XXVII Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2025»

XXVII International Conference
Ion-Surface Interactions «ISI-2025»

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В.Ф. УТКИНА
ЯРОСЛАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. П.Г. ДЕМИДОВА
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПЕТРА ВЕЛИКОГО

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2025

Труды
XXVII Международной конференции

25 – 29 августа 2025 г.

Рязань, Россия

Редакторы:

Л.С. Устинова, А.Ю. Гришачева, Н.В. Макарова
Рязанский государственный Радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина

Том 2

Ministry of Science and Higher Education of the RF
Russian Academy of Sciences
Ryazan State Radio Engineering University
P.G. Demidov Yaroslavl State University
National Research Nuclear University «MEPhI»
M.V. Lomonosov Moscow State University
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Ion-Surface Interactions

ISI–2025

Proceedings
of the XXVII International Conference

August 25–29, 2025

Ryazan, Russia

Editors:

L.S. Ustinova, A.Yu. Grishacheva, N.V. Makarova,
Ryazan State Radio Engineering University

Volume 2

Секция № 4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах

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

ИМПЕДАНС-СПЕКТРОСКОПИЯ SOI СТРУКТУР С НАНОСЛОЕМ HZA BOX И CO^+ ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ВЫСОКООМНОЙ ОБЛАСТЬЮ В ПОДЛОЖКЕ SI

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF SOI STRUCTURES WITH AN HZA BOX NANOLAYER AND A CO^+ IMPLANTED HIGH-RESISTANCE REGION IN A SI SUBSTRATE

В.П. Попов[1], В.Е. Жилицкий[1], В.А. Антонов1, Ф.В. Тихоненко[1]

V.P. Popov[1], V.E. Zhilitskiy[1], F.V. Tikhonenko[1], V.A. Antonov[1]

[1]Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

г. Новосибирск, 630090, Проспект академика Лаврентьева 13,

Российская Федерация popov@isp.nsc.ru

The properties of ultrathin silicon-on-insulator (UT SOI) structures on low-resistance silicon substrates for microwave and radiophotonic integrated circuits (MW & PIC) have been studied by radio frequency impedance spectroscopy. UT SOI structures consisted of few nanometer thin Si and buried SiO2 BOX or (HfO2+ZrO2):Al2O3 5:1 (HZA BOX) layers and micrometer thick TR-HR high-resistance (HR) layers with traps (TR) created by implantation of molecular CO+ ions into low-resistance Si substrates. The results of measurements on SOI MOS structures in the range of 0.001-10 MHz showed that the formation of a TR-HP layer under the MW element region using low resistance Si substrates reduces the throughput capacity of Cp and increases the effective resistance peff substrate by orders of magnitude due to the spatial charge region (SCR) in the silicon substrate.

Несмотря на конструктивные ухищрения ведущих фирм (TSMC, Samsung, Intel, IBM, GF и др.), длина канала L = 12-18 нм у разных типов современных плавниковых (FinFET) или нанолистовых (NSFET) полевых транзисторов в СБИС с напряжением питания $V_{dd} < 0.6$ В остается почти неизменной как для 28-ми, так и 3-х нм проектных норм, что ведет к замедленному масштабированию ультрабольших интегральных схем (ULIC) [1]. Интеграция разнородных типов полевых транзисторов, требуемая, например, в системах-на-кристалле (SoC), успешно достигнута в конструкции планарных двухзатворных транзисторов с независимыми потенциалами на затворах в гетероструктурах кремний-на-изоляторе (SOI) с полным обеднением (FD) за счет

динамически регулируемого порогового напряжения V_{th} фронтального затвора изменением напряжения со стороны подложки V_{sub} [2]. В SoC применяют SOI FD транзисторы с динамическим порогом на стандартных КНИ пластинах с толщинами слоев Si 5-15 нм и 11-25 нм скрытых (buried oxide – BOX) слоев SiO_2, конструкции которых активно развивают для энергоэффективных SoC Интернета-вещей (IoT) [3]. Тем не менее, их применение ограничено высоким значением $V_{sub} \geq 5$ В и низким теплоотводом из-за предельной толщины 11 нм у аморфного BOX SiO_2 [4, 5].

Для SOI ULIC, микроволновых (MW) и фотонных ИС (PIC) также актуально решение задач производительности и надежности на основе КНИ ПО транзисторов, благодаря их электростатическому качеству даже при 65 нм проектной норме, иммунитету к электромагнитному импульсу и к защелкиванию ионизирующим излучением или тяжелыми частицами за счет меньшего, чем у FinFET или NSFET транзисторов, активного объёма и возможности динамического контроля V_{th} ячейками адаптивного смещения [потенциала] тела [транзистора] (adaptive body bias - ABB) потенциалом подложки V_{sub} [2, 3]. SOI MW и PIC требуют высокоомных подложек для уменьшения проходной емкости и потери сигналов в волноводах. Технологические нормы 12-22 нм на SOI позволяют достигать сверхвысоких (до 400 ГГц) частот SOI FD CMOS-транзисторах на высокоомных подложках с микрометровыми слоями поликремния *TR-HR SOI*® [6]. Несмотря на их успешное внедрение в производство MW и PIC *HR-TR SOI*® высокоомных пластин выращенного в магнитном поле кремния Чохральского (mCz Si), с меньшим содержанием примесного кислорода и меньшей стоимостью, чем у бестигельного кремния (FZ Si), необходимость формирования дополнительного высокоомного поликремниевого слоя ловушек под толстым (>100 нм) слоем BOX SiO_2 не только увеличивает стоимость, но и не позволяет создавать энергоэффективные MW и PIC SoC на SOI FD транзисторах с динамически регулируемым со стороны подложки пороговым напряжением. Освоение SOI FD транзисторов с high-k изолятором с EOT BOX $\leq$ 1 нм обеспечит технологическую платформу для энергоэффективных сложнофункциональных SoC, объединяющих сигнальные и цифровые процессоры, ассоциативную энергонезависимую память [11], сенсоры [12] с MW и PIC устройствами оптической и беспроводной связи Wi-Fi и Bluetooth для Интернета вещей (IoT) [3, 9, 13]. Бонусами MW и PIC SoC являются ультранизкие питающее напряжение и энергопотребление. Ранее нами был предложен простой способ формирования *TR-HR* локальных слоев в подложке кремния, имплантированных молекулярными ионами CO^+ [7-10]. Он позволяет уменьшить

емкость и увеличить сопротивление подложки на порядки величин благодаря области пространственного заряда (SCR) в имплантированной области, сформированной противоположным слою SOI типом легирующей примеси, заряженными дефектами и нанопреципитатами SiO_2 и SiC. Размер этой области должен зависеть не только от толщины *TR-HR* слоя (или энергии ионов), но и от типа и уровня легирования подложки [7], а также от заряда в SOI и BOX слоях.

Целью настоящей работы являлось сравнение электрофизических параметров (эффективного комплексного сопротивления Z в диапазоне частот 0.001-10 МГц), определяемых методом импеданс-спектроскопии на SOI FD структурах с TR-HR слоями, сформированными имплантацией ионов CO^+ в подложке под областью расположения СВЧ элементов, на стандартных SOI пластинах с SiO_2 BOX, на SOI пластинах с BOX наноламинированным слоем $(HfO_2+ZrO_2):Al_2O_3$ 5:1 (HZA BOX), а также с промежуточным 2 нм слоем Al_2O_3 (HZA-AO BOX),. Слой Al_2O_3 позволит независимо изменить поверхностный потенциал подложки кремния. TR-HP слои обеспечат снижение проходной емкости Cp и увеличение эффективного сопротивления ρ_{eff} по аналогии с TR-HR SOI® пластинами SOITEC. Локальные TR-HP слои в низкоомной подложке экономически и технически более эффективны для массового производства, благодаря возможности интеграции участков с MW и PIC элементами с CMOS-транзисторами с динамически регулируемым порогом в SoC [10].

