фазовый и химический состав анализировали методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа, мёссбауэровской спектроскопии. Магнитные свойства частиц: удельную намагниченность насыщения и коэрцитивную силу – измеряли при 300 К на вибрационном магнитометре в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

В условиях подводной плазмы синтезируются композиты, имеющие слоистую структуру, состоящую из трубок, толщина которых зависит от условий проведения эксперимента (рис. 1). Методами рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии показано, что основными фазами, лимитирующими свойства смеси, являются магнетит с частичным замещением ионов железа ионами никеля и хрома FeOOH,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание таких фаз и их морфология определялись силой тока разряда, длительностью процесса нуклеации, влияющими на степень замещения ионов железа в структуре магнетита, а также на распределение частиц по размерам (табл. 1).

Табл. 1. Толщина трубок по данным растровой электронной микроскопии

Номер эксперимента	Материал анода	Материал катода	Сила тока разряда, А	Толщина трубки, нм
1	Fe	NiCr	0,25	95-125
2	Fe	NiCr	0,8	70-90
3	NiCr	Fe	0,25	90-105
4	NiCr	Fe	0,8	130-145

Синтезированные продукты не являлись однофазными и представляли собой смесь оксидов:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\alpha$ -FeOOH, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кроме того, на рентгенограммах присутствовали рефлексы, характерные для частично-замещенного магнетита, а также относящиеся к слоистой структуре.

Увеличение тока разряда с 0,25 А до 0,8 А слабо влияло на интенсивность таких рефлексов, хотя сказывалось на параметрах слоистой структуры, приведенных в табл. 2. Здесь и ниже нумерация экспериментов сохранена, как в табл. 1. Методы рентгеновской дифракции показали, что наиболее заметные изменения наблюдались для базального расстояния  $d_{003}$ , толщины слоя и их количества.

Табл. 2. Параметры кристаллической структуры порошков наноксидов железа по данным рентгеновской дифракции

Номер эксперимента	Межплоскостное расстояние $d_{003}$ , Å	Межплоскостное расстояние $d_{110}$ , Å	Параметр решётки $a$ , Å	Параметр решётки $c$ , Å	Размер кристаллитов, нм	Количество слоев
1	7,45	1,51	3,02	22,35	9,84	13
2	7,48	1,51	3,02	22,44	11,03	15
3	7,50	1,51	3,02	22,50	62,83	84
4	7,41	1,51	3,02	22,23	11,50	15

Эти данные свидетельствуют об увеличении степени упорядоченности ламеллярной структуры образующихся наночастиц оксидов железа. Они коррелируют с результатами, полученные методами растровой электронной микроскопии: на микрофотографиях порошков отчётливо проявлялась слоистая структура, а сами частицы представляли собой удлинённо пластинчатые агрегаты – трубки (рис. 1).

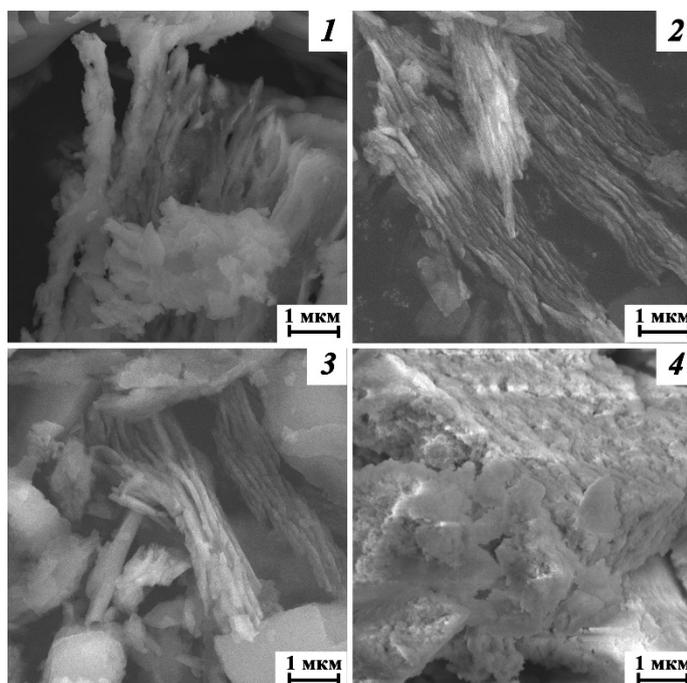


Рис. 1. Микрофотографии синтезированных композитов, полученных в экспериментах 1, 2, 3 и 4. Номера экспериментов указаны на микрофотографиях.

Согласно данным РЭМ и рентгенодифракционного анализа, в образцах наряду с оксидами железа и хрома/никеля содержатся слоистые структуры в виде слоистых двойных гидроксидов возможного состава  $Fe_{1-x}Cr_x(OH)_2$  или  $Ni_{1-x}Fe_x(OH)_2$ . Оценка толщины этих слоёв указывала на её уменьшение с ростом силы тока разряда для образцов 3 и 4 (табл. 2). Такое уменьшение сопровождалось изменением магнитных свойств нанопорошков и размеров образующихся наночастиц дисперсной фазы, определённых методом динамического рассеяния света (табл. 3).

Табл. 3. Параметры петель магнитного гистерезиса и размеров синтезированных порошков

Номер эксперимента	Коэрцитивная сила, кА/м	Намагниченность насыщения, Ам <sup>2</sup> /кг	Размеры частиц, нм	Отношение содержания Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> к α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , отн. ед.
1	9,32	6,125	50-500	3,7
2	8,34	7,335	100-700	3,3
3	3,23	10,200	15-250	3,3
4	8,09	6,205	75-450	2,2

Анализ параметров секстиплетов и дублетов мёссбауэровских спектров показал наличие в нанодисперсных частицах оксидов соединений двух- и трехвалентного железа с различным характером ближнего порядка в расположении ионов железа. Величины эффективных полей на ядрах Fe<sup>57</sup> (секстиплет C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>) характерны для магнитно-упорядоченного магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а для секстиплета C – оксида железа α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. По отношению площадей компонентов от окта- и тетраэдрических ионов железа в магнетите можно определить степень его стехиометрии.

Полученные результаты указывают на возможность формирования в условиях подводной плазмы различных модификаций оксидов железа с частичным замещением ионов железа другими ионами, относящимися к семейству железа и обеспечивающими заметную вариацию электромагнитных свойств наночастиц порошков.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-21-10069).

- [1] Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *Advanced Functional Materials*. 17(7) (2007) 1172.
- [2] Ivan Shanenkov, Alexander Sivkov, Alexander Ivashutenko, Viktor Zhuravlev, Qing Guo, Liping Li, Guangshe Li, GuoDong Wei and Wei Han, *Physical Chem. Chemical Physics*. 19(30) (2017) 19975.
- [3] А.В. Хлюстова, М.Н. Шипко, Н.А. Сироткин, А.В. Агафонов, М.А. Степович, *Известия РАН. Серия физическая*. 86(5) (2022) 614.
- [4] A.V. Khlyustova, N.A. Sirotkin, A.V. Agafonov, M.A. Stepovich, M.N. Shipko, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 17(1) (2023) 221.
- [5] Н.Г. Чеченин, *Магнитные наноструктуры и их применение*, Учебное пособие, М.: Грант Виктория ТК, 2006.

**ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ РАЗРЯДА В ГЕЛИЙ-НЕОНОВОМ  
ЛАЗЕРЕ В СИСТЕМАХ ИНЕРЦИАЛЬНОЙ НАВИГАЦИИ  
LIMITS OF DISCHARGE STABILITY IN A HELIUM-NEON LASER IN  
INERTIAL NAVIGATION SYSTEMS**

М.В. Чиркин<sup>1</sup>, С.В. Устинов<sup>1,2</sup>, В.Ю. Мишин<sup>1</sup>, В.В. Климаков<sup>1</sup>, А.Е. Серебряков<sup>1</sup>,  
В.А. Кочкин<sup>2</sup>  
M.V. Chirkin<sup>1</sup>, S.V. Ustinov<sup>1,2</sup>, V.YU. Mishin<sup>1</sup>, V.V. Klimakov<sup>1</sup>, A.E. Serebryakov<sup>1</sup>,  
V.A. Kochkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань, Россия*

<sup>2</sup>*Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия*  
*ustinow62@yandex.ru*

In this paper, studies have been conducted aimed at improving the operational reliability, resource and accuracy of autonomous inertial navigation systems in which angular displacement sensors are gyroscopes based on ring helium-neon lasers.

Инверсия населенностей в активной среде лазера создается и поддерживается симметричным двухплечевым разрядом постоянного тока в узких каналах, сформированных внутри оптической стеклокерамики, при значениях произведения давления  $p$  газовой смеси на радиус  $r$  разрядного канала  $pr = 100 - 120$  Па·см. В таких условиях ионизационный баланс определяется не только ионизацией атомов электронным ударом, но и Пеннинг-ионизацией с участием атомов посторонних примесей при относительном содержании последних в газовой смеси на уровне  $10^{-4} - 10^{-5}$ [1]. Зависимость свойств газоразрядной плазмы от температуры и газового наполнения слабо возмущает симметрию плеч разряда, что приводит как к систематической погрешности, так и к нестабильности дрейфа выходного сигнала гироскопа.

Известно, что возмущения в положительном столбе в узком разрядном канале, окруженном металлическим экраном, распространяются как в активной линии передачи. Поэтому проблема анализа устойчивости электрической цепи разряда в кольцевом лазере включает также задачу учета токов смещения, текущих через оптическую стеклокерамику между разрядным каналом и корпусом прибора.

**Цель настоящей работы** обеспечить устойчивую работу кольцевого лазерного гироскопа в области малых токов разряда ( $I/r < 10$  мА/см,  $I$  – ток в плече) в широком диапазоне изменения температуры окружающей среды.

Разработанная экспериментальная установка для измерений комплексного сопротивления положительного столба позволяет методом малых возмущений стационарного состояния электрической цепи, включающей двухплечевой разрядный промежуток исследовать разряд в гелий-неоновом лазере. В качестве объекта исследований использован лазерный гироскоп, активным элементом которого является кольцевой гелий-неоновый лазер. Установка дает возможность регистрировать частотные зависимости комплексного сопротивления разряда диапазоне температур  $-30...+85^{\circ}\text{C}$  с разделением реакций на внешнее возмущение положительного столба и прикатодных областей. Полученные результаты создают условия для анализа процессов, определяющих линейную реакцию положительного столба газового разряда на внешнее модулирующее воздействие [2].

Моноблоки кольцевых лазеров изготовлены из оптической стеклокерамики СО-115М (ситалла) и наполнены смесью гелия и неона в соотношении 16:1 до давления  $720 \div 800$  Па. Разрядные промежутки ограничены медными анодами и холодным катодом из алюминия, на поверхности которого сформировано эмиссионное окисное покрытие. Длина положительного столба в каждом из плеч прибора составляет 63 мм, диаметр разрядного канала - 2,7 мм. Экспериментальная установка включает: систему электропитания, устройство модуляции, измерительные устройства, кольцевой лазер.

На рисунке 1 представлены частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексного сопротивления положительного столба разряда в кольцевом гелий-неоновом лазере при температуре моноблока  $-27^{\circ}\text{C}$  и токе разряда 0,75 мА, которые показывают, что на частотах свыше 50 кГц учет поправки  $\Delta Z$  (кривая 2) позволяет расширить верхнюю границу частотного диапазона измерений. Представленный годограф комплексного сопротивления

содержит три участка: первый - для частот менее 2 кГц со сменой знака у реактивной части комплексного сопротивления, второй - от 2 до 50 кГц – рост положительного реактивного сопротивления с тенденцией к насыщению и третий - для частот выше 50 кГц, на котором скорость роста реактивного сопротивления резко увеличивается.

Моделирование экспериментально зарегистрированного годографа выполнено с помощью наиболее простой из возможных схем замещения, содержащей последовательно соединенное отрицательное динамическое сопротивление  $\rho$  и две  $RL$ -цепочки (см. рис. 3,а). Параметры схемы, годограф которой минимально отклоняется от экспериментальных точек, найдены с помощью метода наименьших модулей. Каждой параллельной  $RL$ -цепочке в этой схеме соответствует физический процесс, влияющий на прохождение тока, причем отношение  $L/R$  отражает время релаксации.

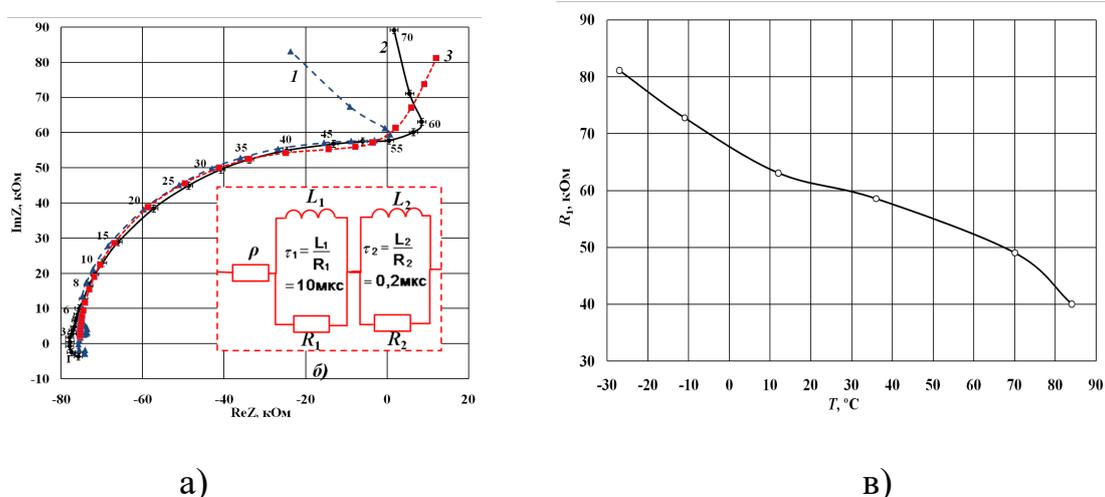


Рисунок 1: а) – годографы частотных зависимостей комплексного сопротивления положительного столба: 1 – обработка результатов измерений по формуле (1), 2 – учтена поправка (3), б) – схема замещения положительного столба, в) - температурная зависимость сопротивления  $R_1$  в синтезированной схеме замещения. Постоянная составляющая тока разряда – 0,75 мА, температура моноблока –  $-27^\circ\text{C}$ . Около экспериментальных точек указаны частоты модуляции в кГц

Результаты моделирования положительного столба разряда в кольцевом гелий-неоновом лазере, возмущенного слабым гармоническим сигналом, показывают, что рост температуры газа в разрядном канале сопровождается снижением концентрации метастабильных атомов и ослаблением их вклада в

ионизационный баланс. В результате, годограф комплексного сопротивления плазмы, отражающий его частотную зависимость, в диапазоне частот 2 – 50 кГц при увеличении температуры сжимается. Этот эффект проявляется в монотонном убывании сопротивления  $R_1$  для инерционного элемента, отражающего вклад ионизации метастабильных атомов. В результате в более высокочастотной области (50 кГц и более) при нагреве газа годограф комплексного сопротивления сдвигается влево, в область отрицательных активных сопротивлений, что соответствует результатам экспериментальных исследований. Монотонное увеличение степени загрязнения газовой смеси посторонними примесями, вызывающее рост частоты реакции Пеннинга, оказывает компенсирующее влияние и способно стабилизировать стационарное состояние электрической цепи разряда.

Анализ результатов показал, что нагрев газа в прикатодной области разряда не вызывает изменений в частотной зависимости их комплексного сопротивления в диапазоне частот, соответствующем инерционности установления концентрации возбужденных атомов в отрицательном свечении. Обнаруженная разница реакций на нагрев газа разных областей тлеющего разряда, связана с различными результатами выхода резонансного ультрафиолетового излучения. Поглощение этого излучения холодным катодом сопровождается фотоэлектронной эмиссией, в то время как в случае положительного столба увеличившийся вследствие роста температуры поток резонансного излучения поглощается стенками разрядного канала и не влияет на ионизационный баланс.

Возможность отдельной регистрации реакции положительного столба и прикатодных областей на возмущение симметричного двухплечевого разряда гармоническим сигналом создает предпосылку для разработки методов неразрушающего контроля при производстве кольцевых гелий-неоновых лазеров.

[1] Квантовая электроника. 2015. Т. 164, С. 309-310.

[2] Молчанов А. В., Морозов Д. А., Устинов С. В., Чиркин М. В. Модуляционные исследования газоразрядной плазмы в кольцевом гелий-неоновом лазере // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2015. № 54 (2). Часть I. С. 115-120.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА В ЭРОЗИОННЫХ СТРУЯХ ПЛАЗМОТРОНА  
ПОСТОЯННОГО ТОКА**  
**FEATURES OF SYNTHESIS IN EROSION JETS OF A DC PLASMA TORCH**

М.Б. Шавелкина<sup>1</sup>, Д.И. Кавыршин<sup>2</sup>, А.И. Драчев<sup>3</sup>

M.B. Shavelkina<sup>1</sup>, D.I. Kavyrshin<sup>2</sup>, A.I. Drachev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Отдел электрофизических и плазменных технологий, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д.13, стр.2, 125412 Москва, Россия,  
E-mail: mshavelkina@gmail.com*

<sup>2</sup> *Отдел магнитоплазменной аэродинамики, Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, д.13, стр.2, 125412 Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, шоссе Энтузиастов, д. 38, 105118 Москва, Россия,*

The effect of erosion of DC plasma torch electrodes on the synthesis of graphene and carbon nanotubes has been studied. It is shown that, depending on the plasma parameters, copper ions can either participate in the nucleation of carbon nanostructures or only be adsorbed on their surface.