Высокоимпедансные TR-HR слои были сформированы облучением подложек - пластин (001) Si n- и p-типа с удельным сопротивлением 3.5-10 и 0.3-0.6 Ом·см соответственно, а также высокоомных пластин (111) Si (2-4 кОм·см) на имплантере IMC 200 ионами CO^+ и N_2^+ до сращивания (бондинга) и переноса Si-слоя вместе с SiO_2 слоем при формировании SOI структур методом Smart Cut©. По данным XTEM внедрение ионов CO^+ (E = 90 кэВ, Ф = $1x10^{16}$ $см^{-2}$) в подложку Si через слой 40 нм SiO_2 приводило к формированию заглубленного на 120 нм аморфного слоя толщиной 80 нм [7, 9]. При увеличении энергии и флюенса до E = 200 кэВ и Ф = $3x10^{16}$ $см^{-2}$ аморфный слой достигал глубины 400 нм от поверхности. При термической рекристаллизации этого слоя формировалась поликристаллическая структура TR слоя с преципитатами карбида и оксида кремния, срывающими эпитаксиальный рост кремния от подложки. Результатом отжига при T > 900^0C является термостабильный поликристаллический TR-HR слой толщиной до 300 нм для ионов CO^+ с энергией E = 200 кэВ [7-10, 13]. Помимо ловушек заряда, TR-HR слои содержат преципитаты SiOx и SiC, геттерирующие бор и фосфор и снижающие концентрацию свободных носителей

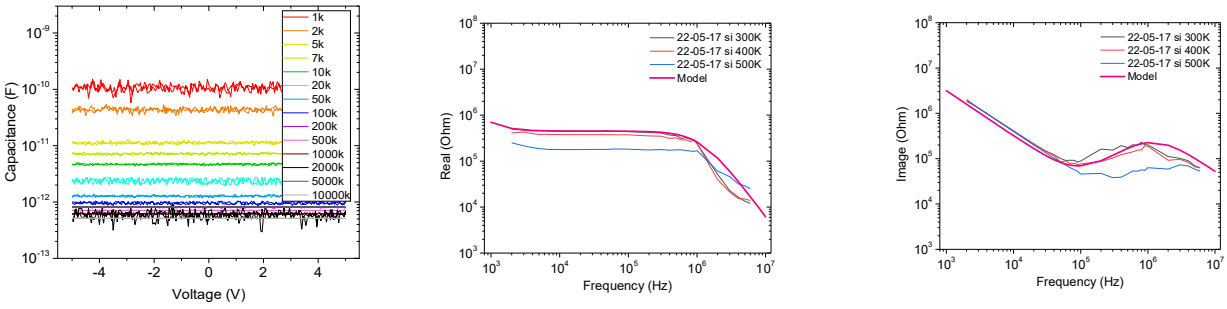
заряда на 1-2 порядка после высокотемпературного отжига. В SOI структурах с ультратонкими слоями кремния и изолятора TR-HR слой может быть сформирован на открытых локальных участках в фотолитографической маске под слоем BOX в имплантированных ионами CO^+ областях.

В качестве доноров слоев кремния, SiO_2 или HZA BOX использовались 100 мм пластины Si n-типа с (001) ориентацией и низким удельным сопротивлением (3,5-10 Ом·см) после обработки в перекисно-аммиачном и перекисно-кислотном растворах. Аморфные и нанокристаллические 10-20 нм пленки HZA были сформированы методом PEALD в установке FlexAl (Oxford Instruments Technology, Великобритания) на 100 мм пластинах кремния *n*- типа с низким (3.5-10 Ом·см) удельным сопротивлением после обработки в ВЧ плазме азота (300 Вт) при температуре 250°C. Наибольшая толщина HZA пленок ~20 нм достигалась попеременным осаждением примерно 200 монослоев 10 суперциклами из 10 монослоев HfO_2 и 1 монослоя Al_2O_3 с толщиной ламинированного слоя в суперцикле ~2 нм. Часть SOI пластин изготавливалась для контрольных измерений с 50 нм термическим SiO_2 BOX по данным спектральной эллипсометрии вместо HZA BOX. Перенос 500 нм слоев кремния и 20 нм слоев HZA осуществлялся в процессе бондинга в вакууме предварительно имплантированным водородом (H_2^+, 120 кэВ, 2.5×10^{16} $см^{-2}$) при повышенных температурах на 100 мм пластины кремния n- и p-типа. Быстрые термообработки (RTA) SOI пластин проводили при последовательном росте температур ступенями от 600 до 1000 °C в атмосфере азота в течение 30 с и охлаждением до комнатной для измерений после каждой ступени.

Электрофизические свойства мезаструктур со слоями SOI, HZA BOX и TR-HR в SOI гетероструктурах были исследованы при температурах 23-250 °C методами C-V и псевдо-МОП-транзисторов на установке Keithley SC-4200 (Keithley, США) и установке измерения переходных характеристик на модулях LabView (NI, США). Верхние металлические контакты из вольфрама площадью $S = 2.25\times10^{-4}$ $см^2$ к SOI и HZA BOX слоям формировались магнетронным напылением и W иглой в центре контакта, нанесенного через фотолитографическую маску на поверхность КНИ-пластин после всех RTA термообработок во избежание Redox реакций с W электродами. Измерения C-V были выполнены на SOI MOS-мезаструктурах диаметром до 100 мкм в диапазоне частот 1 кГц – 10 МГц с разверткой по напряжению V = ±8 В при толщинах HZA BOX 20 нм, что соответствовало максимальному электрическому полю E = ±4 МВ/см. Для измерений переходных характеристик (I_{ds} – V_g) SOI псевдо-МОП транзисторов сток-истоковые барьеры Шоттки из вольфрама толщиной 100 нм также наносились

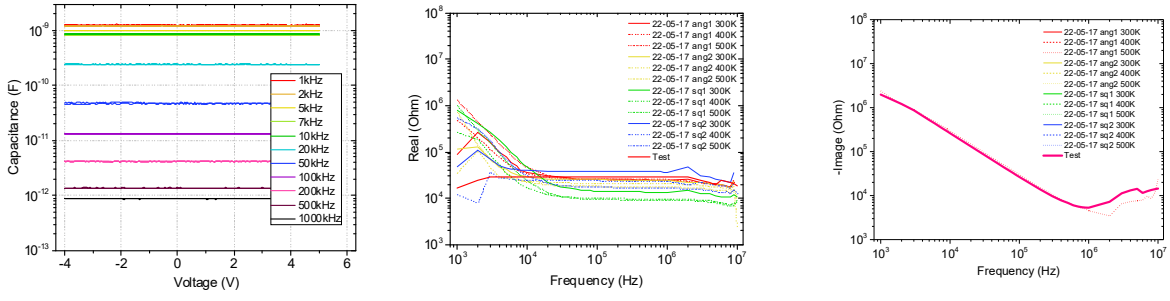
магнетронным распылением через отверстия в фотолитографических масках размером 150×150 мкм с периодом 300 мкм. В качестве затвора со стороны подложки кремния служил контакт InGa пастой.