Графен широко используется для разработки новых электронных устройств: в элементах транзисторов, памяти, солнечных батарей, биосенсоров, гибких дисплеев, конденсаторов, спиновых фильтров и т.д., причем область возможных применений продолжает расширяться. Отсутствие в настоящее время серийного выпуска графеновых устройств обусловлено тем, что благодаря двумерности кристаллической структуры, свойства графена могут варьироваться под влиянием контакта с различными веществами: материал подложки, изменения в окружающей среде, примеси. Такой эффект связывают с дефектами в решетке, образующимися при синтезе или внедренными в уже полученную структуру [1]. С дефектами адсорбированные атомы могут образовывать химическую связь. Например, химическую активность графена повышает искажение структуры вследствие изгиба. Чем больше локальная кривизна поверхности графена, тем больше вероятность хемосорбции на нее инородных атомов [2]. При синтезе в объеме плазменного потока микроволнового разряда [3], ВЧ разряда [4], или в плазме электродугового плазматрона [5] графен формируется в виде хлопьев, т.е. с локальной кривизной, и является химически активным. Что касается синтеза в плазменном потоке углеродных нанотрубок, то в

зависимости от агрегатного состояния прекурсора их структура может быть малодефектна или значительно искажена [6]. Как правило, синтез УНТ протекает в присутствии катализаторов при концентрации углеводородов в инертном газе или водороде 9-12 об.%, когда равновесный выход твердого углерода превышает 80-90 % [7].

При формировании плазменной струи плазмотронами постоянного тока с вихревой стабилизацией дуги (для направленного перемещения опорных точек электрической дуги) электродная система испытывает значительные термические нагрузки, электроэрозионное воздействие, влияние коррозии со стороны компонентов плазмообразующего газа, и прежде всего кислорода. Рабочие газы плазмохимических процессов разделяют на окислительные ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ , воздух и др.) и неокислительные ( $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.) [8]. Соответственно, факторы, негативно влияющие на материал электрода, различны при использовании этих газовых сред. Поскольку в работе использовались гелий, аргон и азот, то при работе плазмотрона материалы электродов подвергались, главным образом, электрической эрозии, и в меньшей степени - химической. В результате эрозии элементы материала электрода (анода или катода) становятся компонентами плазменного потока [9]. Присутствие металлических частиц в окружающей среде может приводить к изменению свойств наноструктур углерода при их синтезе.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния эффекта эрозии медных электродов плазмотрона постоянного тока на свойства графена и углеродных нанотрубок.

Для контроля примесей металла, их потоков и локализации в плазменных струях использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии [10]. Для определения элементного состава синтезированных материалов применялся рентгеноспектральный микроанализ в разных точках поверхности.

При получении углеродных наноструктур в качестве прекурсоров использовались: технический углерод, этанол и углеводороды (пропан-бутановая смесь, метан и ацетилен). Состав плазмообразующей системы варьировался родом и расходом плазмообразующего газа. Давление в плазмохимическом реакторе поддерживалось на уровне 150-710 Торр с помощью водокольцевого насоса. Мощность плазмотрона составила 22 кВт – для аргона, 28-35 (вплоть до 42 кВт) – для азота и гелия. Подробное описание плазмохимического реактора приведено в работе [11]. Принцип метода синтеза в объеме плазменного потока заключался в одновременном

вводе прекурсора углерода и плазмообразующего газа в плазмотрон, где происходило разложение прекурсора с образованием углеродного пара, при резком охлаждении которого выпадал твердый осадок, состоящий в зависимости от параметров синтеза из графеновых структур или углеродных нанотрубок.

На примере пиролиза ацетилен и этанола в плазме гелия и азота рассмотрено изменение спектрального состава излучения на длине 20 мм с шагом 5 мм от края сопла плазмотрона в условиях пиролитического синтеза графена и углеродных нанотрубок и установлено, что во всех спектрах присутствуют полосы меди. В тоже время элементный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и электронно-микроскопическое исследование поверхности углеродных структур показали, что медь не всегда можно обнаружить. Наличие медных частиц предполагает их роль в качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок. Видимо, можно подобрать такие условия пиролиза, при которых присутствие в плазмообразующей смеси кислорода переводит частицы меди в неактивную форму, а образование цианополиинов в высокотемпературной области снижает концентрацию углерода в потоке, поэтому роста нанотрубок не наблюдается. На поверхности наноструктур могут наблюдаться области с деформацией вокруг частиц меди. Рассчитаны и проанализированы зависимости равновесного выхода конденсированного углерода от агрегатного состояния прекурсора углерода.

Таким образом, особенностью пиролиза этанола и углеводородов в эрозионном потоке является возможность получения чистых наноструктур с деформированной медью поверхностью в случае использования в качестве плазмообразующего газа азота, а при синтезе в плазме гелия частицы меди являются катализаторами для синтеза углеродных нанотрубок, а также участвуют в формировании нанокомпозита медь/графен.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-01129-23-00). Спектры излучения плазмы изучались при поддержке РФФИ (грант No 20-58-04013).

[1] O.V. Yazyev, Y. P. Chen, Nature Nanotechnology 9 (2014) 755.

[2] Промышленный катализ в лекциях No7/2007/ Под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2007.

[3] P. Fortugno, S. Musikhin, X. Shi, H. Wang, H. Wiggers, C. Schulz, Carbon 186 (2022) 560.

[4] S. Vizireanu, S.D. Stoica, C. Luculescu, L.C. Nistor, B. Mitu, G. Dinescu, Plasma Sources Sci. Technol. 19 (2010) 034016.

- [5] Y. Ando, X. Zhao, M. Ohkohchi, Carbon 1997, 35, 153. (2022) 108844.
- [6] M.B. Shavelkina P.P. Ivanov, R.Kh. Amirov, A.N. Vocharov Diam. Relat. Mater. 123 (2022) 108844.
- [7] П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов Альтернативная энергетика и экология, 10 (2004) 24.
- [8] H.F. Winters, J.W. Coburn, T.G. Chuang J. Vac. Sci. Technol. B, 1(1983) 469.
- [9] В.Е. Кузнецов, А.А. Сафронов, В.Н. Ширяев, О.Б. Васильева, Ю.Д. Дудник Прикладная физика, 3 (2019) 24.
- [10] В.Н. Очкин Спектроскопия низкотемпературной плазмы, М.: Физматлит, 2006.
- [11] М. Б. Шавелкина, Р. Х. Амиров, Д. И. Кавыршин, Д. И. Юсупов Успехи прикладной физики, 7 (2019) 97.

**СИНТЕЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА WZrCu НА  
ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ВОЛЬФРАМА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ  
ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ  
WZrCu TERNARY ALLOY FORMATION ON THE TUNGSTEN SURFACE  
BY MEANS OF PULSED PLASMA INFLUENCE**

В.И. Шиманский<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>1</sup>, В.М. Асташинский<sup>2</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2</sup>  
V.I Shymanski<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, г. Минск, Беларусь, e-mail:  
[shymanskiv@mail.ru](mailto:shymanskiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук  
Беларуси, г. Минск, Беларусь

*In the present work the elemental composition of the W-Zr-Cu alloys after compression plasma flows influence was investigated. The ternary alloys based on tungsten crystal lattice were formed on the tungsten samples surfaces in dependence on the absorbed energy density of the plasma flows. It was shown the addition of Zr atoms allows to increase the solubility of copper in the melted state and form the ternary alloy.*

Вольфрам и его сплавы представляют собой материалы с достаточно высокой радиационной стойкостью ввиду высокой энергии смещения атомов. Использование нелегированного вольфрама ограничивается его повышенной хрупкостью, которая при повышении температуры приводит к интенсивному растрескиванию и разрушению поверхности. С целью снижения хрупкости вольфрама и повышения его теплопроводности для отвода теплоты предлагаются методы легирования вольфрама дополнительными атомами. Однако с технической точки зрения традиционные методы создания вольфрамовых сплавов, связанные с плавлением отдельных компонент и их последующим перемешиванием, являются малоэффективными. В настоящей работе предлагается использовать высокоэнергетическое импульсное воздействие компрессионными плазменными потоками на образцы вольфрама, с предварительным осаждением металлических покрытий, что позволит сформировать тонкий приповерхностный легированный слой. В качестве легирующих элементов предлагается использовать медь и цирконий. Создание сплавов на основе вольфрама и меди, в принципе, является трудной задачей вследствие их несмешиваемости в жидком и твердом состоянии, поэтому в работе предлагается добавить третий элемент – цирконий, который позволит увеличить растворение меди в решетке вольфрама.

На поверхности технически чистого сплава вольфрама методом вакуумно-дугового осаждения были сформированы покрытия на основе ZrCu толщиной около 2 мкм при совместном распылении циркониевой и медной мишеней. На сформированные объекты производилось воздействие компрессионными плазменными потоками, генерация которых осуществлялась в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии, работающего по принципу квазистационарного плазменного ускорителя. Вакуумная камера была откачена и заполнялась азотом, который служил плазмообразующим газом, до давления 3 тора (400 Па). В результате газового разряда между радиально расположенными анодами и центральным катодом происходила ионизация атомов плазмообразующего газа и формировался направленный плазменный

поток с высокой плотностью энергии. Длительность существования плазменного потока соответствует длительности разряда и достигает 100 мкс. Обработка образцов вольфрама с покрытиями ZrCu проводилась тремя последовательными импульсами с интервалом около 10 с при напряжении на системе накопительных конденсаторов 4,0 кВ. Изменяя расстояние от поверхности образца до электрода от 12 до 8 см, удавалось варьировать плотность энергии, поглощаемой образцом от 25 до 55 Дж/см<sup>2</sup>. Значения плотности поглощенной энергии были определены ранее по калориметрических исследованиях на нелегированном вольфраме.

Для определения элементного состава легированных слоев был использован метод рентгеноспектрального микроанализа, проводимого на микроанализаторе Oxford MaxN, работающего совместно с растровым электронным микроскопом, позволяющим выбирать необходимые участки сканирования. Возбуждение рентгеновских квантов проходило электронным пучком с энергией 20 кэВ.

Результатом взаимодействия плазменного потока с поверхностью образцов вольфрама является частичное расплавление подложки вольфрама и полное расплавление нанесенных покрытий ZrCu. Действительно, при низких значениях плотности поглощенной энергии (25 – 35 Дж/см<sup>2</sup>) нагрева приповерхностного слоя может быть недостаточно для плавления нижележащего вольфрама. Однако ввиду низкой температуры плавления меди по сравнению с температурой плавления вольфрама увеличение плотности поглощенной энергии может приводить к интенсивному испарению и кипению расплава меди, снижая тем самым ее концентрацию в легированном слое.

Эксперименты проводились для двух серий образцов: для системы Cu/W и для системы (Cu+Zr)/W. Выбор двух систем для изучения обусловлен необходимостью выявления роли третьего элемента (циркония) на модифицирование структурно-фазового состояния вольфрама. На рисунке 1 представлены изображения поверхности систем Cu/W после плазменной обработки, полученные с помощью растровой электронной микроскопии.

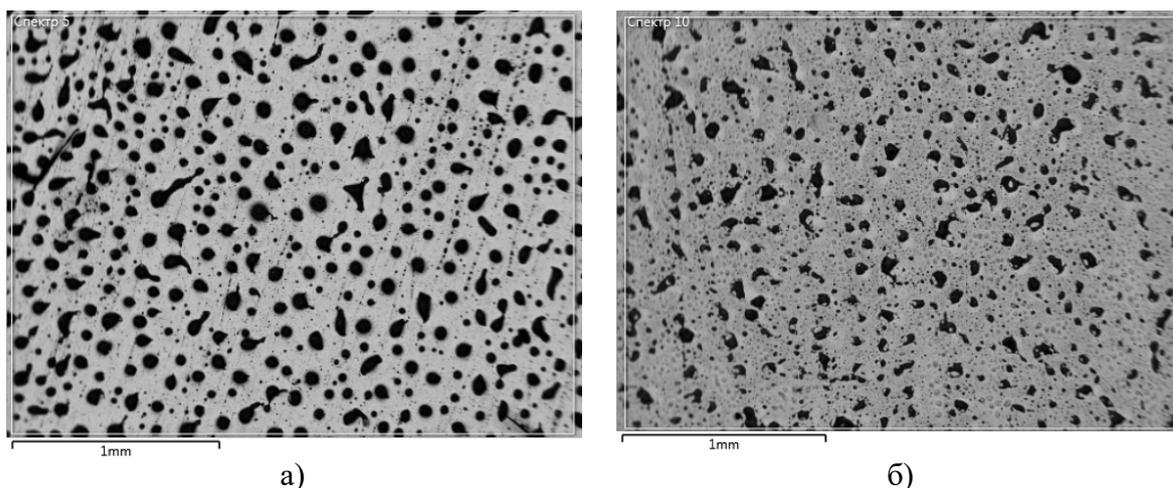


Рисунок 1 – РЭМ-изображение поверхности системы Cu/W, обработанной компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 25 (а) и 55 (б) Дж/см<sup>2</sup>

На представленных изображениях, полученных в режиме регистрации отраженных электронов, отчетливо видны темные участки, которые соответствуют

меди. Характерный вид медных участков указывает на их формирование в результате кристаллизации расплава меди на поверхности нерасплавленного или закристаллизовавшегося ранее вольфрама. Ввиду того, что медь и вольфрам не смешиваются в жидком состоянии, то в результате кристаллизации формируется две отдельные фазы. Следует обратить внимание на то, что средний характерный размер медных включений, а также их поверхностная плотность слабо зависят от плотности поглощенной энергии в диапазоне от 25 до 55 Дж/см<sup>2</sup>.

Вследствие усреднения спектров характеристического рентгеновского излучения по большому участку поверхности, были определены средние концентрации меди и вольфрама в модифицированном слое. Результаты элементного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Усредненный элементный состав поверхностного слоя системы Cu/W после плазменной обработки

Плотность поглощенной энергии, Дж/см <sup>2</sup>	Концентрация, ат. %	
	Cu	W
25	41	59
35	45	55
55	43	57

Из результатов, представленных в таблице 1, видно, что средняя концентрация меди на поверхности находится в диапазоне 41 – 45 ат. %, остальное – вольфрам. Других элементов в образцах не обнаружено.

Регистрация характеристического рентгеновского излучения вдоль выделенного направления, пересекающего темные участки на изображении, позволила однозначно отнести их к включениям меди (рис. 2).

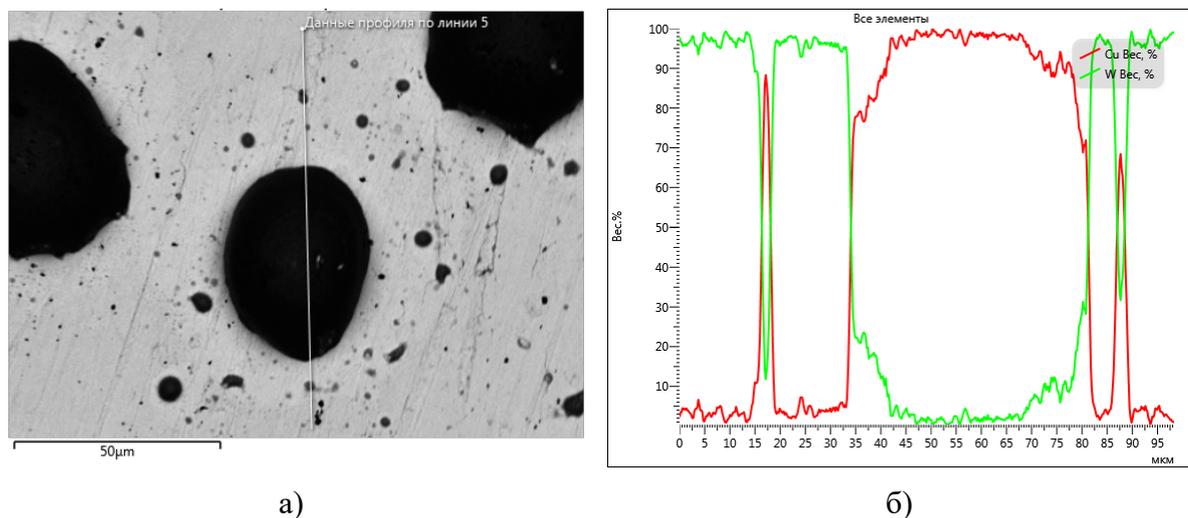
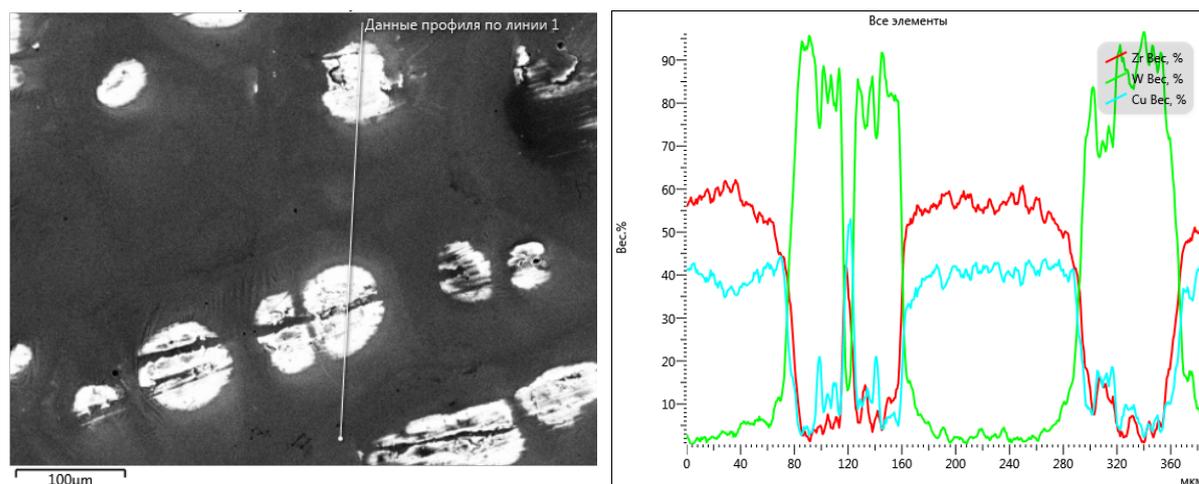


Рисунок 2 – РЭМ-изображение участка поверхности (а) и распределение меди и вольфрама вдоль выделенного направления (б), системы Cu/W, обработанной компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 25 Дж/см<sup>2</sup>

Воздействие компрессионными плазменными потоками на систему (Cu+Zr)/W с аналогичными значениями плотности поглощенной энергии приводит к

перераспределению элементов в приповерхностном слое по сравнению с системой Cu/W. При плотности поглощенной энергии 25 Дж/см<sup>2</sup> на поверхности имеет место преобладание меди и циркония, в то время как вольфрам обнаруживается отдельными включениями, имеющими светлый контраст на РЭМ-изображении поверхности (рис. 3).