Данные Z(V,f) демонстрируют минимальную емкость из-за образования 2 мкм области пространственного заряда (SCR) за TR слоем при 30с быстрых термообработках (RTA) до $T \leq 900^{o}C$ (рис. 1-4). Отсутствие полевой зависимости емкости C_{BOX} после RTA с $T \geq 1000^{o}C$ свидетельствует о неизменной толщине SCR. Емкость C_{HAO_BOX} должна была бы быть в >20 раз больше, чем C_{SiO2_BOX}, но на самом деле разница всего лишь в 2.4 раза при частоте 1 кГц и в ~3 раза при частоте 0.1 и 1 МГц после RTA при $T = 1000^{o}C$. что может быть обусловлено высокой плотностью ловушек D_{it} на гетерогранице и в самом TR-HR слое с фиксированным в середине запрещенной зоны уровнем Ферми как для высокомной FZ Si подложки без зависимости от частоты (рис. 1, 2) [10].



a) **b)** **c)**

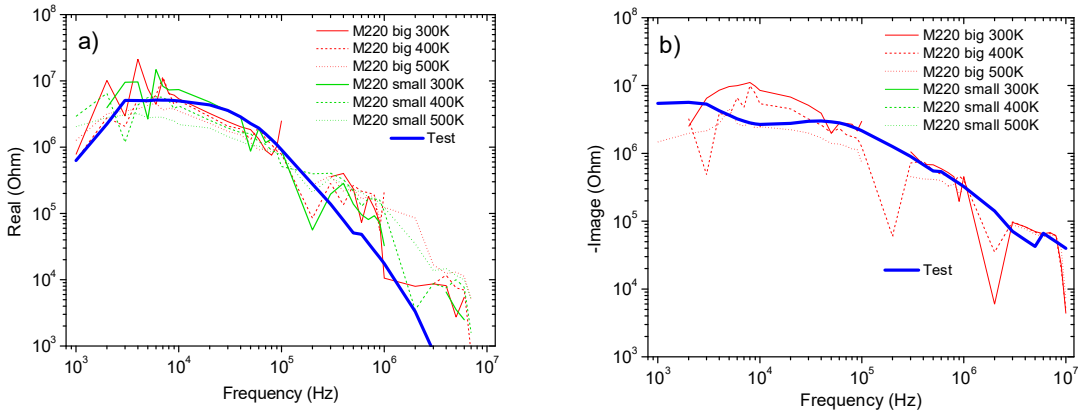
Рис. 1. Частотные C-V (V, f) зависимости SOI MOS конденсатора с 50 нм слоем SiO2 BOX (a), то же для реальной части импеданса Re(Z), усредненного в диапазоне V = ±1 В, для разных температур (b), то же для мнимой части импеданса Im(Z), усредненного в диапазоне V = ±1 В (c), и TR-HR слоем в кремниевой подложке n-типа с удельным сопротивлением 3.5-10 Ом·см после RTA при 1000ºC. Жирной линией выделены расчеты для CP_SiO2 = 30 pF, 50nm, eps ~3.9, Rsub ~450 kOhm



a) **b)** **c)**

Рис. 2. a) Частотные C-V (V, f) зависимости n-n SOI MOS конденсатора с 12 нм HAO BOX (a), то же для реальной части импеданса Re(Z), усредненного в диапазоне V = ±1 В, для разных температур (b), то же для мнимой части импеданса Im(Z), усредненного в диапазоне V = ±1 В, (c) и TR-HR слоем в подложке Si n-типа с удельным сопротивлением 3.5-10 Ом·см после RTA при 1000 oC. Жирной линией выделены расчеты для CP_HAO = 65 pF, Rsub = 15 kOhm, 12nm HAO – eps~16

В предложенной идеи формирования TR-HR слоев имплантацией ионов CO^+ реализован эффект формирования разнополярно заряженных широкозонных, относительно кремния и диэлектрика BOX, нанокристаллов SiC и аморфных преципитатов SiO_2. Они формируют вокруг себя перекрывающиеся SCR с минимальным содержанием подвижных носителей заряда при оптимальной концентрации включений. Возможным недостатком предложенного метода является зависимость толщины SCR слоя от точности компенсации захваченных зарядов. С целью проверки этой гипотезы мы провели эксперименты, в которых низкоомные подложки кремния были p-типа, а за слоем HZA BOX дополнительно размещался 2 нм слой Al_2O_3 с встроенным положительным зарядом $Q = 6.3\times10^{12}$ см$^{-2}$. Наличие слоя Al_2O_3 с зарядом подтверждено измерениями переходных характеристик псевдо-МОП транзисторов с HZA BOX и с HZA-AO BOX и с паразитным каналом для электронов после RTA при 1000 ºC. В обеих псевдо-MOS структурах практически не было гистерезиса после RTA при 1000 ºC, что говорит об отсутствии сегнетоэлектрической фазы и относительно низкой плотности ловушек D_{if} на границе с подложкой. Сдвиг I_{ds}-V_g характеристик на ΔV_g = -2 В для транзистора с HZA-AO BOX вызван положительным зарядом $Q = 6.3\times10^{12}$ см$^{-2}$ в 2 нм слое Al_2O_3 и ростом плотности состояний на границе с Si. Увеличенный подпороговый наклон $ss_{HZA\text{-}AO}$= 430 мВ/dec для SOI псевдо-MOS транзистора с HZA-AO BOX по сравнению с ss_{HZA} = 320 mV/dec для транзистора с HZA BOX не может быть объяснен уменьшением подзатворной емкости тылового транзистора за счет расширения SCR TR-HR слоя. Напротив, данные импеданс-спектроскопии дают почти пятикратное увеличение емкости Cp от 10 до 45 пф и более чем пятидесятикратное уменьшение эффективного сопротивления подложки ρ_{eff} за счет уменьшения SCR в подложке SOI псевдо-MOS транзистора с HZA-AO BOX (рис. 3).



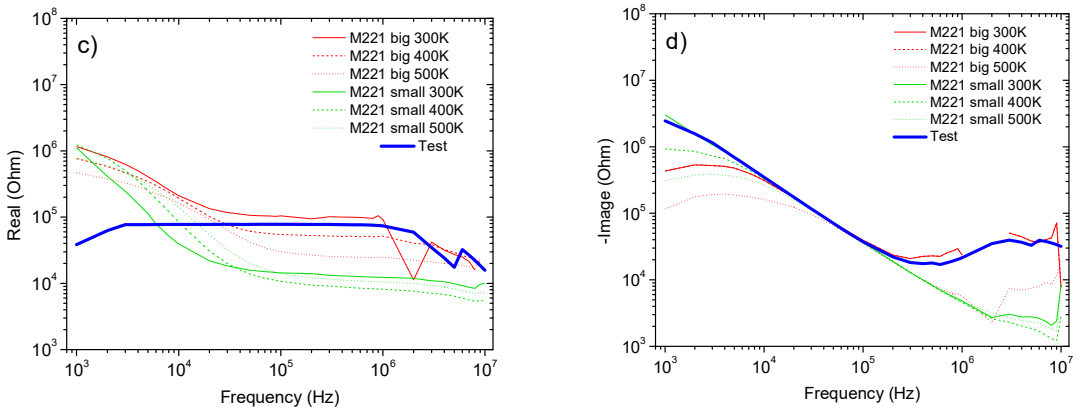


Рис. 3. Частотные зависимости для реальной части усредненного в диапазоне V = ±1 В импеданса Re(Z) (a, c), то же для мнимой части импеданса Im(Z) (b,d) для n-p SOI MOS конденсаторов с 20 нм HZA (a,b) HZA-AO (c,d) BOX для разных температур. Жирной линией выделены расчеты для CP_HZA = 10 pF (4.3 nF/cm2), 20nm, eps ~20, Rsub ~6000 kOhm и CP_HZA-AO= 45 pF, 20nm, eps ~20, Rsub ~80 kOhm

Таким образом, положительный заряд в HZA-AO BOX существенно уменьшает толщину SCR TR-HR слоя, что подтверждает механизм формирования SCR как результат перекрытий множественных областей пространственного заряда в имплантированной молекулярными ионами CO+ подложках n- и p-типа. Слабая температурная зависимость импеданса Z(V,f) для всех типов структур свидетельствует о перспективности применения имплантационной CO изоляции для ответственных применений в микроэлектронике. Минимальное значение емкости и максимальная величина сопротивления для SOI структур со слоем SOI и подложкой с противоположными типами легирования подчеркивает важность увеличения толщины SCR для снижения потерь в SoC, объединяющих сигнальные и цифровые процессоры, ассоциативную память, сенсоры с PIC и MW устройствами оптической и беспроводной связи Wi-Fi, Bluetooth для Интернета вещей (IoT).

Работа поддержана грантом РНФ №25-19-20049. Авторы благодарят А .В. Мяконьких и К.В. Руденко за атомно-слоевое осаждение high-k наноламинатов на пластины кремния.

[1] C. Penny, K. Motoyama, S. Ghosh, T. Bae, N. Lanzillo, S. Sieg, et al. IEDM (2022) 12.1.1.

[2] T.F. de Paiva Leite, L. Fesquet, R.P. Bastos. Microelectronics Reliability, (2018) 88–90, 122.

[3] https://markets.ft.com/data/announce/full?dockey=1330-8929185en-0DF7CB9AK0QFJRAR1FGAM3NTGV

[4] O. Kononchuk, D. Landru, C. Veytizou, E. Guiot. ECS Trans. (2010) 33 (11), 23.

[5] D. Landru, F. Allibert, N. Daval, O. Kononchuk. ECS Journ. Solid State Scie. Techn. (2013) 2, Q83.

[6] W Cao, H Bu, M Vinet, M Cao, S Takagi, S Hwang, T Ghani, K Banerjee. Nature, (2023) 620, 501.

[7] V.P. Popov, S.M. Tarkov, F.V. Tikhonenko, V.A. Antonov, I.E. Tyschenko, S.G. Simakin, K.V. Rudenko. Phys. Stat. Sol. A, (2021) 218(23), 2100109 (1-7).

[8] V. P. Popov, F. V. Tikhonenko, V. A. Antonov, A.K.Gutakovskii, V.I.Vdovin, S. G. Simakin, K. V. Rudenko. Materials Today Communications, (2021) 28 10249.

[9] I. Tyschenko, F. Tikhonenko, A. Gutakovskii, V. Vdovin, K. Rudenko, V. Popov. Materials Letters, (2022) 318, 132162.

[10] В.П. Попов, В.А. Антонов, В.Е. Жилицкий, А.В. Мяконьких, К. В. Руденко. СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (2024) 6, 76.

[11] M. Tarkov, F. Tikhonenko, V. Antonov, V. Popov, A. Miakonkikh, K. Rudenko et al. Nanomaterials, (2022) 12, 4488.

[12] K. Malsagova, V.P. Popov, I.N. Kupriyanov, T.O. Pleshakova, R.A. Galiullin, A.F. Kozlov, I.D. Shumov, D.I. Larionov, F.V. Tikhonenko et al. Sensors, (2021) 21, 1333.

[13] В.П. Попов, К.В. Руденко. СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии, (2022) 4, 167.

[14] V.P. Popov, F.V. Tikhonenko, V.A. Antonov, K.A. Tolmachev, A.A. Lomov, A.V. Miakonkikh, K.V. Rudenko. Solid State Electronics (2022) 194, 108348.

ДИНАМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ ГРАФИТА ПРИ ИМИТАЦИИ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ УГЛЕРОДА

DYNAMIC ANNEALING OF GRAPHITE UNDER REACTOR IRRADIATION EMULATION BY HIGH-FLUENCE CARBON ION IMPLANTATION

Н.Н. Андрианова[1,2], А.М. Борисов[1,2,3], Е.А. Воробьева[1], М.А. Овчинников[1]

N.N. Andrianova[1,2], A.M. Borisov[1,2,3], E.A. Vorobyeva[1], M. A. Ovchinnikov[1]

[1]Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, ov.mikhail@gmail.com

[2]«Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)» Москва, Россия

[3]Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

The effects of high-fluence irradiation on the morphology and structure of highly oriented pyrolytic graphite UPV-1T by carbon ions with an energy of 30 keV with a fluence of 1×10^{18} cm^{-2} and target temperatures from 50 to 600°C has been studied experimentally. Three temperature intervals with different ion-induced structure were found. Dynamic annealing at 600°C leads to the preservation of hexagonal graphite.

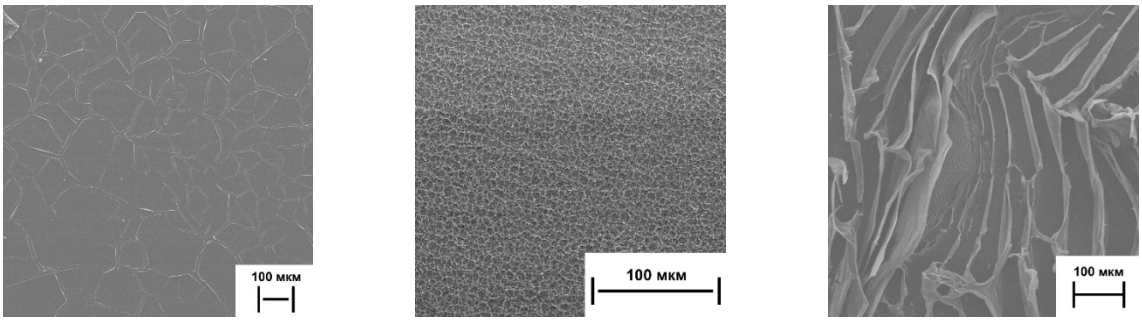
Облучение одноэлементных мишеней ионами атомов этих же мишеней приводит к так называемому самораспылению или самоимплантации. Имеется как теоретический, так и практический интерес к таким процессам, поскольку получаемые экспериментальные данные рассматривают в качестве тестовых в теориях и компьютерном моделировании распыления, саморганизации ионно-индуцированных наноструктур (периодических риплов, точечных выступов, вискеров и т.п.), динамики и кинетики радиационных нарушений, что особенно актуально в задаче имитации нейтронного облучения в реакторах и определения времени жизни материалов в них [1, 2]. Исследования по имитации нейтронного облучения в реакторах методом облучения ионами, позволяют эффективно генерировать высокие уровни радиационных повреждений за короткое время. Для сопоставления данных ионного и нейтронного облучения используют универсальную дозовую характеристику радиационных повреждений в числе смещений на атом, СНА, которое для современных реакторов может достигать сотен единиц.

Наиболее близким к аллотропной форме кристаллического углерода как по плотности, так и кристаллической структуре является высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Его часто используют как модельный материал при изучении радиационных процессов в графитовых материалах, см., например, [3]. Структура ВОПГ также сильно меняется в зависимости от сорта ионов, флюенса и температуры облучаемой мишени [4]. Поскольку торможение ионов углерода происходит аналогично торможению смещенных атомов углерода как при нейтронном, так и ионном облучении, измененный поверхностный слой при имплантации ионов углерода будет отражать изменения в структуре, вызываемые нейтронами в объеме материала.В настоящей работе для оценки влияния радиационных повреждений на углеродные материалы, вызываемых нейтронами, проводили модификацию поверхности ВОПГ ионами C+ при высоких уровнях радиационных смещений в числе СНА.