Из представленных результатов видно, что светлые области размером около 40 мкм содержат вольфрам, концентрация которого достигает 90 вес.%, оставшееся приходится на меди и цирконий. Пространство между светлыми участками имеет состав: Zr – 60 вес. %, Cu – 40 вес. %, вольфрам в них обнаруживается на уровне погрешности измерения концентрации элементов.



а)

б)

Рисунок 3 – РЭМ-изображение участка поверхности (а) и распределение меди, циркония и вольфрама вдоль выделенного направления (б), системы (Cu+Zr)/W, обработанной компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 25 Дж/см<sup>2</sup>

Образец системы (Cu+Zr)/W, обработанный компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 35 Дж/см<sup>2</sup>, характеризуется неоднородностью распределения элементов. Центральная часть образца, в которой происходило прямое попадание плазменного потока концентрация меди составляет 46 ат. %, циркония – 50 ат. %, вольфрама – 4 ат. %. В части образца, расположенной ближе к его боковым сторонам, концентрация меди составляет 24 ат. %, циркония – 49 ат. %, вольфрама – 27 ат. %.

В образце системы (Cu+Zr)/W, обработанный компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 55 Дж/см<sup>2</sup>, также обнаруживаются светлые участки, содержащие около 80 вес. % вольфрама, остальное – медь и цирконий. Темные участки характеризуются полным отсутствием в них вольфрама и содержат 20 – 23 вес. % меди и 77 – 80 вес. % циркония.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T20P-030 на 2022 – 2024 гг.).*

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ «Cr/СИЛУМИН»,  
ПОДВЕРГНУТОЙ ПЛАЗМЕННОМУ И ТЕРМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ  
STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN «Cr/SILUMIN» SYSTEM UNDER  
PLASMA AND THERMAL IMPACT

Н.Н. Черенда<sup>1</sup>, Н.В. Бибик<sup>1</sup>, В.М. Асташинский<sup>2</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2</sup>  
N.N. Cherenda<sup>1</sup>, N.V. Bibik<sup>1</sup>, V.M. Astashynski<sup>2</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, кафедра физики твердого тела и нанотехнологий, пр. Независимости 4, г. Минск, Республика Беларусь, cherenda@bsu.by

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, г. Минск, Республика Беларусь

The investigation of structural-phase transformations under thermal treatment in the near-surface layer of the eutectic silumin alloyed with Cr atoms under compression plasma flows impact are presented in this work. The formation of metastable  $Al_{74}Cr_{20}Si_6$  in the alloyed layer was found. Annealing of alloyed sample at 550°C resulted in dissolution of  $Al_{74}Cr_{20}Si_6$  and formation of  $Al_{13}Cr_4Si_4$ . The structural-phase transformation in the modified layer led to silumin hardening.

К силуминам поршневой группы предъявляются высокие эксплуатационные требования, в результате чего они являются одними из наиболее сложнелегированных сплавов. Легирование силуминов атомами переходных металлов, таких как Ti, Zr, Cr, Ni и др., приводит к формированию упрочняющих фаз кристаллизационного происхождения, основная задача которых повысить жаропрочность сплавов [1]. Легирование силуминов под воздействием компрессионных плазменных потоков (КПП) [2-3] открывает принципиально новые возможности, заключающиеся в создании модифицированных композиционных наноструктурированных приповерхностных слоев. Высокая плотность энергетического потока плазмы при воздействии на обрабатываемый металл приводит к плавлению приповерхностного слоя и последующей кристаллизации при высоких скоростях кристаллизации ( $10^5$ - $10^7$  К/с), что обуславливает формирование пересыщенных твердых растворов и метастабильных фаз, образование которых недостижимо при традиционных методах обработки.

Целью данной работы являлось исследование термической стабильности структурно-фазового состояния приповерхностного слоя эвтектического силумина, легированного атомами хрома под воздействием компрессионных плазменных потоков. Объектом исследования являлись образцы эвтектического силумина следующего состава: 12,6 ат.% Si; 0,5 ат.% Cu; 2,7 ат.% Mg; 0,3 ат.% Ni; 0,3 ат.% Fe; 0,2 ат.% Mn. На образцы силумина методом вакуумно-дугового осаждения наносилось покрытие хрома, толщина которого составляла ~2 мкм. Образцы с нанесенным хромовым покрытием обрабатывались тремя импульсами КПП, генерируемых магнитоплазменным компрессором (МПК) [1], длительность каждого импульса составляла ~ 100 мкс. МПК работал в режиме «остаточного газа», при котором предварительно откаченную вакуумную камеру наполняли рабочим газом – азотом – до заданного давления (400 МПа). Плотность поглощенной энергии при обработке согласно калориметрическим исследованиям составляла 17 Дж/см<sup>2</sup> за импульс. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на установке на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Морфология поверхности исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Carl Zeiss LEO1455VP, который работал совместно с приставкой Oxford MaxN для определения элементного состава с помощью рентгеноспектрального микроанализа.

Проведенные РЭМ исследования показали, что обработка импульсами КПП эвтектического силумина с хромовым покрытием приводит к плавлению приповерхностного слоя обрабатываемых образцов и жидкофазному перемешиванию атомов покрытия и подложки. В результате обработки формируется модифицированный легированный слой, толщина которого согласно РЭМ исследованиям поперечного сечения составляет 25-30 мкм, с концентрацией Cr на поверхности 7-8 ат.% (рис. 1). Легированный слой содержит мелкодисперсные хромсодержащие глобулярные включения с характерным размером 100-300 нм (рис.1). Следует отметить, что определение точного фазового состава данных включений вследствие многокомпонентности сплава и дисперсности преципитатов достаточно затруднительно. Исследование фазового состава с помощью РСА показало, что данные включения могут быть идентифицированы как Al<sub>74</sub>Cr<sub>20</sub>Si<sub>6</sub> (рис. 2). Данная фаза, согласно литературным источникам [3-6] формируется при кристаллизации, сопровождающейся высокими скоростями охлаждения, и представляет собой квазикристалл. В ряде литературных источников [6-8] отмечается, что в системах Al-M-Si, где M= Cr, Mn, Fe наблюдается формирование раствора замещения

$Al_{74}Cr_{20-x}(Mn,Fe)_xSi_6$ , что является возможной причиной относительно небольшого сдвига дифракционных линий  $Al_{74}Cr_{20}Si_6$  на образцах, обработанных КПП, относительно табличных данных, поскольку железо и марганец входят в состав исходного силумина.

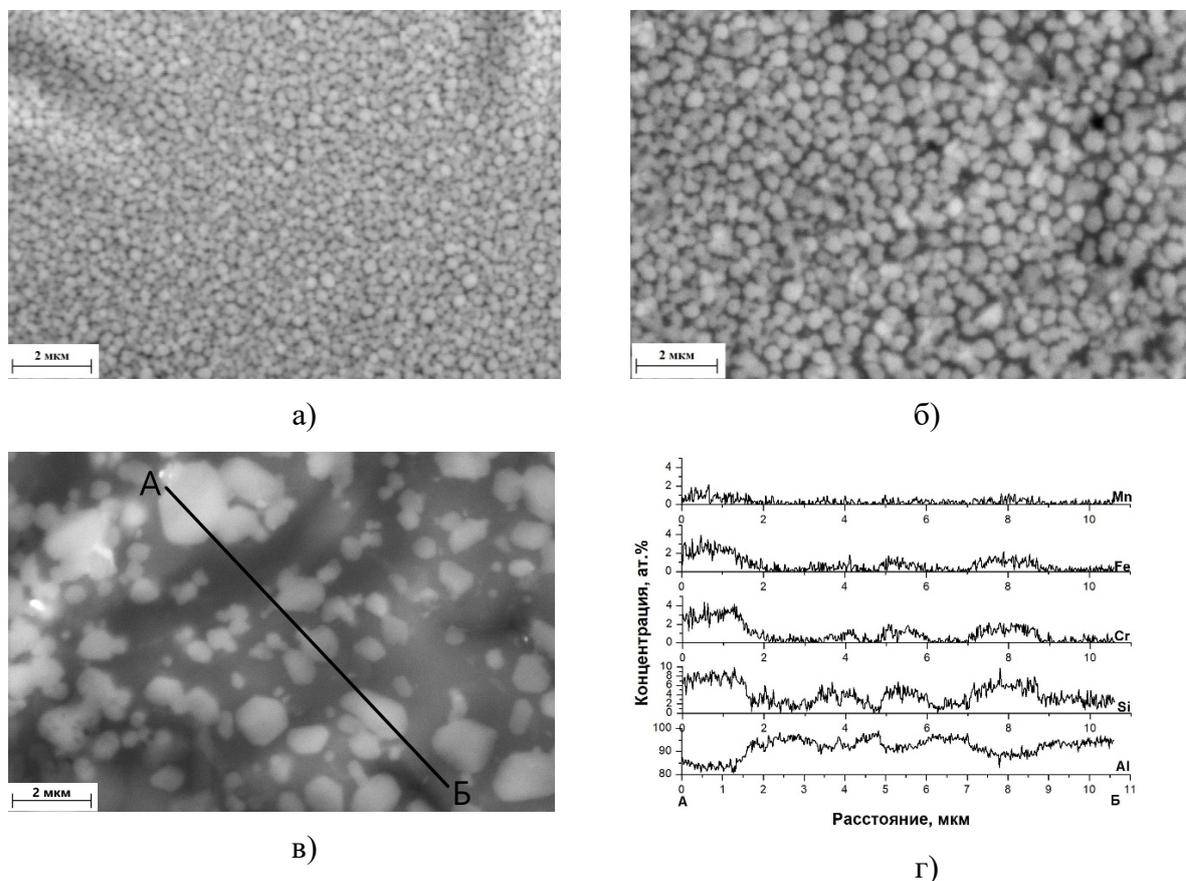


Рис.1. Морфология поверхности силумина, легированного атомами Cr, под воздействием КПП до (а) и после отжига в течение 2 ч при 450 °С (б) и 550 °С (в) и распределение элементов вдоль соответствующей линии на рисунке в (г)

Воздействие импульсами КПП на образцы «Cr/силумин» приводит к уменьшению параметра решетки алюминия от  $a=0,4051\pm 0,0002$  нм до  $a=0,4041\pm 0,0002$  нм в исходном и обработанном КПП образцах, соответственно, что объясняется формированием твердого раствора замещения Al(Si). Отжиг в течение 30 мин приводит к сдвигу дифракционных линий алюминия в сторону меньших углов, а также росту интенсивности дифракционных линий кремния, что может свидетельствовать о распаде твердого раствора Al(Si). Параметры решетки алюминия в образцах, отожжённых при 450 °С, составляют  $a=0,4053\pm 0,0002$  нм. В то время как фаза  $Al_{74}Cr_{20}Si_6$  остается стабильной при данном режиме отжига, согласно данным РСА. Увеличение температуры отжига до 550 °С приводит к распаду  $Al_{74}Cr_{20}Si_6$  и формированию  $Al_{13}Cr_4Si_4$ . Стоит, однако, отметить, что в состав данного соединения, согласно рентгеноспектральному микроанализу также входят Fe и Mn (рис.1 в-г).





*Секция 6. Ионное облучение в биологии и медицине*

*Section 6. Ion irradiation in biology and medicine*



**ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-6Al-4V ПРИ  
ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ  
CHANGE OF Ti-6Al-4V SURFACE MORPHOLOGY UNDER COMPRESSION  
PLASMA FLOWS IMPACT**

Н.Н. Черенда<sup>1</sup>, А.Б.Петух<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>1</sup>, В.М.Асташинский<sup>2</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>2</sup>,  
С.Н. Григорьев<sup>3</sup>, А.А. Верещака<sup>4</sup>.

N.N. Cherenda<sup>1</sup>, A.B. Petukh<sup>1</sup>, V.V. Uglov<sup>1</sup>, V.M.Astashynski<sup>2</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>2</sup>,  
S.N. Grigoriev<sup>3</sup>, A.A. Vereschaka<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, кафедра физики твердого тела и нанотехнологий, пр. Независимости 4, г. Минск, Республика Беларусь, cherenda@bsu.by

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО "МГТУ "СТАНКИН", кафедра высокоэффективных технологий обработки, Вадковский пер. 1, г. Москва, Российская Федерация

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное учреждение науки Институт конструкторско-технологической информатики Российской академии наук (ИКТИ РАН), Вадковский переулок, д.18, стр.1А, г. Москва, Российская Федерация

Results of titanium alloy surface morphology investigations after compression plasma flows impact are presented in this work. Plasma flows were generated in nitrogen atmosphere. Dependencies of erosion and parameters of roughness and waviness on the number of pulses and energy absorbed by the surface layer were found.

К числу материалов, широко используемых в медицине для изготовления эндопротезов, имплантируемых на длительный срок, относится титановый сплав Ti-6Al-4V, который сочетает высокие механические и трибологические свойства с биосовместимостью. Одной из актуальных задач современного материаловедения в этой области является создание биосовместимых покрытий на эндопротезах, улучшающих биофиксацию. Так как тонкопленочные материалы на поверхности конструкций различного функционального назначения работают под постоянной нагрузкой, то они должны обладать высокой адгезионной прочностью, износо- и коррозионной стойкостью. Одним из важнейших испытаний материала с покрытием

является измерение адгезии покрытия к металлу, т.к. это показатель целостности покрытия. Существует множество подтверждений, что шероховатый межфазный профиль положительно влияет на адгезию, поскольку увеличение площади поверхности, полученной в результате процесса придания шероховатости, означает, что межфазных связей может быть больше [1]. Кроме того долгосрочная защита от коррозии зависит от целостности покрытия, поэтому преобладающим и правдоподобным предположением является то, что улучшение адгезии продлит срок службы защиты и от коррозии [2]. Эффективным методом создания развитого рельефа поверхности с регулируемыми параметрами для последующего нанесения функционального покрытия с высокой адгезией является использование компрессионных плазменных потоков (КПП). Целью данной работы являлось исследование влияния режимов воздействия КПП на параметры рельефа поверхности титанового сплава ВТ6.

Образцы сплава Ti-6Al-4V (86.45-90 ат.% Ti, 5.3-6.8 ат.% Al, 3.5-5.3 ат.% V) обрабатывались в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота на расстояниях 8-14 см одним, тремя и шестью импульсами ( $n$ ). Длительность разряда составляла  $\sim 100$  мкс. Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. Изменение расстояния до образца позволяло варьировать плотность энергии ( $Q$ ), поглощенной поверхностью, в диапазоне 43 – 23 Дж/см<sup>2</sup>. Исследования параметров рельефа поверхности образцов выполнялись с помощью профилометра MarSurf SD 26. Для изучения процесса эрозии поверхности при плазменном воздействии проводилось измерение массы образцов на аналитических весах RADWAG AS/60/220/C/2/N. Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя исследовалось с помощью рентгеноструктурного анализа в  $\text{CuK}_\alpha$  излучении на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Проведенные исследования показали, что до плазменного воздействия параметры среднеарифметической шероховатости ( $Ra$ ) и волнистости ( $Wa$ ) составляли 0.4 и 0.24 мкм, соответственно. При воздействии КПП увеличение количества импульсов ведет к увеличению параметров  $Ra$  и  $Wa$  (рис. 1), за исключением воздействия при плотности поглощенной энергии 26 Дж/см<sup>2</sup>. Представленные на рисунке данные усреднены по измерениям в центре и на крае образца. Зависимость  $Ra$  от плотности поглощенной энергии при одном количестве импульсов не является линейной. Причиной формирования развитого рельефа поверхности является плавление поверхности и движение расплава под действием компоненты скорости плазменного

потока, направленной вдоль поверхности от центра к краям образца [3, 4]. Из-за разницы скоростей движения плазмы и расплава, на поверхности расплава возникают условия для возникновения гидродинамической неустойчивости Кельвина-Гельмгольца, которая при последующей кристаллизации и обуславливает формирование развитого рельефа.