В эксперименте образцы ВОПГ марки УПВ-1Т облучали ионами C+ на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [5] с энергией 30 кэВ и флюенсом Ф = 1×10^{18} ион/см^2 с уровнем радиационных смещений порядка 10^2 СНА на глубине пробега частиц. Профили СНА рассчитывали по методике [6] с использованием моделирования облучения с помощью программы SRIM. Плотность тока ионов составляла 0.2 мА/см^2. Температуру образцов Т при облучении варьировали от 50 до 600°С, учитывая сильные зависимости от Т структурных и размерных изменений графитов как при нейтронном, так и ионном облучении [4, 7]. Анализ морфологии и структуры образцов проводили при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на длине волны 473 нм.

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поверхности образцов ВОПГ после облучения ионами C+ с энергией 30 кэВ и флюенсом $1\cdot10^{18}$ ион/см^2 при температуре Т = 50, 400 и 600°С. Видно, что в большинстве случаев ионное облучение приводит к зависящей температуры мишени макроскопической фрагментации поверхности ВОПГ. Так, облучение при Т = 50°С приводит к сетке субмиллиметровых тонких отслоений поверхности ВОПГ.

При облучении ионами C^+ при T = 150-500ºС поверхность покрывается узором из неглубоких кратеров диаметром 3-5 мкм с субмикронными вискероподобными стенками. Облучение ионами C^+ при 600°С также приводит к многочисленным отслоениям в виде тонких пленок толщиной, сопоставимой с пробегом углерода (~100 нм).



а) **б)** **в)**

Рис.1. РЭМ изображения поверхности образцов ВОПГ после облучения ионами С+ с энергией 30 кэВ и Ф = 1·1018 ион/см^2 при температурах 50°С (а), 400°С (б) и 600°С (в)

На субмикронном уровне облучение ВОПГ ионами С+ приводит к образованию вискероподобных стеночных структур на поверхности и характерной только для облучения при 600°С сетчатой прожилковой структуры, связываемой с ионно-индуцированными механическими напряжениями, рис. 2, [3]. Сетки микроскладок наблюдаются, в основном, на отслоенных участках макроскопических чешуек.

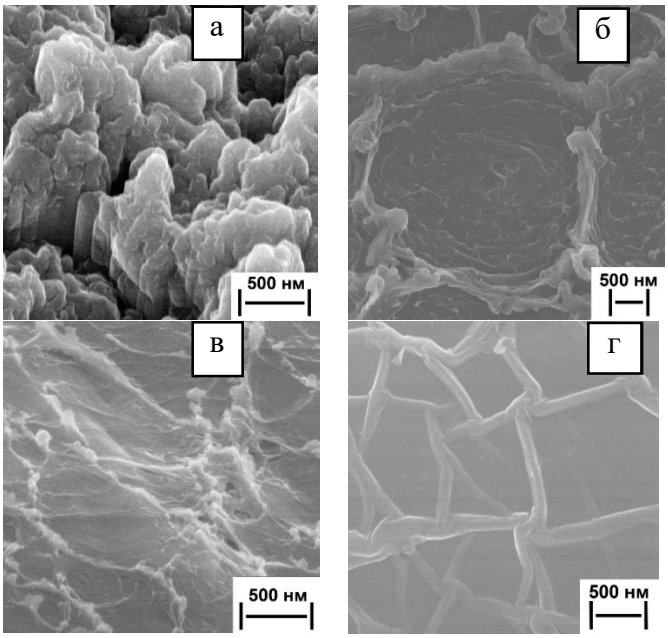


Рис.2. РЭМ изображения микроструктуры образцов ВОПГ после облучения ионами C^+ с энергией 30 кэВ и Ф = $1\cdot10^{18}$ ион/см^2 при температурах 200°С (а) 250°С (б) и 600°С (в,г). РЭМ-изображения сняты под углом 30°

Структурный анализ методом КРС показал аморфизацию поверхности при температурах от 50 до 100°С, динамический отжиг в графитоподобный разупорядоченный слой при температурах от 150 до 600°С. Наиболее упорядоченная структура графита формируется при температуре облучения 600°С.

Полученные данные показывают, что отмеченные выше качественные различия ионно-индуцированной морфологии на поверхности ВОПГ связаны с найденным ранее

тремя интервалами различной ионно-лучевой модификации стеклоуглерода и алмаза [8, 9] и по данным РЭМ и КРС могут быть описаны следующим образом.

Облучение ВОПГ ионами углерода при температуре ниже температуры $T_{ам} = 150°C$ приводит к аморфизации поверхностного слоя. Ионно-индуцированный максимум объемного разбухания лежит под поверхностью на глубине максимума радиационных смещений. Возникающий при этом градиент деформации вызывает растягивающие напряжения и разрывы поверхностного слоя в виде чешуйчатых отслоений с гладкой поверхностью. В промежуточном интервале от $T_{ам} = 150°C$ до $T_{гр} = 600°C$ аморфизация не происходит, но температура не достаточна для полного динамического отжига радиационных нарушений в графите. Слоистая глобулярная ионно-индуцированная морфология и спектры КРС соответствуют турбостратному графиту. И, наконец, при динамическом отжиге трехмерного графита $T_{гр} \geq 600°C$ происходит сохранение структуры ВОПГ с внутренним эпитаксиальным ростом графита. Радиационный объемный рост приводит к многочисленным продольным трещинам на зеркальной поверхности ВОПГ с отслаиванием чешуек с гладкой поверхностью.

Необходимо отметить, что радиационные эффекты являются максимальными для ВОПГ и могут в той или иной степени проявляться конструкционных реакторных графитах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSFS-2025-0006) и государственного задания МГУ. При выполнении работы использовано оборудование «Ускорительного комплекса МГУ».

[1] Вас Гэри С. Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2014. – 992 с.

[2] П. А. Федин, К. Е. Прянишников, А. В. Зиятдинова, и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2023. Т. 14, № 5. С. 498-503.

[3] Liu D., Cherns D., Johns S., et.al // Carbon. 2021. V. 173 P. 215–231.

[4] Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., et. al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2144. P.012022.

[5] http://beam.sinp.msu.ru

[6] Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Воробьева Е.А., и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2024. Т. 15 № 3. С224-231.

[7] Virgil’ev Yu.S., Kalyagina I.P.// Inorg. Mater. 2004. V.40. P. S33–S49.

[8] McCulloch D.G., Prawer S., // J. Appl. Phys. 1995. V. 78 P. 3040–3047

[9] Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. //Vacuum. 2018. V.148. P.195-200.

A MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF MECHANICAL STRESS CHANGES IN Cr AND Cu POLYCRYSTALLINE FILMS DUE TO LOW ENERGY Ar ION BOMBARDMENT

A.S. Babushkin, A.N. Kupriyanov

NRC «Kurchatov institute» - Valiev IPT, Yaroslavl Branch,
150067, Universitetskaya, 21, Yaroslavl, Russia, *artem.yf-ftian@mail.ru*

The results of MD simulation of the bombardment of polycrystalline Cr and Cu films by Ar ions with energy below the sputtering threshold are presented. The change in residual mechanical stress depending on the bombardment time, ion energy, film material and initial stress was studied. The simulation results showed that the processes occurring during ion bombardment of polycrystalline films are similar to those occurring during their deposition. The generation of adatoms and their insertion from the surface into the grain boundary leads to the emergence of compressive stress. Their lateral redistribution in the grain boundary leads to partial relaxation of compressive stress. The closer to the surface, the more active the second mechanism is, resulting in the formation of a stress gradient.

Thin polycrystalline metal films are widely used in microelectronics, micro- and nanoelectromechanical systems, data storage devices, optics, and as protective and functional coatings. During the deposition process, residual mechanical stress arises in the films, which can have a significant effect on their performance. Stress can both lead to undesirable effects (cracking, peeling of films, deformation of structural elements) and be used as a driving force for the formation of three-dimensional microdevices (micromirrors, microantennas, microinductors). In addition, stress can be used to form periodic structures based on films that are capable of exhibiting the properties of metamaterials. In this regard, an urgent task is the development of methods for controlling mechanical stresses in thin metal films.

There are several methods for stress control in the film: selection of deposition parameters, addition of compensation layers, thermal vacuum annealing and bombardment with inert gas ions. Ion bombardment has a number of advantages: the ability to control stress in both directions, it is a post-processing and does not require changes in the manufacturing process. However, the most studied high-energy ion bombardment (1 keV-1 MeV) can lead to undesirable effects, such as sputtering of the material, increased surface roughness and the introduction of ions into the film structure. The range of lower energies is poorly studied, but

bombardment with ions with energy below the sputtering threshold, which for most metals has values of the order of tens of eV, allows avoiding negative effects.

Previously, we demonstrated the ability of bombardment with Ar ions with an energy below the sputtering threshold (15-30 eV) to affect residual stress in thin Cr films with a thickness of 200-300 nm [1, 2]. Film bombardment was carried out in a reactor of dense plasma of low-pressure RF induction discharge. The aim of this work was to investigate, using the molecular dynamics method, changes in stress in polycrystalline Cr and Cu films when bombarded with Ar ions, to find out what exactly causes changes in mechanical stress, to study the influence of ion energy, initial stress, and the film material. The modeling was carried out using the free package for classical molecular dynamics LAMMPS [3]. To simulate a polycrystalline film, monocrystalline islands were first formed and rotated relative to each other, then the space between them was filled randomly, and then metal atoms were deposited. The deposition process is described in more detail in the works [4, 5]. Afterwards, film bombardment simulation was carried out.

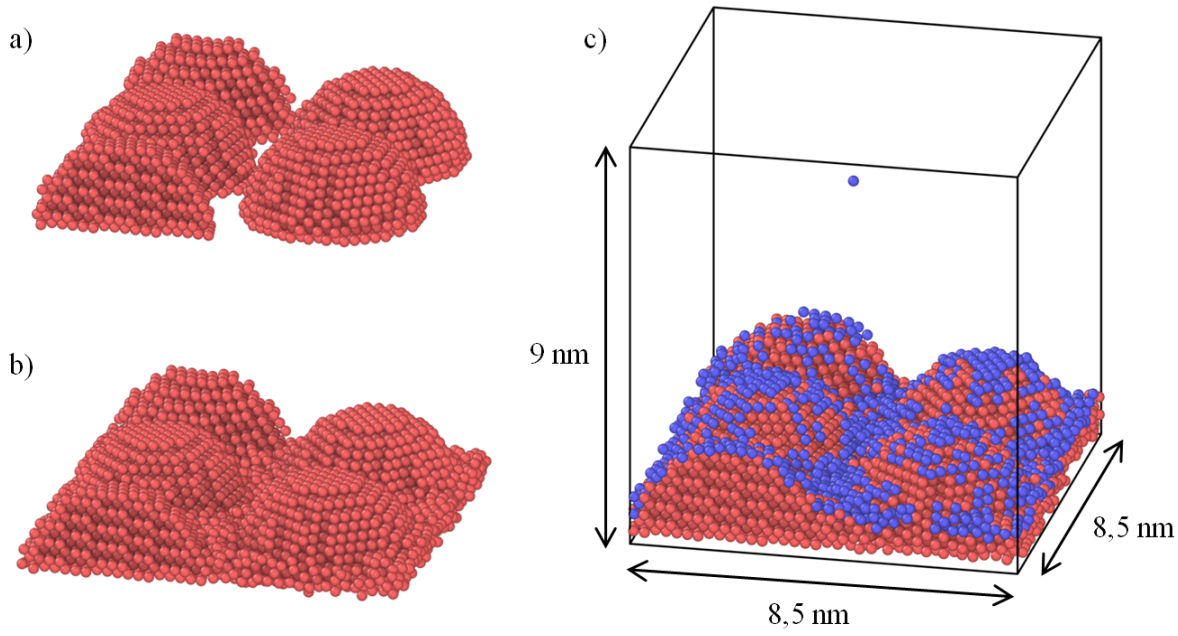


Fig. 1. Stages of model preparation before ion bombardment: formation of hemispherical islands (a) the initial thin layer of the grain boundary (b), and deposition of film atoms (c)

Fig. 2 shows the graphs of stress changes in Cr and Cu films during bombardment with Ar ions with energies of 30 eV and 15 eV. Cr films were deposited with an energy of 15 eV and therefore had compressive stresses before bombardment (fig. 2c). Cu films were deposited with energies of 15 eV and 3 eV in order to compare the result of ion bombardment of films with compressive and tensile stress, respectively (figs. 2 *a* and 2 *b*).