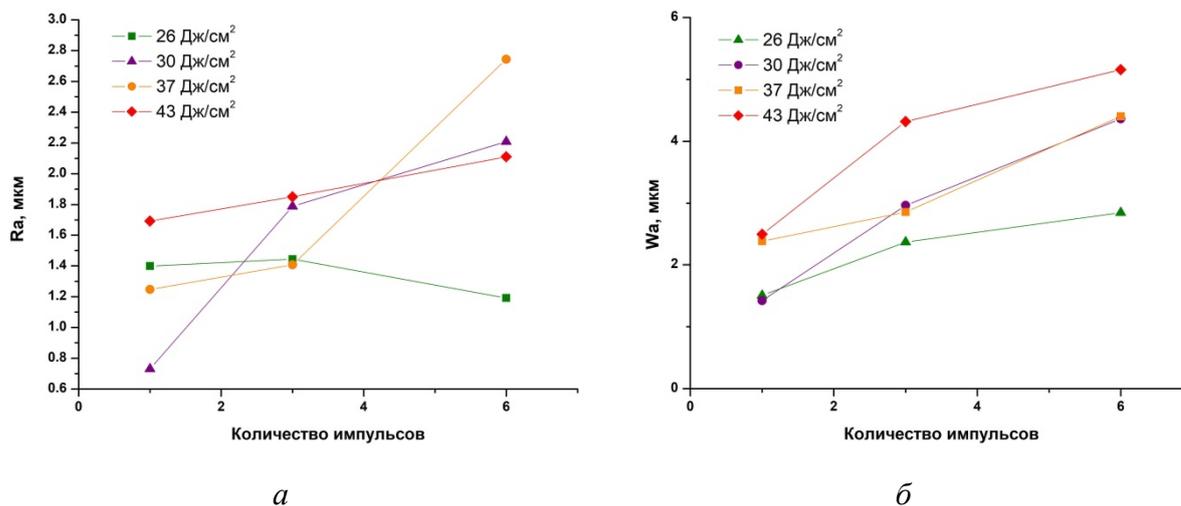


Рис. 1. Зависимости  $Ra$  (а) и  $Wa$  (б) от  $n$  и  $Q$ .  
Fig. 1. Dependencies of  $Ra$  (a) and  $Wa$  (b) on  $n$  and  $Q$ .

Движение расплава приводит еще к одному процессу – эрозии поверхности. Результаты измерения изменения массы образцов до и после воздействия представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что увеличение как количества импульсов, так и плотности поглощенной энергии ведет к росту интенсивности эрозии.

При генерации КПП в вакуумную камеру напускается азот, что является причиной формирования на поверхности нитрида титана после воздействия. Из-за высокой температуры кристаллизации, формирование нитрида может оказывать влияние на рельеф поверхности. Проведенные исследования с помощью рентгеноструктурного анализа показали, что увеличение количества импульсов при одной плотности поглощенной энергии ведет к увеличению количества (толщины пленки)  $\delta$ -TiN на поверхности (рис. 3). Аналогичная зависимость наблюдается и при уменьшении плотности поглощенной энергии. Основной причиной такого поведения при изменении плотности поглощенной энергии является увеличение времени распада ударно-сжатого слоя в области поверхности образца [5]. В результате диффузия атомов азота в поверхностный слой происходит позже и при меньших температурах. При увеличении количества импульсов, как показали ранее проведенные исследования [6],

увеличивается температура поверхности, что и приводит к увеличению диффузионного потока азота при каждом последующем импульсе.

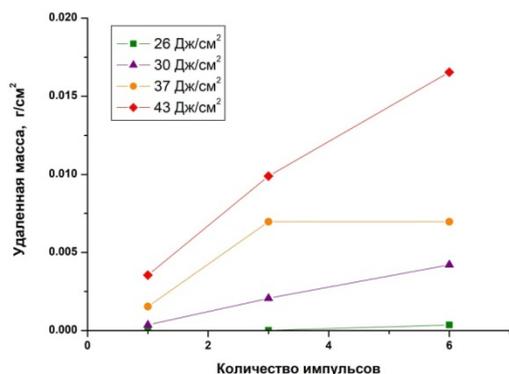


Рис. 2. Зависимость массы удаленной с поверхности образца с единицы площади от  $n$  и  $Q$ .

Fig.2. Dependence of the mass deleted from the square unit on  $n$  and  $Q$ .

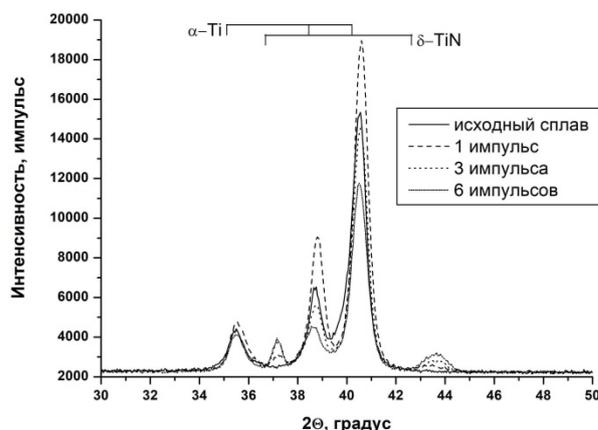


Рис. 3. Дифрактограммы образцов до и после воздействия КПП при  $Q=37$  Дж/см².

Fig. 3. Diffraction patterns from the samples before and after plasma impact at  $Q=37$  J/cm².

Проведенные исследования показали, что воздействие компрессионных плазменных потоков в используемом диапазоне режимов обеспечивает изменение параметра Ra от 0.7 до 2.8 мкм и параметра Wa от 1.3 до 5 мкм.

Данная работа выполнена в рамках совместного проекта, финансируемого грантами БРФФИ (№ T23РНФ-228) и РФФИ (№ 21-19-00612).

- [1] Д.В. Штанский, М.И. Петержик, И.А. Башкова, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шейвейко, Е.А. Левашов, Физика твердого тела. 48(7) (2006) 1231.
- [2] S.G. Croll, Progress in Organic Coatings. 148 (2020) 105847
- [3] B. Bazylev, G. Janeschitz, I. Landman, S. Pestchanyi, A. Loarte, G. Federici, M. Merola, J. Linke, T. Hirai, A. Zhitlukhin, V. Podkovyrov, N. Klimov, Fusion Eng. Des. 83 (2008) 1077.
- [4] V.I. Tereshin, I.E. Garkusha, A.N. Bandura, O.V. Byrka, V.V. Chebotarev, V.A. Makhraj, D.G. Solyakov, H. Wuerz, J. Nucl. Mater. 313–316 (2003) 685.
- [5] Н.Н. Черенда, В. И. Шиманский, В. В. Углов, В. М. Асташинский, В. А. Ухов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 4 (2012) 35.
- [6] N.N. Cherenda, V.V. Uglov, Yu.V. Martinovich, I.A. Betanov, V.M. Astashynski, & A.M. Kuzmitski, High Temperature Material Processes. 24(3) (2020) 211.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ И ИОННОЛУЧЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОДЫ КАРДИОСТИМУЛЯТОРОВ

## APPLICATION OF PLASMA AND ION-BEAM TECHNOLOGIES FOR COATING CARDIAC PACEMAKER ELECTRODES

О.И. Обрезков<sup>1</sup>, В.А. Базылев<sup>1</sup>, Ю.В. Мартыненко<sup>1,2</sup>, М.Ю. Нагель<sup>1</sup>

O.I. Obrezkov<sup>1</sup>, V.A. Bazylev<sup>1</sup>, Yu.V. Martynenko<sup>1,2</sup>, M.Yu. Nagel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт», площадь Курчатова 2, г. Москва,

<sup>2</sup> НИИЯУ МИФИ, Каширское шоссе 31, г. Москва,

Electrochemical characteristics of cathodes of pacemakers with TiN, Pt and Ir coatings, as well as cathodes with TiN coating implanted with Pt and Ir ions were studied. The best results were obtained by cathodes with Pt and Ir coatings. Ion implantation improves TiN coating, and brings its characteristics closer to those of Pt and Ir coatings.

Эндокардиальная электростимуляция – метод лечения заболеваний, связанных с аритмией сокращения миокарда, начал развиваться с 60 годов прошлого столетия и широко применяется в настоящее время. Для стимуляции сердечных сокращения на вживляемый в миокарду катод подаются отрицательные импульсы напряжения, см. рис.1 и таблицу 1.



Рис. 1 – Форма импульса напряжения электрокардиостимуляции

Таблица 1 Основные показатели импульсов электрокардиостимуляции

Полярность импульса стимуляции	отрицательная
Частота повторений импульса	частота сокращений миокарда
Длительность импульса стимуляции, мкс	1000-300
Напряжение в импульсе, В	1,5-10
Ток в импульсе, мА	1-10
Проходящий в миокард заряд в импульсе, мкКл	0,5-5
Энергия импульса стимуляции, мкДж	2-10

Основной задачей электродов кардиостимулятора является передача импульса тока в ткань миокарда с наименьшими потерями. Кровь и межклеточная жидкость являются электролитом, поскольку содержат ионы, основные  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При подачи на электрод потенциала у его поверхности скапливаются ионы противоположного знака и образуют двойной электрический слой (ДЭС), который имеет электрическую ёмкость  $C$ . Поскольку в процессе импульса напряжения происходит накопление заряда у поверхности электрода, то ёмкость меняется со временем  $C(t)$  в процессе импульса. Кроме того на поверхности электрода происходят электрохимические реакции. У катода:



в результате которых через ДЭС течёт ток Фарадея, и имеется омическое сопротивление Фарадея  $R_f$ , которое тоже зависит от напряжения в ДЭС, и, следовательно, от времени. Для управления режимом стимуляции используется режим «автозахвата», при котором электроды кардиостимулятора регистрируют электрическую активность сердца. Для этого требуется быстрая деполяризация электродов после окончания подаваемого импульса.

Было обнаружено существенное влияние свойств поверхности имплантируемых в сердце электродов на передачу тока в миокарду и на процесс поляризации. Покрытия рабочих поверхностей электродов различными материалами позволили влиять на эффективность передачи стимулирующего электрического заряда в ткань, а так же на чувствительность при детекции электрических потенциалов ответных реакций человеческого организма на электрокардиостимуляцию. Наиболее используемыми покрытиями катодов являются покрытия  $\text{TiN}$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{Ir}$ . В данной работе помимо покрытий наносимых плазменными методами, магнетронным напылением и дуговым испарителем, использовалась имплантация ионов  $\text{Pt}$  и  $\text{Ir}$  в нитрид титана.

Для оценки работы электродов кардиостимулятора использовались амплитудно фазовые частотные характеристики (АФЧХ). Измерения проводились на модельных катодах с соответствующими покрытиями при работе в физрастворе по схеме приведенной на рис.2.

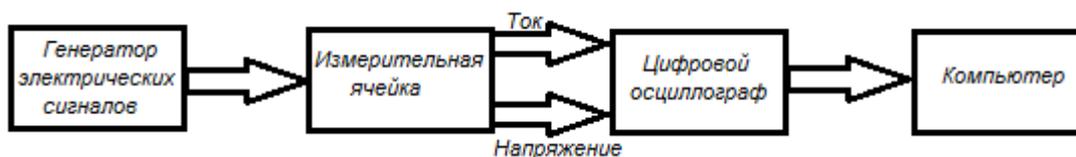


Рис. 2 – Блок схема измерений электрохимических показателей покрытий

Образцы с покрытием платиной и иридием имели толщину от 1,5-3 мкм и покрытия наносились магнетронным методом. Покрытия нитридом титана толщиной 2-3 мкм создавались стационарной дугой. Легирование покрытия TiN благородными металлами производилось импульсным пучком ионов от источника ионов типа MEVVA с ускоряющим напряжением 25-35 кВ. Доза облучения образцов ионным пучком варьировалась от  $10^{17} \div 3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, при скорости её набора порядка  $10^{14}$  ион/(с\*см<sup>2</sup>).

Определение показателя остаточной поляризации показало, что покрытия платиноидами имеют самые низкие значения, в сравнении с покрытиями нитрида титана. Модификация поверхности нитрида титана путем легирования их высокоэнергетическими ионами благородных металлов дали улучшение показателей этого материала и приблизили его результирующие свойства к покрытиям благородными металлами. На рисунках 3 и 4 показаны результаты измерений эффективности передачи энергии и напряжения остаточной поляризации гармонических сигналов напряжения для покрытия чистого нитрида титана и легированного ионами благородных металлов, а так же для покрытий чистыми благородными металлами. Эффективность передачи энергии в активную нагрузку цепи определяется как  $\eta_n = R_{\text{ц}}|Y_n|$ , где  $R_{\text{ц}}$  – сопротивление внешней цепи,  $|Y_n|$  – адмитанс цепи на n гармонике.

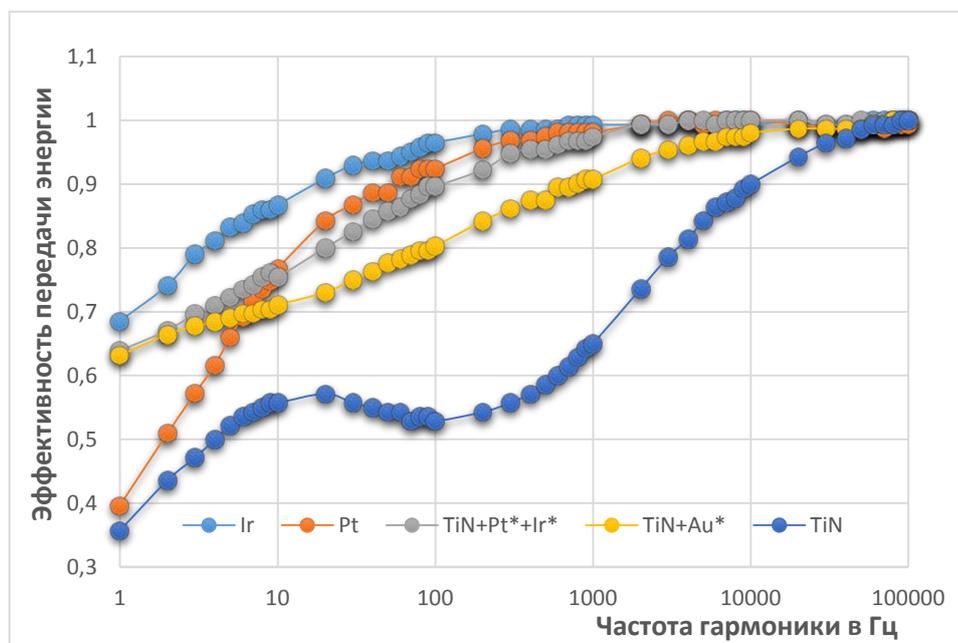


Рис. 3 – Эффективность передачи энергии гармонических сигналов в ДЭС на образцах с покрытиями TiN, Pt, Ir, легированных ионами благородных металлов

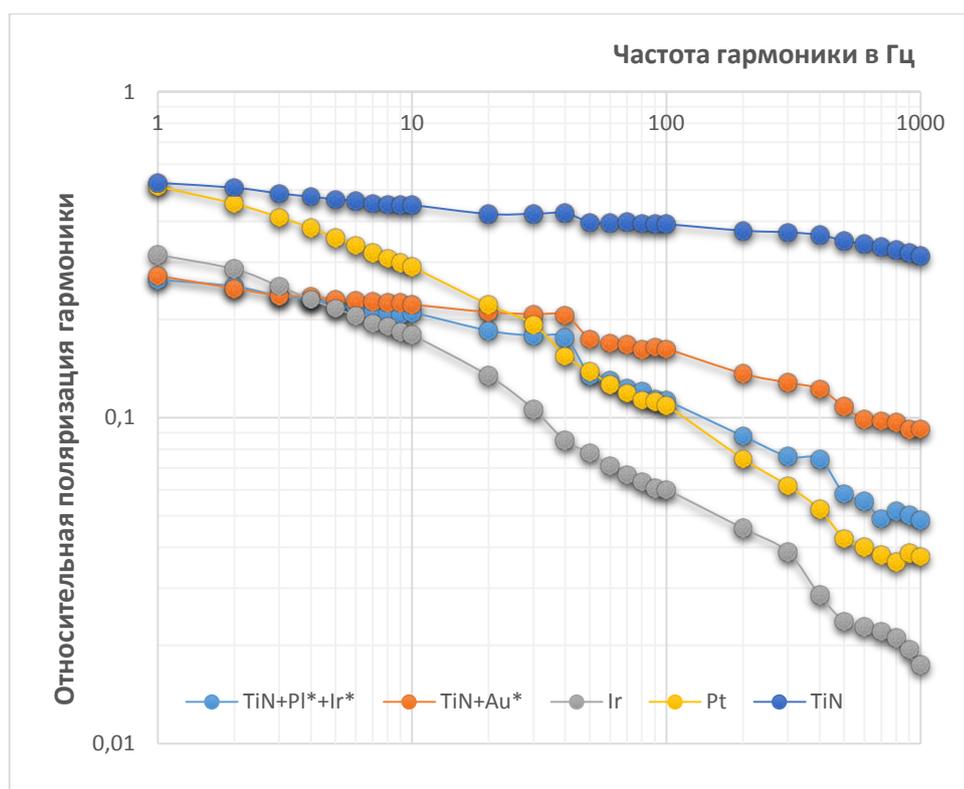


Рис. 4 – Остаточная поляризация гармонических сигналов в ДЭС на образцах с покрытиями TiN, Pt, Ir, легированных ионами благородных металлов

Из приведенных экспериментальных результатов видно, что легирование нитрида титана ионами благородных металлов приближает электрохимические свойства модифицированных покрытий к свойствам покрытий чистых благородных металлов. Этот результат указывает на способ и направление воздействия на электрофизические свойства тонкопленочных материалов покрытий эндокардиальных электродов.

**ФОРМИРОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В СПЛАВЕ Ti-6Al-4V ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ**  
**THE FORMATION OF ANTIBACTERIAL SURFACE LAYERS IN Ti-6Al-4V ALLOY BY COMBINED ION-PLASMA TREATMENT**

А.В. Басалай<sup>1</sup>, Н.Н. Черенда<sup>2</sup>, А.Ю. Изобелло<sup>1</sup>, А.П. Ласковнев<sup>1</sup>, В.В. Углов<sup>2</sup>,  
В.М. Асташинский<sup>3</sup>, А.М. Кузьмицкий<sup>3</sup>, Л.В. Баханович<sup>1</sup>  
A.V. Basalai<sup>1</sup>, N.N. Cherenda<sup>2</sup>, A.Yu. Isobello<sup>1</sup>, A.P. Laskovnev<sup>1</sup>, V.V. Uglov<sup>2</sup>,  
V.M. Astashynski<sup>3</sup>, A.M. Kuzmitski<sup>3</sup>, L.V. Bakhanovich<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича 10,  
220084, Минск, Беларусь*

<sup>2</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by;*

<sup>3</sup> *Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15,  
220072, Минск, Беларусь*

It has been established that the impact of the compression plasma flows on the Cu/Ti-6Al-4V or Ag/Ti-6Al-4V system leads to the formation of a surface titanium layer alloyed by aluminum, vanadium, and copper or silver with a uniform distribution of elements. The elemental composition of the formed surface alloy depends on the energy absorbed by the surface layer. Growth of the energy absorbed by the surface leads to the decrease of copper (from 20,2 to 5,7 wt.%) or silver concentration (from 20,0 to 6,9 wt.%). Synthesized surface layers have antibacterial activity.

Титан и его сплавы привлекают все большее внимание в области ортопедии и стоматологии из-за их прочностных свойств, коррозионной стойкости и биосовместимости [1]. Однако наиболее широко используемый титановый сплав Ti-6Al-4V имеет некоторые потенциальные проблемы: выделение токсичного ванадия (V) или алюминия (Al). Бактериальная инфекция является еще одной серьезной причиной выхода из строя титановых имплантатов [2]. Поэтому разработка титановых сплавов с бактерицидными свойствами является актуальной задачей.

Антимикробное действие металлов, таких как серебро, медь, цинк широко известно [3-5], в том числе в составе покрытий имплантатов. Ранее проведенные исследования показали, что воздействие компрессионными плазменными потоками (КПП) на систему покрытие-подложка позволяет легировать поверхностные слои материалов атомами покрытия, обеспечивая целенаправленное изменение химического состава, структуры и свойств поверхностного слоя глубиной до 40 мкм [6].

Таким образом, улучшение антибактериальных свойств может быть достигнуто путем дополнительного легирования титанового сплава Ti-6Al-4V атомами Ag и Cu,

которые обладают высокой антимикробной эффективностью. Кроме того медь и серебро имеют низкую стоимость по сравнению с другими антимикробными металлическими материалами (Au, Pd, Pt).

Целью данной работы являлось изучение антибактериальных свойств и элементного состава поверхностного слоя сплава Ti-6Al-4V, легированного атомами меди или серебра под действием КПП. Легирование осуществлялось предварительным осаждением покрытия Cu или Ag толщиной ~ 2 мкм на образцы сплава Ti-6Al-4V электронно-лучевым методом и последующим воздействием КПП. Обработка образцов КПП осуществлялась тремя импульсами при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предварительно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Расстояние между образцом и срезом катода электроразрядной системы варьировалось в диапазоне 8-14 см. Увеличение этого расстояния обуславливает уменьшение энергии, поглощаемой поверхностью образца при плазменном воздействии, в диапазоне 26-43 Дж/см<sup>2</sup>. Элементный состав образцов определялся методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа с помощью детектора Oxford Instruments, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Микробиологические исследования антибактериальной активности металлических образцов осуществлялись в соответствии с ISO 22196:2011 по отношению к штаммам Escherichia coli ATCC 8739 и Staphylococcus aureus ATCC 6538.

Воздействие КПП с плотностью энергии  $Q$  от 26 до 43 Дж/см<sup>2</sup> на титновый сплав с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Cu или Ag) ведет к плавлению материала покрытия и подложки, их жидкофазному перемешиванию и последующему сверхбыстрому охлаждению, т.е. происходит дополнительное легирование поверхностного слоя титанового сплава Ti-6Al-4V атомами Cu (или Ag) и N (как плазмообразующего газа). Исследование элементного состава поверхностного слоя толщиной ~ 1 мкм показало, что увеличение плотности энергии от 26 до 43 Дж/см<sup>2</sup> сопровождается снижением концентрации Cu от 20,2 до 5,7 вес. % или Ag от 20,0 до 6,9 вес. % (таблица 1). Концентрация азота в поверхностном слое снижается с увеличением плотности поглощенной энергии с 4,9 до 4,1 вес. % при легировании Cu и с 8,5 до 6,4 вес. % – Ag. Снижение концентрации дополнительных легирующих элементов при увеличении плотности поглощенной энергии может быть обусловлено увеличением толщины проплавленного слоя и перераспределением легирующего элемента, а также более интенсивной эрозией материала покрытия [7].

Таблица 1 – Концентрация элементов в поверхностном слое титанового сплава Ti-6Al-4V после воздействия КПП на систему Cu/Ti-6Al-4V и Ag/Ti-6Al-4V при различных режимах, вес. %

Исследуемая система	Плотность энергии $Q$ , Дж/см <sup>2</sup>	Концентрация элементов, вес. %,					
		Ti	Al	V	Ag	Cu	N
Ti-6Al-4V	-	89,9	6,1	4,0	-	-	-
Cu/Ti-6Al-4V	26	68,9	3,3	2,7	-	<b>20,2</b>	4,9
	30	70,0	3,2	2,5	-	<b>19,4</b>	4,9
	37	80,0	3,8	3,2	-	<b>9,4</b>	3,6
	43	82,8	4,1	3,3	-	<b>5,7</b>	4,1
Ag/Ti-6Al-4V	26	66,5	2,7	2,3	<b>20,0</b>	-	8,5
	30	69,1	3,7	3,1	<b>16,8</b>	-	7,3
	37	75,3	4,0	3,4	<b>10,3</b>	-	7,0
	43	79,1	4,1	3,5	<b>6,9</b>	-	6,4

Дополнительное легирование сплава Ti-6Al-4V позволяет сформировать поверхностный слой со сниженным содержанием токсичного V и Al, что обусловлено введением в переплавленный поверхностный слой в результате воздействия КПП дополнительных элементов покрытия (Cu или Ag) и плазмообразующего газа (N). Причем меньшей плотности энергии обработки КПП соответствуют меньшие значения концентрации V и Al. Переплавленный слой характеризуется равномерным распределением атомов Ti, Al и V уже при минимальной энергии воздействия КПП (рисунок 1 а), в отличие от распределения данных элементов на поверхности исходного образца (рисунок 1 б).

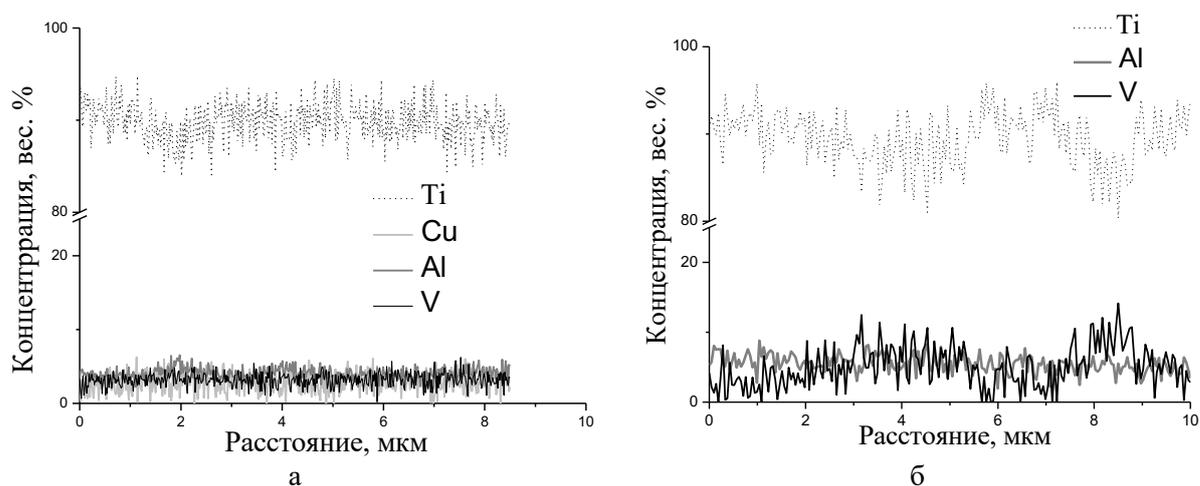


Рисунок 1 – Распределение элементов Ti, Al, V и Cu вдоль произвольных линий на поверхности образца системы Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП ( $Q=26$  Дж/см<sup>2</sup>) (а) и исходного образца (б)

Согласно проведенным исследованиям в соответствии с ISO 22196:2011 установлено, что синтезированные поверхностные слои на основе титана, меди или

серебра обладают антибактериальной активностью в отношении штаммов *E. coli* ATCC 8739 и *S. aureus* ATCC 6538 (таблица 2). При этом бактерицидное влияние атомов Ag и Cu на грамотрицательные бактерии *E. coli* более выражено, чем на грамположительные бактерии *S. aureus*. Более высокой антибактериальной активностью обладает поверхностный слой (Ag-Ti-Al-V), содержащий серебро.

Таблица 2 – Оценка антибактериальной активности системы Ag/Ti-6Al-4V после воздействия КПП ( $Q=26$  Дж/см<sup>2</sup>)

Тест-штамм	Результаты испытаний				
	Контрольный образец (сплав Ti-6Al-4V), lg КОЕ/мл		Опытный образец (Ag(Cu)/Ti-6Al-4V), lg КОЕ/мл	Антибактериальная активность $R=(U_t-U_0)-(A_t-U_0)$	Достоверность результатов исследований $(L_{max}-L_{min})/(L_{mean})\leq 0,2$
	0 часов ( $U_0$ )	24 часа ( $U_t$ )			
система Ag/Ti-6Al-4V после воздействия КПП					
<i>E. coli</i> ATCC 8739	4,4	4,3	2,1	2,1	0,1
<i>S. aureus</i> ATCC 6538	4,2	3,7	2,6	1,2	0,0
система Cu/Ti-6Al-4V после воздействия КПП					
<i>E. coli</i> ATCC 8739	4,4	4,3	2,3	1,9	0,1
<i>S. aureus</i> ATCC 6538	4,2	3,7	3,0	0,7	0,0

Таким образом, воздействие КПП на сплав Ti-6Al-4V с покрытием Cu или Ag позволяет синтезировать поверхностные слои, обладающие антибактериальной активностью, с равномерным распределением легирующих элементов сплава, уменьшенным содержанием токсичных элементов V и Al. Варьирование параметров обработки КПП дает возможность контролировать элементный состав поверхностного слоя сплава Ti-6Al-4V.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ (договор № T21Y-004).*

- [1] D. Banerjee, J.C. Williams. Acta Materialia. 61(3) (2013) 844.  
 [2] L.Ren, Z.Ma, M.Li, Y.Zhang, W.Liu, Z.Liao, K.Yang. Journal of Materials Science & Technology. 30(7) (2014) 699.  
 [3] S.Maharubin, Y.Hu, D.Sooriyarachchi, W.Cong, G.Z.Tan. Materials Science and Engineering. 105 (2019) 110.  
 [4] G.Li, Y.Wang, L.Qiao, R.Zhao, S.Zhang, R.Zhang, C.Chen, X.Li, Y.Zhao. Surface & Coatings Technology. 375 (2019) 74.  
 [5] Anqi Shi, Chenshun Zhu, Shan Fu, Renxian Wang, Gaowu Qin, Dafu Chen, Erlin Zhanga. Materials Science & Engineering C 109 (2020) 110548.  
 [6] В.В.Углов, Н.Н.Черенда, В.М.Анищик, В.М.Асташинский, Н.Т.Квасов, Модификация материалов компрессионными плазменными потоками, Минск: БГУ, 2013.  
 [7] N.N. Cherenda, A.P. Laskovnev, A.V. Basalai, V.V. Uglov, V.M. Astashynski, A.M. Kuzmitski. Inorganic Materials: Applied Research. 6 (2) (2015) 114.

**Диоксидные тонкие пленки, осажденные  
реактивным магнетронным распылением и их  
применение в биомедицине**

**Dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering and their  
application in biomedicine**

С.Ю. Карелин<sup>1</sup>, П.А. Юдинцев<sup>2</sup>, В.С. Филимонова<sup>2</sup>, Л.А. Краснобаева<sup>2</sup>,  
С.В. Гусакова<sup>2</sup>, Е.В. Лисичко<sup>1</sup>, Никитенков Н.Н.<sup>1</sup> Сыпченко В.С.<sup>1</sup>

S. Y. Karelin<sup>1</sup>, P.A. Ydintcev<sup>2</sup>, V.S. Filimonova<sup>2</sup>, L.A. Krasnobaeva<sup>2</sup>,  
S.V.Gusakova, E.V<sup>2</sup>, E.V. Lisichko<sup>1</sup>, N.N. Nikitenkov<sup>1</sup>, V. S.  
Sypchenko<sup>1</sup>.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет<sup>1</sup>, 634050 г.  
Томск, пр. Ленина 30, ТПУ. [Felista@tpu.ru](mailto:Felista@tpu.ru)<sup>1</sup>,  
Сибирский государственный медицинский университет<sup>2</sup>,  
634050, г.Томск, Московский тракт, 2.

In the paper, we investigate the structure, elemental and phase composition TiO<sub>2</sub> coatings that were deposited by reactive magnetron sputtering on a stainless steel surface. The film consists of two phases: a nanocrystalline and amorphous structure, the strength of the interfaces increases the resistance to deformation of the coating, and the absence of dislocations inside the crystallites increases their elasticity, photocatalyst.

**Введение**

В биомедицине применение пленок, изготовленных на основе диоксида титана вызывает повышенный интерес учёных в последние годы, и определяет биомедицинское направление как приоритетное. Среди полупроводниковых материалов диоксид титана как фотокатализатор (ФК) в процессах гетерогенного фотокатализа получил наибольшее распространение. Однако ФК активность проявляется не всеми материалами на основе TiO<sub>2</sub> и зависит от комплекса физико-химических свойств, которые определяются условиями получения TiO<sub>2</sub>.

**Методика эксперимента**

Комплексные оксинитридные покрытия наносились методом реактивного магнетронного напыления с использованием лабораторной установки с плоским магнетронным источником [1]. Источник питания магнетрона PS MS1 обеспечивает постоянное или модулированное питание магнетрона. Система напуска на основе трёх регуляторов расхода газа, создает необходимую газовую среду для процесса напыления.

Установка управляется программируемым контроллером. Подача плазмообразующего газа происходит непосредственно внутрь анодного блока – зону магнетронного разряда, позволяя эффективно проводить реактивное осаждения покрытий. Дисковая магнетронная распылительная система (MPC) выполнена в виде моноблока, представляющего собой корпус – анод с размещенным внутри него катодным узлом. Приложением к подложке отрицательного электрического смещения в магнетронном методе осаждения довольно просто осуществить ионное облучение пленок. К аноду подключена система импульсного отрицательного смещения, позволяющая принимать сгенерированные сигналы от источника питания магнетрона, обеспечивающая синхронный импульс разряда на катоде и импульс смещения на аноде. Энергия ионов, бомбардирующих растущую поверхность, определяется ее потенциалом относительно плазменного потенциала, а плотность ионного потока – плотностью прилегающей к подложке плазмы [1]. В настоящей работе впервые исследуется влияние ионной бомбардировки при магнетронном напылении на структуру оксинитридных пленок на подложках из нержавеющей стали (SS; 12X18H10T). В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода ( $O_2$ ). Для получения покрытий использовались следующие параметры напыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере -  $10^{-1}$  Па, мощность 1кВт, ток 3 А, напряжение отрицательного смещения  $U_{см}$  составляло -60 В и -100 В. Соотношение парциального давления газов  $O_2/Ar$ : а)  $p(O_2)/p(Ar) = 1/1$  для  $TiO_2$   $U_{см} = -60$  В, б)  $p(O_2)/p(Ar) = 1/1$  для  $TiO_2$  при  $U_{см} = -100$  В в)  $p(O_2)/p(Ar) = 3.5/0.05$  для  $TiO_2$  без смещения. Время осаждения составляло 60 минут для всех режимов.