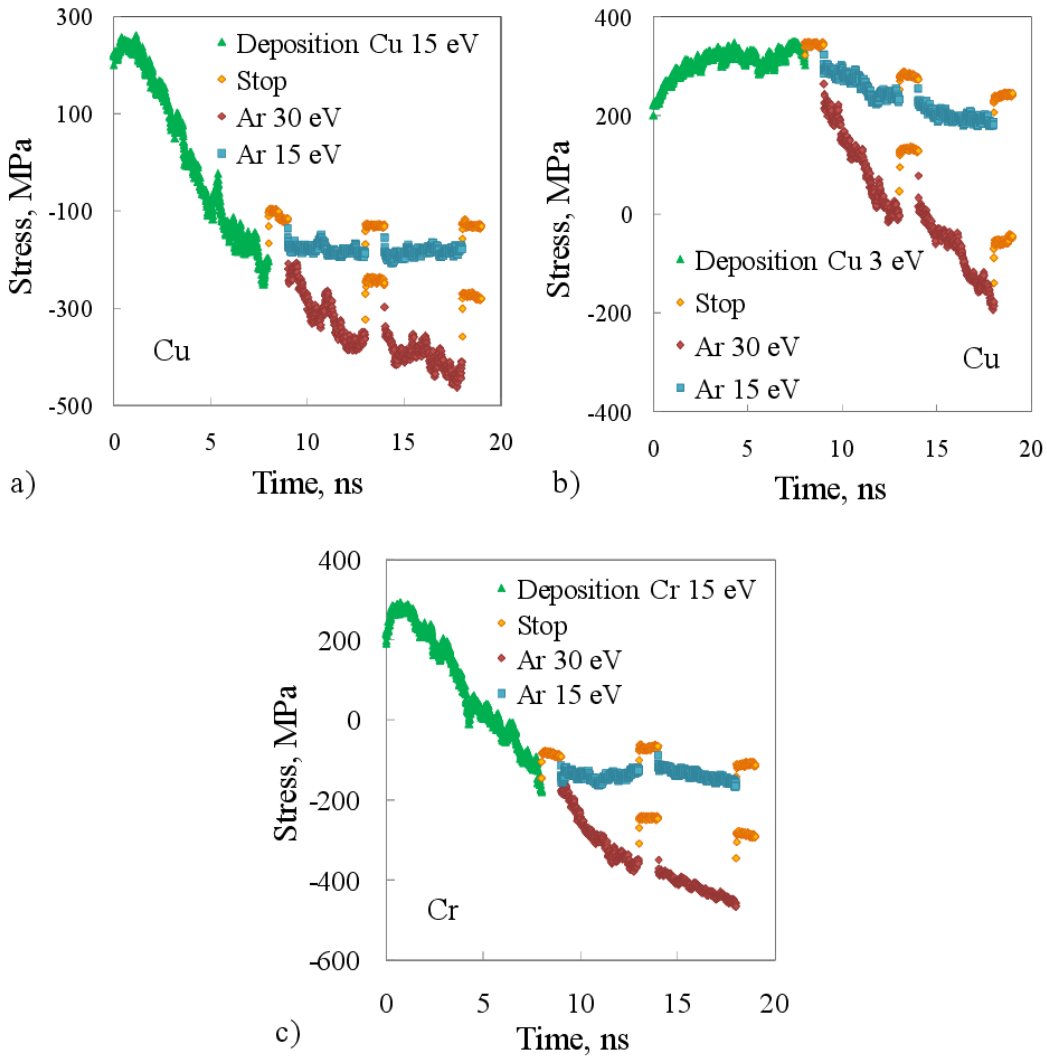


Fig. 2. Change in stress in Cr and Cu films during bombardment with Ar ions with energies of 30 and 15 eV

As can be seen, compressive stress are formed during bombardment. This is due to the fact that an excess number of adatoms arise on the surface as a result of collisions, which, as during deposition, insert from the surface to the grain boundary. It can also be noted that the higher the energy of the Ar atoms, the stronger the effect of bombardment on the stress in the film. This is due to the fact that with an increase in the energy of the bombarding atoms, the number of adatoms on the surface and their mobility increases. In addition, the result of bombardment depends on the initial stress state. The greater the compressive stress in the film, the more difficult it is for adatoms to penetrate from the surface to the grain boundary and the weaker the effect of bombardment.

Just as during deposition, during Ar bombardment, in addition to the penetration of adatoms from the surface into the grain boundary, relaxation of compressive stress occurs due to the redistribution of atoms in the grain boundaries due to a temporary increase in their

mobility (fig. 3). This process is especially pronounced after the bombardment has stopped. Since more intense relaxation of compressive stress occurs in the upper part of the film, a gradient is formed. The higher the energy of the bombarding atoms, the stronger the effect is and the greater the stress gradient should arise.

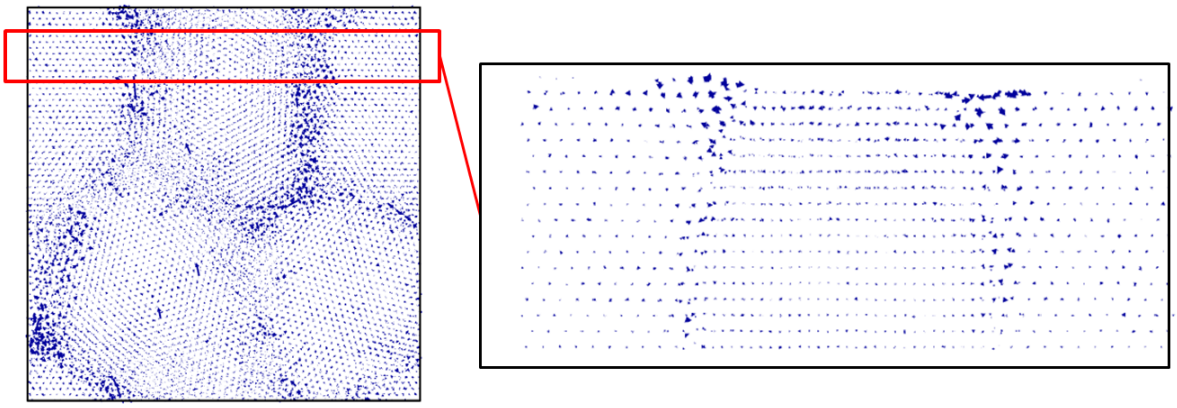


Fig. 3. Vectors of atomic displacements during the time of stopping the bombardment of the Cr film by Ar atoms with energy of 30 eV: top view and frontal view in the highlighted area

Thus, the processes occurring during Ar bombardment of polycrystalline Cr and Cu films are similar to those occurring during their deposition. Also, in the experiment [2], as in the model, predominantly compressive stress is formed during bombardment. However, in the experiment with ion energy of 30 eV, a decrease in compressive stress is present at large times, which we do not see in the MD model. Probably, this is due to the increasing influence of the drift component due to the growing stress gradient. Apparently, at some point the gradient becomes so large that it prevents the adatoms from penetrating into the grain boundary, and perhaps even pushes them back. In the MD model, due to the smallness of the simulated times, we do not reach this point.

The work was carried out within the state assignment of NRC «Kurchatov institute».

[1] Babushkin A. S., Uvarov I. V., Amirov I. I. Technical Physics 63 (2018) 1800-1807.

[2] Babushkin A., Selyukov R., Amirov I. Proc. of SPIE 11022 (2019) 1102223-1.

[3] Plimpton S. Journal of computational physics 117 (1995) №. 1, 1-19.

[4] Babushkin A. S., Kupriyanov A. N. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 16 (2022) №. 6, 960-968.

[5] Babushkin A. S., Kupriyanov A. N. Technical Physics 69 (2024) №. 5, 1089-1097.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО Ga_2O_3
CATHODOLUMINESCENCE OF ION INPLANTED Ga_2O_3

Е.Ю. Зыкова, А.Е. Иешкин, Н.Г. Орликовская, А.А.Татаринцев
E.Yu. Zykova, A.E. Ieshkin, N.G. Orlikovskaya, A.A.Tatarintsev

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: zykova@phys.msu.ru

The evolution of the near-surface defect structure of □-Ga2O3:Fe crystals as a result of 40 keV B+ ion implantation followed by high temperature annealing at 950ºC was studied by cathodoluminescence spectroscopy.

Полупроводник Ga2O3 относится к классу широкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны Eg = 4.8 эВ. Уникальные электрические свойства этого материала делают его весьма перспективным для современных технологий электроники, прежде всего для создания приборов силовой электроники [1]. Критическое значение поля, способного вызвать электрический пробой в этом материале, оценивается как 8,7 МВ/см [2]. Достигнутое в экспериментах значение пробойного поля несколько ниже (3,8 МВ/см [3]). Оптические свойства Ga2O3 позволяют использовать его для создания УФ-фотодетекторов и сенсоров [1], а также солнечных слепых фотодетекторов [4].

Для создания в полупроводнике Ga2O3 локальных областей с n-типом проводимости используют ионную имплантацию элементами IV группы, прежде всего Si [2]. Атомы B являются изовалентной примесью, они обладают малым размером и легко встраиваются в решетку, замещая атомы Ga. Легированный Ga2O3 бором предполагается использовать для изготовления детекторов медленных нейтронов [5]. В то же время процессы, происходящие в полупроводнике при имплантации ионов B+ и последующем активационном отжиге изучены недостаточно. Например, в работе [6] было обнаружено, что профиль концентрации атомов бора после отжига имеет два максимума, что авторы связывали с образованием в области максимума, расположенного ближе к поверхности, борсодержащих комплексов или преципитатов элементарного бора.

Целью настоящей работы являлось изучение методом катодолюминесцентной спектроскопии эволюции дефектной структуры в кристалле β-Ga_2O_3:Fe в результате имплантации ионами B^+ и последующего высокотемпературного отжига.