Морфология покрытий исследовалась с помощью растровая электронной микроскопии на микроскопе Quanta 400 FEG, шероховатость с помощью механического профилометра Dektak 6M.

### **Результаты и обсуждение**

На рис. 1 приведен спектр рамановского смещения образца  $TiO_2$  ( $U_{см} = -100$  В). Спектр соответствует фазе анатаза, присутствуют пики, отвечающие дважды вырожденным модам колебаний оптических фононов:  $E_{g1}$  ( $144\text{ см}^{-1}$ ),  $E_{g2}$  ( $199\text{ см}^{-1}$ ) и  $E_{g3}$  ( $640\text{ см}^{-1}$ ). В спектре рамановского смещения  $\#0_3 TiO_2$  ( $U_{см} = -100$  В) доминирующей фазой является фаза анатаза:  $E_{g1}$  ( $143\text{ см}^{-1}$ ),  $E_{g2}$  ( $199\text{ см}^{-1}$ ) и  $E_{g3}$  ( $645\text{ см}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $513\text{ см}^{-1}$ ) и пики оптических фононов, соответствующие атомам железа. Известно, что оксид титана

существует в трех модификациях: брукит, анатаз, рутил. Однако до сих пор нет достоверных корреляций,

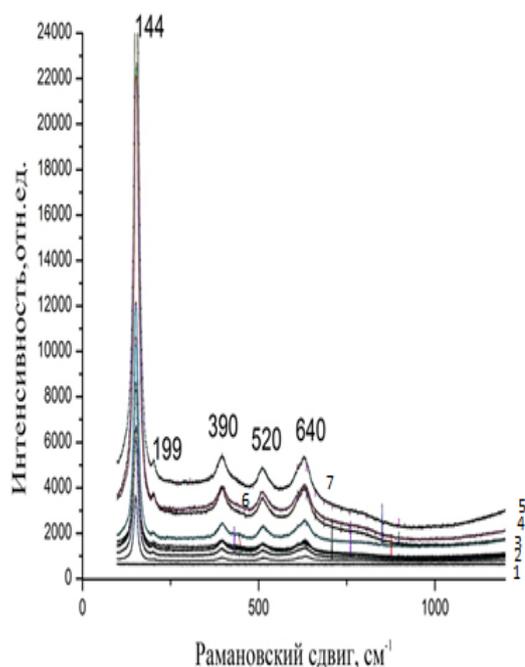


Рис.1. Спектр рамановского смещения  $\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{см}} = -100$  В) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (7).

связывающих фотоактивность с каким-либо свойством поверхности. Только из экспериментальных данных известно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы  $\text{TiO}_2$  с кристаллической структурой анатаз [1] и имеющие сдвиг края фундаментального поглощения позволяет применять данные пленки в качестве фотокаталитических покрытий. Установлено, что спектр комбинационного рассеяния для частиц полупроводниковых

материалов меняется при изменении их размеров в нанометровой области [1]. Эта зависимость всегда бывает разной и определяется фазовым составом, дисперсионным размером частиц, элементным составом. Согласно литературным данным [2] в спектре рамановского рассеяния анатаза присутствуют три пика дважды вырожденных колебаний оптических фононов, обозначаемых как:  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$ ,  $E_{g3}$  пики. Они располагаются при  $144$ ,  $199$  и  $640$   $\text{см}^{-1}$  и  $2 B_{1g}$  ( $390$  и  $520$   $\text{см}^{-1}$ ) соответствующие невырожденным модам колебаний оптических фононов. Наиболее интенсивным из них является пик  $144$   $\text{см}^{-1}$  ( $E_{g1}$ ), он же и более информативен (рисунок 1 и 2). Воспроизводимость измеряемого значения частоты пика  $E_{g1}$  в процессе измерений данной работы укладывалось в значение  $\pm 0.01$  нм. Как видно, из спектра комбинационного рассеяния для образца  $\text{TiO}_2$  (рисунок 1) со средним размером частиц  $8.2$  нм – частота колебания  $E_{g1}$  примерно в 10 раз менее интенсивна, чем для образцов  $\text{TiO}_2$  (рисунок 2). Линии рамановского рассеяния сильно уширены для образца  $\text{TiO}_2$  (рис. 1).

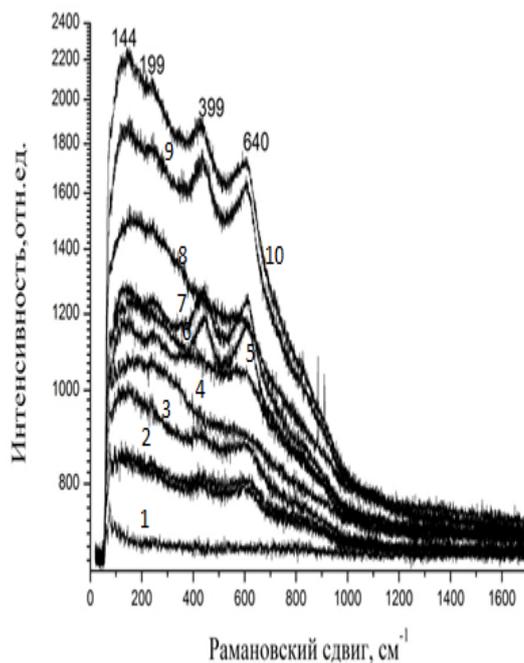


Рис. 2. Спектр рамановского смещения  $\text{TiO}_2$  ( $U_{\text{см}} = 0$  В) с указанием точек от дна кратера (1) до поверхности пленки (10).

## Выводы:

Пленки осажденные в режиме смещения  $U_{\text{см}} = -100$  В на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т обладают фазой анатаза и им характерны фотокаталитические свойства, что позволяет их использование в биомедицине.

## Литература:

1. T. Havai, T. Ohki, H. Honda et al. The use of biotin-avidin binding to facilitate biomodification of thermos responsive culture surfaces // *Computers & Chemical Engineering*. 7(2).(2003). 1011.
2. Е.С. Киселева, Н. Н. Никитенков. Исследование состава и структуры покрытий на основе диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления // *Письма о материалах / Российская академия наук (РАН), Институт проблем сверхпластичности металлов (ИПСПМ)* .7(2).(2017).117.
3. Е.А. Ремеева Влияние физико-химических свойств наноструктурированной поверхности 161 политетрафторэтилена на характер его взаимодействия с сывороточным альбумином и тромбоцитами человека / *Перспективные материалы*. [5]. (2007). 61.

# **Оксинитридные тонкие пленки, осажденные реактивным магнетронным распылением и их применение в биомедицине**

## **Oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering and their application in biomedicine**

С.Ю. Карелин<sup>1</sup>, П.А. Юдинцев<sup>2</sup>, В.С. Филимонова<sup>2</sup>, Л.А. Краснобаева<sup>2</sup>,  
С.В. Гусакова<sup>2</sup>, Е.В. Лисичко<sup>1</sup>, Никитенков Н.Н.<sup>1</sup> Сыпченко В.С.<sup>1</sup>

S. Y. Karelin<sup>1</sup>, P.A. Ydintcev<sup>2</sup>, V.S. Filimonova<sup>2</sup>, L.A. Krasnobaeva<sup>2</sup>,  
S.V.Gusakova, E.V<sup>2</sup>, E.V. Lisichko<sup>1</sup>, N.N. Nikitenkov<sup>1</sup>, V. S.  
Sypchenko<sup>1</sup>.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет<sup>1</sup>, 634050 г.  
Томск, пр. Ленина 30, ТПУ. [Felista@tpu.ru](mailto:Felista@tpu.ru)<sup>1</sup>,  
Сибирский государственный медицинский университет<sup>2</sup>,  
634050, г.Томск, Московский тракт, 2.

In the paper, we investigate the structure, elemental and phase composition Ti-O-N coatings that were deposited by reactive magnetron sputtering on a stainless steel surface. The film consists of two phases: a nanocrystalline and amorphous structure, the strength of the interfaces increases the resistance to deformation of the coating, and the absence of dislocations inside the crystallites increases their elasticity. At saturation in the plasma on the surface of the films formed oxy-hydrides.

### **Введение**

В последнее время имеется отчетливый интерес к созданию оксинитридных покрытий титана, так как соотношение кислород/азот в их составе приводит к появлению неожиданных и многообещающих свойств покрытий позволяющих их применять в области биомедицины. Целью настоящей работы является исследования структуры, элементного состава пленок оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления.

### **Методика эксперимента**

Комплексные оксинитридные покрытия наносились методом реактивного магнетронного напыления с использованием лабораторной установки с плоским магнетронным источником [1]. Источник питания магнетрона PS MS1 обеспечивает

постоянное или модулированное питание магнетрона. Система напуска на основе трёх регуляторов расхода газа, создает необходимую газовую среду для процесса напыления. Установка управляется программируемым контроллером. Подача плазмообразующего газа происходит непосредственно внутрь анодного блока – зону магнетронного разряда, позволяя эффективно проводить реактивное осаждения покрытий. Дисктовая магнетронная распылительная система (MPC) выполнена в виде моноблока, представляющего собой корпус – анод с размещенным внутри него катодным узлом. Приложением к подложке отрицательного электрического смещения в магнетронном методе осаждения довольно просто осуществить ионное облучение пленок. К аноду подключена система импульсного отрицательного смещения, позволяющая принимать сгенерированные сигналы от источника питания магнетрона, обеспечивающая синхронный импульс разряда на катоде и импульс смещения на аноде. Энергия ионов, бомбардирующих растущую поверхность, определяется ее потенциалом относительно плазменного потенциала, а плотность ионного потока – плотностью прилегающей к подложке плазмы [1]. В настоящей работе впервые исследуется влияние ионной бомбардировки при магнетронном напылении на структуру оксинитридных пленок на подложках из нержавеющей стали (SS; 12X18H10T). В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода ( $O_2$ ) и азота ( $N_2$ ). Для получения покрытий использовались следующие параметры напыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере -  $10^{-1}$  Па, мощность 1кВт, ток 3 А, напряжение отрицательного смещения  $U_{см}$  составляло -60 В и -100 В. Соотношение парциального давления газов  $N_2/O_2$ : а)  $p(N_2)/p(O_2) = 1/1$ , б)  $p(N_2)/p(O_2) = 2/1$ , в)  $p(N_2)/p(O_2) = 3/1$ . Время осаждения составляло 60 минут для всех режимов.

Морфология покрытий исследовалась с помощью растровая электронной микроскопии на микроскопе Quanta 400 FEG, шероховатость с помощью механического профилометра Dektak 6M.

### **Результаты и обсуждение**

Исследования морфологии покрытий методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что полученные покрытия является однородными, и не содержат видимых дефектов (рисунок 1). Соотношение парциального давления газов  $N_2/O_2$ : а)  $p(N_2)/p(O_2) = 1/1$ , б)  $p(N_2)/p(O_2) = 2/1$ , в)  $p(N_2)/p(O_2) = 3/1$  (рис.1).

Структура покрытия мелкозернистая, основными элементами структуры покрытия являются сферические фрагменты («зерна»), которые формируют структуру

покрытия. С увеличением азота в атмосфере до 70 процентов образуется плотная структура с малозерными столбцами.

Шероховатость поверхности подложки после полировки составила  $R_a = (32-40)$

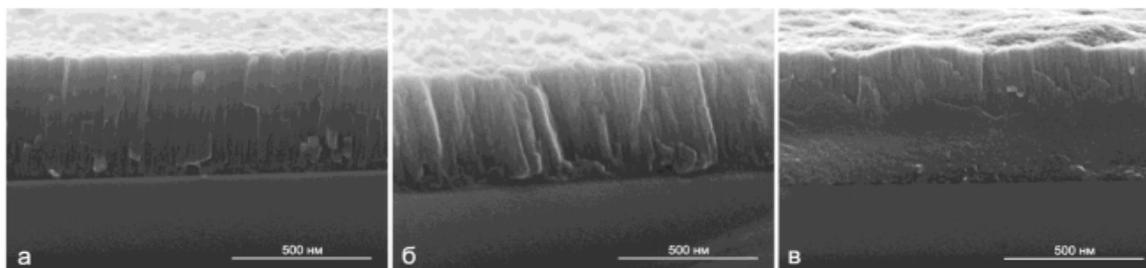


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения пленок, нанесенных в режиме  $U_{cm} = 0$  В при различном массовом соотношении расхода  $N_2/O_2$  в составе атмосферы: а)0; б) 1; в) 2.

нм. После полировки проводилось обезжиривание пластин и двухступенчатое промывание в ультразвуковой ванне с использованием спирта и дистиллированной воды. Как видно из рисунка 2, покрытия сформированные в режиме осаждения при

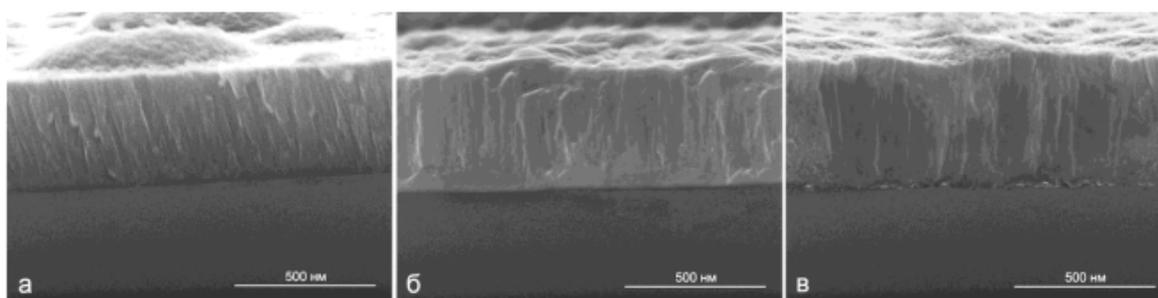


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения пленок, нанесенных в режиме  $U_{cm} = -100$  В при различном массовом соотношении расхода  $N_2/O_2$  в составе атмосферы: а)0; б) 1; в) 2.

отрицательном напряжении  $U_{cm} = -100$  В имеют нечеткую границу зерен, но при увеличении концентрации азота (рис. 2 в) поверхность становится более гладкой.

Морфология и шероховатость поверхности имплантата играют значительную роль при адсорбции молекул, белков и клеток на поверхность. Низкая шероховатость (высокий класс) улучшает свойства гемосовместимости покрытий, находящихся в контакте с плазмой крови. В зависимости от области применения и функционирования

имплантата требования к шероховатости поверхности могут отличаться. Клетка крови, находясь во впадине, образованной шероховатостью поверхности, имеет бóльшую площадь контакта с субстратом, чем на гладкой поверхности, поскольку задействовано большее число рецепторов, а, следовательно, клеточная адгезия усиливается. Шероховатость влияет также на процесс активной миграции клеток по поверхности [2]. С помощью метода АСМ был измерен параметр шероховатости  $R_a$ , результате увеличения содержания азота в реактивной атмосфере, среднеарифметический параметр шероховатости поверхности ( $R_a$ ) уменьшается, что приводит к формированию относительно гладкой поверхности. Снижение значений параметров шероховатости, полученные методом АСМ, подтверждаются профилометрическими измерениями вдоль базовой линии равной 6 мм. Среднеарифметический параметр  $R_a$  для поверхности стальной подложки составляет (35–40) нм, соответствующий 12а классу, который ниже класса шероховатости для поверхностей с плёнками (класс 12б,в). Значения параметра для подложки составил  $R_a = 250 \text{ нм}^2$ , для покрытия со смещением  $U_{см} = -100 \text{ В}$  ( $N_2/O_2 = 1/1$ ):  $R_a = 1.6 \pm 0.1 \text{ нм}^2$ , а для  $U_{см} = -100 \text{ В}$  ( $N_2/O_2 = 3/1$ ):  $R_a = 1.3 \pm 0.1 \text{ нм}^2$ .

#### **Выводы:**

Пленки осажденные в режиме смещения  $U_{см} = -100 \text{ В}$  на подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т приводит к повышению класса шероховатости с 12а (40 нм) до 12в (21 нм). Повышение класса шероховатости поверхности для сердечно-сосудистых имплантатов является благоприятным фактором, поскольку гладкая поверхность не представляет препятствий для кровотока и не задерживает форменные элементы, находящиеся в плазме крови (эритроциты, лейкоциты, тромбоциты), скопление которых может вызвать полное или частичное перекрытие просвета сосуда или артерии, что впоследствии приводит к эмболии.

#### **Литература:**

1. Е.С. Киселева, Н. Н. Никитенков. Исследование состава и структуры покрытий на основе диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления // Письма о материалах / Российская академия наук (РАН), Институт проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) .7(2).(2017).117.
2. Ремеева Е.А. Влияние физико-химических свойств наноструктурированной поверхности 161 политетрафторэтилена на характер его взаимодействия с сывороточным альбумином и тромбоцитами человека / Перспективные материалы. [5]. (2007). 61.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Alencar I.	1-109	Hadžijojić M.	1-115
Alves L.C.	1-192	Harutyunyan Z.R.	1-134
Andreeva V.D.	1-209		
Avasthi D.K.	2-30	Ibrayeva A.	1-244
Azarov A.	1-338	Ieshkin A.E.	1-44
		Isaenkova M.G.	2-117
Berencen Y.	1-284		
Bist Sh.	2-30	Karabeshkin K.V.	1-211
Bogdanova N.A.	2-196	Karaseov P.A.	1-211
Bolotin K.	2-58	Karmakar P.	2-7
Borisyuk P.V.	2-117	Khlebnikov S.A.	1-145
Boudinov H.	1-269	Kireev D.S.	1-44
		Kirilkin N.S.	1-244
Chernysh V.S.	1-19, 1-44	Klevtsov A.I.	1-211
Chizhov I.V.	2-46	Kluth P.	1-197
Ćosić M.	1-115, 2-26	Kochkova A.I.	1-338
		Komarov F.F.	2-46
Ding Z.J.	1-103	Konstantinov S.V.	2-46
Doronin F.A.	2-196	Korneeva E.A.	1-244
Dutt S.	1-197	Korsunsky A.M.	1-244
		Kovalchuk S.	2-58
Efimov N.E.	1-134, 1-181, 2-136	Krat S.A.	1-183
Esteves D. M.	1-192	Kurpaska L.	1-244
		Kuznetsov A.	1-338
Fedorenko E.D.	1-211	Lebedinskii Yu.Yu.	2-117
Feng P.	2-54	Lee In-Hwan	1-338
Forlano L.	1-184	Li Z.	1-103
		Liu X.	2-35
Gainullin I.K.	1-141	Lopaev D.V.	1-145
Gasparyan Y. M.	1-134, 1-181, 2-136	Lorenz K.	1-192
Gogina O.	2-58		
Gogova D.	1-189	Mankelevich Yu.A.	1-145
Gong J.M.	1-103	Marmitt G.G.	1-109
Grande P.L.	1-109	Medvedev N.	1-202, 2-20, 2-26
Grishaev M.V.	1-134, 1-181, 2-136	Melezhenko D.E.	1-145

Miakonkikh A.V.	1-338	Skuratov V.A.	1-244, 2-26
Mota-Santiago P.	1-197	Sohatsky A.S.	1-244
Mutali A.	1-244	Solovykh A.A.	1-144, 2-121
		Somov P.A.	1-244
Nazarov V.G.	2-196	Statnik E.S.	1-244
Nikitin I.A.	1-134, 1-181, 2-136	Stepanov A.L.	2-19
Nikolaev V.I.	1-211, 1-338	Struchkov A.I.	1-211
Notthoff C.	1-197	Sycheva A.A.	1-145, 2-121
O'Connell J.H.	2-26	Tan X.	1-134
		Tarasyuk G.M.	2-117
Palov A.P.	2-121	Tatarintsev A.A.	1-44
Pearton S.J.	1-338	Thompson M.W.	1-15
Pechnikov A.I.	1-211, 1-338	Titov A.I.	1-211
Pereira D.R.	1-192	Tőkési K.	1-103
Peres M.	1-192	Tolmachev A.I.	1-184
Petrov Yu.	2-58	Trautmann C.	1-197
Pisarev A.A.	2-117	Trombini H.	1-109
Polyakov A.Y.	1-338	Tsukanova A.Yu.	2-196
Proshina O.V.	2-121		
		Uglov V.V.	2-13
Rakhimov A.T.	2-121	van Vuuren J.	2-26
Rakhimova T.V.	2-121	Vasilev A.A.	1-336
Ratnesh P.	2-30	Vershinina T.N.	1-242
Ren X.	2-54	Volkov A.E.	1-200, 2-20, 2-26
Rudakova A.V.	2-196	Voronina E.N.	1-143, 2-121
Rymzhanov R.A.	2-26	Voronkov R.	1-200
Rytikov G.O.	2-196	Vos M.	1-107
		Vovchenko E.D.	2-138
Salimon A.I.	1-244	Vyvenko O.	2-58
Savel'ev M.A.	2-196		
Senatulin B.R.	1-44	Wang Q.	2-35
Shah S.	2-30	Wang X.	1-197
Shakhmin A.L.	1-211	Wang Y.	1-134
Shchemerov I.V.	1-338		
Sinelnikov D.N.	1-134, 1-181, 2-136	Wendler E.	1-240, 2-46
Skryleva E.A.	1-44		

Xiong Y.	2-35	Ашуров Х.Б.	1-76
Yakomov E.B.	1-338	Бабаев П.А.	1-157, 2-76
Zaripova M.M.	2-117	Бабенко П.Ю.	1-36, 1-63, 1-130, 1-137, 1-169, 1-173
Zeng R.G.	1-103	Бабушкин А.С.	2-72
Zhou X.H.	1-103	Базылев В.А.	2-239
Zlotski S.V.	2-13	Балакшин Ю.В.	2-42
Zotovitch A.I.	1-145	Басалай А.В.	2-243
Zuk J.	1-284	Баханович Л.В.	2-243
Абгарян В.К.	2-143	Бачурин В.И.	1-47, 1-226, 1-261, 2-171
Абдиев Х.Э.	1-245	Беграмбеков Л.Б.	1-235, 2-192
Абдуваитов А.А.	1-245, 1-248, 2-84	Бедельбекова К.А.	1-255
Абраева С.Т.	1-252	Белов А.И.	1-222, 1-295, 2-39
Агафонов А.В.	2-212	Белов М.М.	1-322
Агафонов Ю.А.	1-261	Белов Я.Д.	1-47
Алов Н.В.	2-147	Бержанский В.Н.	1-88, 2-108
Альжанова А. Е.	1-284	Бессмертный Д.Р.	1-54
Амиров И.И.	1-47, 2-104, 2-147, 2-175	Бибики Н.В.	2-228
Ананьев С.С.	2-203	Бобрович О.Г.	1-314
Андрианов В.А.	1-255	Бобырь Н.П.	2-65
Андрианова Н.Н.	1-40, 1-231	Бойко М.Е.	2-111
Андропова У.С.	2-150	Болтаев Х.Х.	1-248
Антонов В.А.	1-207, 1-310	Бондаренко Г.Г.	2-154
Антонов И.Н.	1-265	Боргардт Н.И.	1-80, 1-84
Арсланов К.А.	2-162	Борисов А.М.	1-40, 1-92, 1-231
Арутюнян З.Р.	2-140	Брюквина Л.И.	1-273, 2-158
Асташинский В.М.	2-125, 2-224, 2-228, 2-235, 2-243	Бунтов Е.А.	2-50, 2-162
Афанасьев В.П.	1-121, 1-125, 1-177	Бутенко П.Н.	2-111
Ахмедов Ш.М.	1-149	Бутрова Н.Н.	2-166
Ахметов Ф.О.	1-157	Быков В.А.	1-261
Ахунов Ш.Дж.	1-149	Ван Тин	1-284
Ашаев Л.В.	2-166	Васильев С.В.	1-226, 2-96, 2-104, 2-175
Аширов А.С.	1-153	Вахрушев Д.О.	1-277

Верещака А.А.	2-235	Евстифеев В.В.	1-50
Вирюс А.А.	2-212	Есипенко Д.В.	2-125
Вихрова О.В.	1-261, 1-265	Ефимов В.С.	2-140
Власукова Л.А.	1-240, 1-284	Ефимов Д.Д.	1-277
Волков А.Е.	1-157, 1-161, 2-76	Ефимов Н.Е.	1-177
Волков С.С.	1-258	Ефременко Д.С.	1-121
Володин В.А.	1-207	Ефремов Д.Г.	2-199
Воробьева Е.А.	1-231	Жанболатова Ғ.Қ.	2-132, 2-182
Воронков Р.А.	1-157, 1-161, 2-76	Жигулин Д.В.	2-175
		Жумаев Ж.М.	1-252
Гайдукасов Р.А.	2-68	Забродский В.В.	2-80
Галкина О.	1-76	Зайнутдинов Д.И.	1-161
Гаспарян Ю.М.	2-129, 2-140	Заричный А.А.	2-111
Глазунов Д.С.	2-158	Захаров А.М.	2-192
Горбунов С.А.	1-157, 1-161, 2-76	Зацепин А.Ф.	2-50
Горшенков М.В.	2-76	Здоровейшев А.В.	1-265, 1-269
Горячев А.В.	1-318	Здоровейшев Д.А.	1-265
Гребенщикова Е.А.	1-302	Здоровец М.В.	1-326
Григорьев С.Н.	2-235	Зимин С.П.	2-175
Гринчук П.С.	1-326	Зиненко В.И.	1-261
Гришаев М.В.	1-177	Зиновьев А.Н.	1-36, 1-63, 1-130, 1-137, 1-169, 1-173
Грунин А.В.	1-235	Злоцкий С.В.	1-322
Грушевский Е.А.	2-171	Зорина М.В.	1-72
Гурулев А.В.	1-277	Зыкова Е.Ю.	2-42
Гусакова С.В.	2-247, 2-251		
Гусев С.И.	1-32	Иванов Д.А.	1-288
Давыдовская К.С.	2-61	Иванов И.А.	1-322, 1-326
Данилов Ю.А.	1-261, 1-265, 1-269	Иванов Н.А.	1-273
Демченко Д.С.	2-143	Иванова А.И.	1-277
Довганюк С.С.	2-166	Игамов Б.Д.	2-178
Дорожко А.В.	1-314	Иешкин А.Е.	1-32, 1-54, 2-42
Драчев А.И.	2-220	Изобелло А.Ю.	2-243
Дроздов М.Н.	1-222, 1-265, 1-295	Изюмов М.О.	2-104, 2-147
Дудин Ю.А.	1-265	Исаханов З.А.	2-84

Кавыршин Д.И.	2-220	Костишин В.Г.	2-212
Калажоков З.Х.	2-212	Кочкин В.А.	2-216
Калажоков Х.Х.	2-212	Кошечев В.П.	1-165
Калентьева И.Л.	1-261	Краев С.А.	1-214
Калинина Г.В.	2-76	Краснобаева Л.А.	2-247, 2-251
Калинина Е.В.	2-80	Крат С.А.	2-129
Калиновский В.С.	1-302	Кристя В.И.	2-154
Калядин А.Е.	1-302	Крымов В.М.	2-111
Камардин А.И.	2-178	Крюков Р.Н.	2-39
Каньшин И.А.	1-586	Кудрин А.В.	1-222, 1-261
Карабешкин К.В.	1-302	Кудряшов А.Л.	1-88
Каравайников А.В.	1-88	Кузьмин Р.А.	2-61
Карасев К.П.	1-280	Кузьмицкий А.М.	2-125, 2-224, 2-228, 2-235, 2-243
Карасев П.А.	1-280	Кулешов А.К.	2-88
Карелин С.Ю.	2-247, 2-251	Куликаускас В.С.	1-318
Карташев И.А.	1-310	Кумар Н.	1-72
Касимов Б.Ш.	1-149	Куприянов А.Н.	1-47, 2-72
Ке Д.	1-322	Кутлиев У.О.	1-153
Кибалов Д.С.	1-26	Кутлимуротов Б.Р.	1-76
Киреев Д.С.	1-54	Кутлусурин И.Н.	1-32, 1-54
Кирюханцев-Корнеев Ф.В.	2-54		
Китаева Т.И.	1-258	Ласковнев А.П.	2-243
Климаков В.В.	2-216	Лебедев А.А.	2-61
Коваль Н.Н.	1-240	Лебедев М.Е.	1-224
Кожаметов Е.А.	2-184	Левашов Е.А.	2-54
Козловский А.Л.	1-326	Левинштейн М.Е.	2-61
Козловский В.В.	2-61	Леонова Н.В.	2-158
Колесников Н.Н.	2-175	Лесников В.П.	1-265
Колесникова Е.А.	2-88	Липко С.В.	2-158
Комаров Ф.Ф.	1-240, 1-284	Лисичко Е.В.	2-247, 2-251
Конаков А.А.	1-214, 1-222	Лобанова Л.Г.	1-121, 1-125, 1-177
Корнева О.С.	1-277	Лобзов К.Н.	1-47, 1-226
Коробейщиков Н.Г.	1-292	Лобов М.С.	1-58
Королев Д.С.	1-214, 1-222, 1-295, 2-39	Лопаев Д.В.	2-147
Королик О.В.	2-175	Лубенченко А.В.	1-288
Косимов И.О.	2-84	Лубенченко О.И.	1-288
Костина Н.В.	1-50	Лукьянцев Д.С.	1-288

Ляшенко Л.С.	2-175	Наумов В.В.	2-104
Ляшко С.Д.	2-108	Небогин С.А.	1-273
		Никитенков Н.Н.	2-247, 2-251
Мажаров П.А.	1-32	Никитин А.А.	2-65
Мазалецкий Л.А.	1-226, 2-68, 2-104, 2-175	Никитин И.А.	1-177
Максимов С.Е.	1-76, 2-178	Никитина И.П.	2-80
Мамедов И.М.	1-58	Никифорова Н.Н.	1-76
Мамедов Н.В.	1-58	Николаев В.И.	2-111
Маркова Е.А.	1-298, 2-94	Николаев И.В.	1-292
Мартыненко Ю.В.	2-239	Николин С.В.	1-258
Матицев А.И.	2-162	Никольская А.А.	1-214, 1-222, 1-295, 2-41
Матыс В.Г.	1-314	Никонов С.Ю.	2-92
Матюнина К.С.	2-39	Новиков Д.А.	1-298, 1-302, 2-92
Медведев Н.А.	1-157, 1-161	Новиков Л.С.	1-344, 2-150
Мелесов Н.С.	1-306		
Мельников А.В.	2-143	Обрезков О.И.	2-239
Микушкин В.М.	1-298, 1-304, 2-92	Овчинников М.А.	1-40, 1-92, 1-231
Мильчанин О.В.	1-240, 1-284	Огородникова О.В.	2-65
Миниязов А.Ж.	2-182, 2-207	Оксенгендлер Б.Л.	1-76
Михайленко М.С.	1-72, 1-96	Окулич В.И.	1-218
Михайлов А.Н.	1-214, 1-222, 1-295, 2-39	Окулич Е.В.	1-218
Михайлов В.С.	1-36, 1-63, 1-130, 1-137, 1-169, 1-173	Орликовская Н.Г.	2-42
Мишин В.Ю.	2-216	Остойич Н.	2-140
Моисеев А.Д.	1-214	Отабоев М.У.	1-153
Морозов О.В.	2-188	Охалкин А.И.	1-214
Моховиков М.А.	1-240		
Мулюков Р.Р.	1-92	Павлов Д.А.	1-214, 2-39
Мурель А.В.	1-269	Пальянов Ю.Н.	1-310
Мусабилов И.И.	1-92	Паперный В.Л.	1-273
Мусин А.И.	1-68	Папорков В.А.	2-96
Мухаметзянов Ш.Р.	2-199	Парафин А.Е.	1-261, 1-265
Мяконьких А.В.		Пархоменко И.Н.	1-240, 1-284
Мяконьких А.В.	1-207, 2-68	Паршин Е.О.	1-306
		Пейсахович О.Д.	2-143
Нагель М.Ю.	2-239	Пестов А.Е.	1-72, 1-96
		Петух А.Б.	2-235
		Подлесный С.Н.	1-310

Подорожний О.В.	1-80	Симакин С.Г.	1-261
Полисадов С.С.	2-100	Симонов А.А.	2-178
Поплавский В.В.	1-314	Синельников Д.Н.	1-177
Попов А.А.	2-68	Сироткин Н.А.	2-212
Попов В.П.	1-207, 1-310	Скаков М.К.	2-132, 2-182, 2-207
Потанин А.Ю.	2-54	Скуратов В.А.	1-207
Привезенцев В.В.	1-318	Слепцов В.В.	1-231
Пришвицын А.С.	2-129	Смирнов В.К.	1-26
Проказников А.В.	2-96	Смирнова М.А.	1-226
Пунтаков Н.А.	1-235, 2-192	Соболев Н.А.	1-302
Пустоваров В.А.	2-50	Соколов И.А.	2-182, 2-207
Пуха В.Е.	1-280	Сорокин И.А.	2-140
Пухов Д.Э.	1-226	Сорокин М.В.	1-161
Пушкарев А.И.	2-102	Спицын А.В.	2-203
Раджабов А.Ш.	1-149	Степанов Н.О.	2-203
Рахимова Т.В.	2-147	Степович М.А.	2-212
Ревин А.А.	1-222	Стрелецкий О.А.	1-54
Рогожкин С.В.	2-65	Стрижкин Д.А.	1-280
Розиков Г.А.	1-248	Сулова И.Б.	2-92
Руденко К.В.	1-207	Сушков А.А.	1-214, 2-39
Румянцев А.В.	1-80, 1-84	Сыпченко В.С.	2-247, 2-251
Русальский Д.П.	2-88	Сыров А.А.	2-108
Рымжанов Р.А.	1-157, 1-161, 2-76	Сытченко А.Д.	2-54
Рыскулов А.Е.	1-322	Татаринцев А.А.	2-42
Савенко О.В.	2-96, 2-175	Ташмухамедова Д.А.	1-245, 1-252
Савинский Н.Г.	2-171	Ташмухамедова Д.А.	
Савченко Е.С.	2-212	Тересов А.Д.	1-240
Саерова К.В.	2-199	Тетельбаум Д.И.	1-214, 1-218, 1-222, 1-295, 2-39
Салашенко Н.Н.	1-72, 1-96	Тетеруков Е.В.	2-88
Самоделова М.В.	1-54	Тиванов М.С.	2-175
Самойлов В.Н.	1-68	Тимиряев Р.Р.	1-92
Селюков Р.В.	2-96, 2-104	Титов А.И.	1-280
Сергеев А.П.	1-318	Тихоненко Ф.В.	1-207
Сергеев Н.С.	2-140	Толстогузов А.Б.	1-32
Серебряков А.Е.	2-216	Томилин С.В.	1-88, 2-108
Серенко О.А.	2-150	Томилина О.А.	1-88
		Трушин В.Н.	1-295

Трушин О.С.	2-68	Чектыбаев Б.Ж.	2-207
Туленбергенов Т.Р.	2-182, 2-207	Чекушева С.С.	1-222
		Черенда Н.Н.	2-228, 2-235, 2-243
Уваров Д.В.	1-330	Черкез Д.И.	2-203
Углов В.В.	1-322, 1-326, 2-88, 2-125, 2-224, 2-235, 2-243	Черник В.Н.	2-150
		Черный Д.П.	2-166
Умеренкова А.С.	2-140	Чернышев А.А.	1-277
Умирзаков Б.Е.	1-245, 2-84	Чернышев А.К.	1-72, 1-96
Уроков А.Н.	1-245	Чикиряка А.В.	2-111
Усманов Д.Т.	1-149	Чиркин М.В.	2-216
Устинов С.В.	2-216	Чурилов А.Б.	1-226
		Чхало Н.И.	1-72, 1-96
Фаттахов И.С.	2-68	Шавелкина М.Б.	2-220
Федин П.А.	2-65	Шаранов П.Ю.	2-147
Филимонова В.С.	2-247, 2-251	Шарков М.Д.	2-111
Фирсов А.А.	1-318	Шемухин А.А.	2-42
Фишер М.Р.	2-154	Шергин А.П.	1-36, 1-63, 1-169, 1-173
Халматов А.С.	2-84	Шиманский В.И.	2-125, 2-224
Хасаншин Р.Х.	1-330, 1-344	Шипко М.Н.	2-212
Хисамов Р.Х.	1-40, 1-92	Штанов Ю.Н.	1-165
Хлюстова А.В.	2-212	Шульга В.И.	1-125
Холод В.М.	1-326		
Худайкулов Ф.Я.	1-248	Юдинцев П.А.	2-247, 2-251
Худойбердиев И.Ф.	1-252	Юнин П.А.	1-261, 1-295, 2-39
Хужаниязов Ж.Б.	1-252		
Хужаниязова А.У.	1-252	Юсупжанова М.Б.	1-245
Цырков Р.А.	1-231	Яковлева А.А.	1-261
		Яренков Н.Р.	1-54

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Секция № 4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах</i> .....	5
<b>Karmakar Prasanta.</b> Large area isolated nano dot and wire formation by broad ion beam implantation.....	7
<b>V.V.Uglov, S.V.Zlotski.</b> Surface erosion of multilayer nanostructured ZrN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> films irradiated with helium ions.....	13
<b>A.L.Stepanov.</b> Formation of nanoporous germanium layer by low-energy implantation with transition metal ions.....	19
<b>N. Medvedev, A.E. Volkov.</b> Fast lattice heating in swift heavy ion tracks by nonthermal acceleration of atoms.....	20
<b>R.A. Rymzhanov, J.H. O'Connell, N. Medvedev, M. Ćosić, V.A. Skuratov, A. Janse van Vuuren, A.E. Volkov.</b> Modification of surfaces and interfaces with swift heavy ions.....	26
<b>Ratnesh K Pandey, Shristi Bist, Sejal Shah, D K Avasthi.</b> Radiation damage and erosion study in Tungsten Carbide thin films due to low and high energy ion irradiation.....	30
<b>Y. Xiong, Q. Wang and X. Liu.</b> Focused ion beams in thermal science and engineering.....	35
<b>Д.С.Королев, Р.Н.Крюков, К.С.Матюнина, А.А.Никольская, А.Н.Михайлов, А.И. Белов, П.А. Юнин, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И.Тетельбаум.</b> Закономерности ионно-лучевого синтеза нановключений Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в диэлектрических матрицах.....	39
<b>Е.Ю.Зыкова, А.Е.Иешкин, Н.Г.Орликовская, А.А.Татаринцев, Ю.В.Балакшин, А.А. Шемухин.</b> Влияние протонного облучения на катодолюминесценцию плёнок нитрида галлия.....	42
<b>S.V. Konstantinoy, E. Wendler, F.F. Komarov, I.V. Chizhov.</b> Radiation tolerance and blistering effect of nanostructured CrAlN coatings under high-fluence Ar <sup>+</sup> ion irradiation.....	46
<b>А.Ф.Зацепин, Е.А.Бунтов, В.А.Пустоваров.</b> Фотолюминесценция наночастиц в Zn-, Mn-имплантированных слоях SiO <sub>2</sub> : экситонные и дефектные пути возбуждения.....	50
<b>Ф.В.Кирюханцев-Корнеев, А.Д.Сытченко, P.Feng, X.Rep, А.Ю. Потанин, Е.А. Левашов.</b> Структура и свойства покрытий (Hf, Zr)-Mo-Si-B, полученных при магнетронном распылении гетерофазных мишеней в режиме HIPIMS.....	54
<b>Yu.Petrov, O.Vyvenko, O.Gogina, K.Bolotin, S.Kovalchuk.</b> Люминесценция гексагонального нитрида бора, облученного ионами гелия, усиленная электронным облучением.....	58
<b>А.А. Лебедев, В.В. Козловский, М.Е. Левинштейн, К.С. Давыдовская, Р.А. Кузьмин.</b> Зависимость радиационной стойкости карбида кремния от температуры облучения.....	61

<b><u>А.А.Никитин</u>, С.В.Рогожкин, Н.П. Бобырь, П.А.Федин, О.В. Огородникова.</b> Моделирование радиационных повреждений в сплавах вольфрама с использованием ионного облучения.....	65
<b><u>О.С.Трушин</u>, И.С.Фаттахов, А.А.Попов, Л.А. Мазалецкий, Р.А. Гайдукасов, А.В. Мяконьких.</b> Получение хиральной метаповерхности методом наклонного напыления.....	68
<b><u>А.С. Бабушкин</u>, А.Н. Куприянов.</b> Исследование методом молекулярной динамики обратимой релаксации сжимающих механических напряжений в поликристаллических пленках металлов после остановки их осаждения....	72
<b><u>С.А.Горбунов</u>, П.А.Бабаев, А.Е.Волков, Р.А.Воронков, М.В.Горшенков, Г.В. Калинина, Р.А. Рымжанов.</b> Вариация поперечных сечений нанопор при травлении оливина, облученного быстрыми тяжелыми ионами вдоль различных кристаллографических направлений...	76
<b>Е.В. Калинина, И.П. Никитина, В.В. Забродский.</b> Цикличность эффекта геттерирования при облучении $4H-SiC$ протонами.....	80
<b><u>И.О. Косимов</u>, Б.Е. Умирзаков, А.А. Абдувайитов, З.А. Исаханов, А.С.Халматов.</b> Рентгено-дифрактометрический анализ оксид титана и его основные свойства.....	84
<b>А.К. Кулешов, В.В. Углов, Д.П. Русальский, Е.А. Колесникова, Е.В.Тетеруков.</b> Влияние облучения ионами криптона на электрические и гальваноманнитные свойства гетероэпитаксиальных пленок антимионида индия на подложках арсенида галлия.....	88
<b>В.М.Микушкин, <u>Е.А.Маркова</u>, Д.А.Новиков, С.Ю.Никонов, И.Б.Суслова.</b> Особенности омического контакта с ионно-индуцированным нанослоем $p-GaAs$ . ....	92
<b><u>А.В.Проказников</u>, В.А.Папорков, Р.В.Селюков, С.В.Васильев, О.В.Савенко.</b> Структура и магнитные свойства многослойных наносистем на основе тонких пленок кобальта и металлов группы хрома, нанесенных магнетронным способом.....	96
<b><u>А.И.Пушкарев</u>, С.С.Полисадов.</b> Сравнительный анализ отжига радиационных дефектов в малой и большой металлической мишени.....	100
<b><u>Р.В.Селюков</u>, В.В. Наумов, М.О. Изюмов, И.И. Амиров, С.В.Васильев, Л.А. Мазалецкий.</b> Структура и электросопротивление пленок Pt, подвергнутых бомбардировке ионами с энергией ниже порога распыления.	104
<b><u>С.В. Томили</u>н, А.А. Сыров, С.Д. Ляшко, В.Н. Бержанский.</b> Влияние ионной обработки на свойства плёнок редкоземельных феррит-гранатов...	108
<b><u>М.Д. Шарков</u>, М.Е. Бойко, П.Н. Бутенко, А.А. Заричный, А.В. Чикиряка, В.М. Крымов, В.И. Николаев.</b> Воздействие травления ионосодержащими реактивами на фрагменты синтезированных пластин бета-оксида галлия.....	111
<b><i>Секция № 5. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология</i></b> .....	115
<b><u>А.А.Pisarev</u>, G.M.Tarasyuk, P.V.Borisyuk, M.G.Isaenkova, Yu.Yu.Lebedinskii, M.M.Zaripova.</b> Aluminium oxidation in plasma of abnormal glow discharge.....	117

<b><u>A.A. Sycheva, A.A. Solovykh, E.N. Voronina, O.V. Proshina, T.V. Rakhimova, A.P. Palov, A.T. Rakhimov.</u></b> Mechanisms of methyl group elimination from low-K surface with low-energy Ar/He atoms and ions.....	121
<b>В.И. Шиманский, Д.В. Есипенко, В.В. Углов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий.</b> Плазменное модифицирование поверхности титана для повышения его термической стабильности в условиях высокотемпературного окисления.....	125
<b><u>С.А. Крат, А.С. Пришвицын, Ю.М. Гаспарян.</u></b> Одновременное осаждение нескольких изотопов водорода с металлами.....	129
<b><u>М.К. Скаков, Ф.Қ.Жанболатова.</u></b> Изменение структурно-фазовых состояний поверхности вольфрама в результате пучково-плазменной карбидизации.....	132
<b><u>M.V.Grishaev, N.E.Efimov, D.N. Sinelnikov, I.A. Nikitin, Y.M. Gasparyan, E.D. Vovchenko.</u></b> Time-of-flight analysis of ions from laser-induced plasma....	136
<b><u>А.С. Умеренкова, Ю.М. Гаспарян, З.Р. Арутюнян, В.С. Ефимов, Н.С.Сергеев, И.А. Сорокин, Н. Остойич.</u></b> Замещение изотопов гелия в вольфраме при последовательном ионном облучении.....	140
<b>В.К.Абгарян, Д.С.Демченко, <u>А.В.Мельников</u>, О.Д.Пейсахович.</b> Высокочастотный ионный двигатель с магнитной защитой стенок разрядной камеры.....	143
<b><u>И.И. Амиров, М.О. Изюмов, Н.В. Алов, П.Ю. Шаранов, Д.В. Лопаев, Т.В. Рахимова.</u></b> Влияние ионной бомбардировки на скорость травления и состав поверхности пленки рутения в кислородсодержащей плазме.....	147
<b><u>У.С. Андропова, О.А. Серенко, В.Н. Черник, Л.С. Новиков.</u></b> Исследование степени эффективности защиты от атомарного кислорода металлоалкоксисилоксановых наполнителей разной структуры.....	150
<b>Г.Г.Бондаренко, <u>В.И.Кристя</u>, М.Р.Фишер.</b> Моделирование влияния неравномерности толщины диэлектрической пленки вдоль поверхности катода на его эмиссионные свойства в тлеющем газовом разряде.....	154
<b><u>Л.И.Брюквина, Н.В.Леонова, Д.С.Глазунов, С.В.Липко.</u></b> Структурные нанодфекты кристалла фторида лития, за счет влияния приповерхностной электронной плазмы, созданной высокоинтенсивными фемтосекундными лазерными импульсами.....	158
<b><u>Бунтов Е.А., Арсланов К.А., Матицев А.И.</u></b> Механизмы ионно-стимулированного роста цепочечного углерода, по данным молекулярной динамики.....	162
<b>Н.Н. Бутрова, Л.В. Ашаев, Д.П. Черный, С.С. Довганюк.</b> Исследование поверхностных слоев, образуемых на вольфраме при плазменном напылении атомов алюминия, хрома и иттрия.....	166
<b><u>Е.А.Грушевский, Н.Г.Савинский, В.И. Бачурин.</u></b> Процесс селективного легирования графенной структуры методом электролитно-плазменной катодной электрохимической эксфолиации графита.....	171
<b>С.П.Зимин, <u>И.И.Амиров</u>, М.С.Тиванов, Н.Н.Колесников, О.В.Королик, Л.С.Ляшенко, Д.В.Жигулин, Л.А.Мазалецкий, С.В.Васильев, О.В.Савенко.</b> Влияние ионно-плазменной обработки на морфологию поверхности и структурные свойства кристаллов GaTe.....	175

<b><u>С.Е.Максимов</u>, А.И.Камардин, А.А.Симонов, Б.Д.Игамов.</b> Магнетронное осаждение металлических покрытий с использованием аргона, ксенона и криптона.....	178
<b><u>А.Ж.Миниязов</u>, М.К.Скаков, И.А.Соколов, Т.Р.Туленберген, Е.А. Кожаметов, Г.К. Жанболатова.</b> Взаимодействие плазмы с карбидным поверхностным слоем вольфрама.....	182
<b>О.В. Морозов.</b> Динамика осаждения и удаления фторуглеродной пленки в циклическом процессе плазмохимического травления кремния.....	188
<b>Н.А. Пунтаков, Л.Б.Беграмбеков, А.М. Захаров.</b> Особенности развития пористого слоя и распыления графита при высокотемпературном интенсивном облучении ионами гелия и дейтерия.....	192
<b><u>A.V. Rudakova</u>, F.A. Doronin, G.O. Rytikov, M.A. Savel'ev, N.A. Bogdanova, A.Yu. Tsukanova, V.G. Nazarov.</b> The effect of plasma treatment on the composition, structure and properties of filaments used in extrusion additive manufacturing.....	196
<b><u>К.В. Саерова</u>, Ш.Р. Мухаметзянов, Д.Г. Ефремов.</b> Изменение прочностных характеристик древесных образцов, прошедших термическую и плазменную обработку, к клеевому соединению.....	199
<b><u>Н.О.Степанов</u>, Д.И.Черкез, С.С.Ананьев, А.В. Спицын.</b> Установка для изучения взаимодействия плазмы с материалами на основе ВЧ-источника геликонного типа: первые результаты.....	203
<b><u>Т.Р.Туленберген</u>, М.К. Скаков, Б.Ж. Чектыбаев, А.Ж. Миниязов, И.А.Соколов.</b> Разработка электромагнитной—системы развертки первичного электронного пучка на плазменно-пучковой установке.....	207
<b>А.В. Хлюстова, М.Н. Шипко, <u>М.А. Степович</u>, А.В. Агафонов, З.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Н.А. Сироткин, А.А. Вирюс, В.Г. Костишин, Е.С. Савченко.</b> Фазовый состав и магнитные свойства наноразмерных частиц оксидов железа, полученных в импульсном электрическом разряде подводной плазмы.....	212
<b><u>М.В.Чиркин</u>, С.В.Устинов, В.Ю.Мишин, В.В.Климаков, А.Е.Серебряков, В.А. Кочкин.</b> Границы устойчивости разряда в гелий-неоновом лазере в системах инерциальной навигации.....	216
<b><u>М.Б. Шавелкина</u>, Д.И. Кавыршин, А.И. Драчев.</b> Особенности синтеза в эрозионных струях плазмотрона постоянного тока.....	220
<b>В.И. Шиманский, В.В. Углов, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий.</b> Синтез трехкомпонентного сплава WZrCu на поверхности образцов вольфрама при импульсном плазменном воздействии.....	224
<b><u>Н.Н.Черенда</u>, Н.В. Бибик, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий.</b> Структурно-фазовые изменения в системе «Ст/силумин», подвергнутой плазменному и термическому воздействию.....	228
<b><i>Секция № 6. Ионное облучение в биологии и медицине.....</i></b>	233
<b><u>Н.Н. Черенда</u>, А.Б.Петух, В.В.Углов, В.М.Асташинский, А.М.Кузьмицкий, С.Н. Григорьев, А.А. Верещака.</b> Изменение морфологии поверхности сплава Ti-6Al-4V при воздействии компрессионных плазменных потоков.....	235

<b>О.И.Обрезков, В.А.Базылев, Ю.В.Мартыненко, М.Ю.Нагель.</b> Применение плазменных и ионнолучевых технологий для производства покрытий на электроды кардиостимуляторов.....	239
<b><u>А.В.Басалай, Н.Н.Черенда, А.Ю.Изобелло, А.П.Ласковнев, В.В.Углов, В.М.Асташинский, А.М. Кузьмицкий, Л.В. Баханович.</u></b> Формирование антибактериальных поверхностных слоев в сплаве Ti-6Al-4V при комбинированном воздействии ионно-плазменных потоков.....	243
<b><u>С.Ю. Карелин, П.А. Юдинцев, В.С. Филимонова, Л.А. Краснобаева, С.В.Гусакова, Е.В. Лисичко, Н.Н.Никитенков, В.С.Сыпченко.</u></b> Диоксидные тонкие пленки, осажденные реактивным магнетронным распылением и их применение в биомедицине.....	247
<b><u>С.Ю. Карелин, П.А. Юдинцев, В.С. Филимонова, Л.А. Краснобаева, С.В.Гусакова, Е.В.Лисичко, Н.Н.Никитенков, В.С.Сыпченко.</u></b> Оксинитридные тонкие пленки, осажденные реактивным магнетронным распылением и их применение в биомедицине.....	251