Образцы и экспериментальные методы

В качестве образцов использовались легированные в процессе роста кристалла Fe монокристаллические пластины β-Ga_2O_3, обладающие полуизолирующими свойствами [7]. Исходный образец обозначен в работе как I1. Образец I2 также представляет собой исходный образец, но подвергнутый высокотемпературному отжигу при T = 850°C. Образцы (B1-B4) были имплантированы ионами B^+ с различными параметрами имплантации, которые приведены в таблице 1. Энергия имплантированных ионов в образцы B1 и B2 составляла E_i = 40 кэВ, доза – D = 10^{15} $см^{-2}$; B3 и B4 подвергались последовательной имплантации ионами с энергией 14 кэВ дозой $3.6 \cdot 10^{15}$, 22 кэВ дозой $1.8 \cdot 10^{15}$ и 40 кэВ дозой $1.9 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$. После имплантации образцы B2 и B4 отжигались при T = 950°C в атмосфере сухого азота в течение 30 мин. Толщина имплантированного слоя составляла по данным ВИМС [6] около 200 нм.

Табл. 1. Параметры имплантации и отжига образцов

Образец	**B1**	**B2**	**B3**	**B4**
Имплантация	40 кэВ, 10^{15} $см^{-2}$	40 кэВ, 10^{15} $см^{-2}$	14 кэВ, $3.6 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ 22 кэВ, $1.8 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$, 40 кэВ, $1.9 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$	14 кэВ, $3.6 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ 22 кэВ, $1.8 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$, 40 кэВ, $1.9 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$
Отжиг	Без отжига	950 °C, 30 мин, N_2	Без отжига	950 °C, 30 мин, N_2

Спектры катодолюминесценции снимались при помощи микроспектрометра Ocean STS-VIS в диапазоне длин волн 350-850 nm в СВВ камере Varian с базовым давлением 10^{-8} Торр. Для возбуждения катодолюминесцентного излучения использовался расфокусированный электронный пучок с током 30 мкА, плотностью тока $1.3 \cdot 10^{-3}$ $А \cdot см^{-2}$ и энергией электронов в диапазоне от 2.5 до 20 кэВ. На поверхность всех образцов предварительно наносилась тонкая металлическая пленка Au толщиной 14 нм для того, чтобы избежать отрицательной зарядки образца под электронным пучком. Таким образом, фактическая энергия падающих на поверхность оксида галлия электронов оказывалась ниже и рассчитывалась по данным, приведенным в работе [8].

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры катодолюминесценции исходных и ионно-имплантированных образцов Ga_2O_3. Данные приведены для двух энергий падающих электронов 4.5 кэВ и 16 кэВ, а с учетом потери энергии в пленке Au эффективная энергия электронов составляла соответственно 3.2 и 14 кэВ (указана в скобках). Глубина пробега электронов с энергией 3.2 кэВ в материале составляет 99 нм, причем максимум генерации катодолюминесценции приходится на глубину 25 нм. Это означает, что при энергии 4.5 кэВ все КЛ-излучение генерируется исключительно в

имплантированном слое толщиной 200 нм максимально близко к поверхности кристалла. При энергии электронов 14 кэВ, напротив, глубина пробега электронов составляет 813 нм, а максимум КЛ генерации лежит вне области имплантированного слоя.

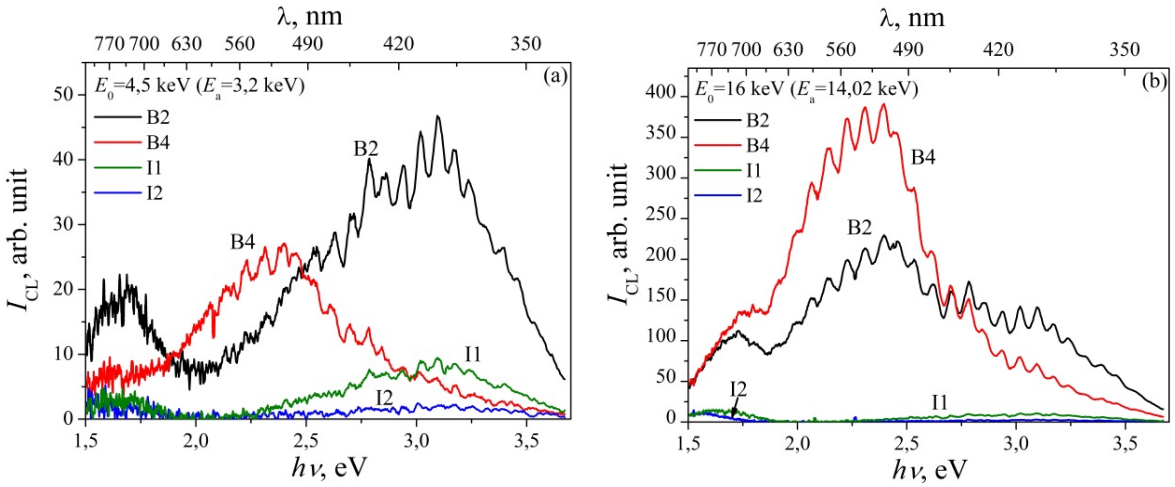


Рис. 1. КЛ-спектры покрытых Au-пленкой исходных образов β-Ga_2O_3:Fe и после имплантации и последующего отжига. Энергия, указанная в скобках, соответствует эффективной энергии электронов, проходящих через металлическую пленку

Несмотря на то, что интенсивность КЛ излучения приведена в относительных единицах, ее значения и для разных энергий можно сравнивать между собой, поскольку спектры снимались в одном эксперименте и соответственно при одинаковых условиях.

Из рис. 1 видно, что интенсивность КЛ излучения для исходных образцов I1 и I2 значительно ниже, чем для ионно-имплантированных и отожжённых образцов B2 и B4. Причем для отожжённого образца I2 КЛ интенсивность еще дополнительно уменьшается, что указывает на отжиг первоначальных дефектов, возникающих в процессе роста кристалла и обработки его поверхности. Максимум интенсивности для исходных образцов лежит в интервале энергий фотонов 3.1 эВ, что соответствует переходам донор-акцептор (ДАП) [9]. Красная линия (~1.7 eV), наблюдаемая на всех приведенных спектрах, связана с примесью Cr^{3+} [10].

На рис. 1 не приведены КЛ спектры Ga_2O_3 после имплантации ионами B^+, но без отжига (образцы B1 и B3), поскольку для них КЛ сигнал был слишком мал. Такое резкое падение интенсивности связано с тем, что при имплантации в кристалле создается большое количество дефектов, которые не являются центрами свечения, и соответственно превалирует безызлучательная рекомбинация электронно-дырочных пар. После высокотемпературного отжига интенсивность катодолюминесценции имплантированных образцов, напротив, резко возрастает, что может быть связано с

уменьшением конкурирующих процессов безызлучательной рекомбинации вследствие отжига соответствующих дефектов.

Следует отметить также, что при низкой энергии падающих электронов, когда КЛ излучение генерируется только в области имплантации, КЛ спектры образцов В2 и В4 имеют существенные отличия. Максимум КЛ излучения в образце В2 наблюдается при тех же энергиях фотонов (3.1 эВ), что и для исходных образцов, а в образце В4 максимум приходится на зеленую область спектра 2.3-2.4 эВ, которая по данным работ [10, 11] может быть связана с ДАП между вакансией кислорода и комплексом (V_O, V_{Ga})'. При увеличении энергии падающих электронов эта линия начинает доминировать в КЛ спектрах обоих имплантированных образцов.

На рис. 2 представлено разложение КЛ-спектра образца В4 на гауссовы составляющие. При разложении мы полагались на литературные данные [9-11], позволяющие выделить 4 основные линии: 1.68 эВ, 2.5 эВ, 2.81 эВ и 3.1 эВ.

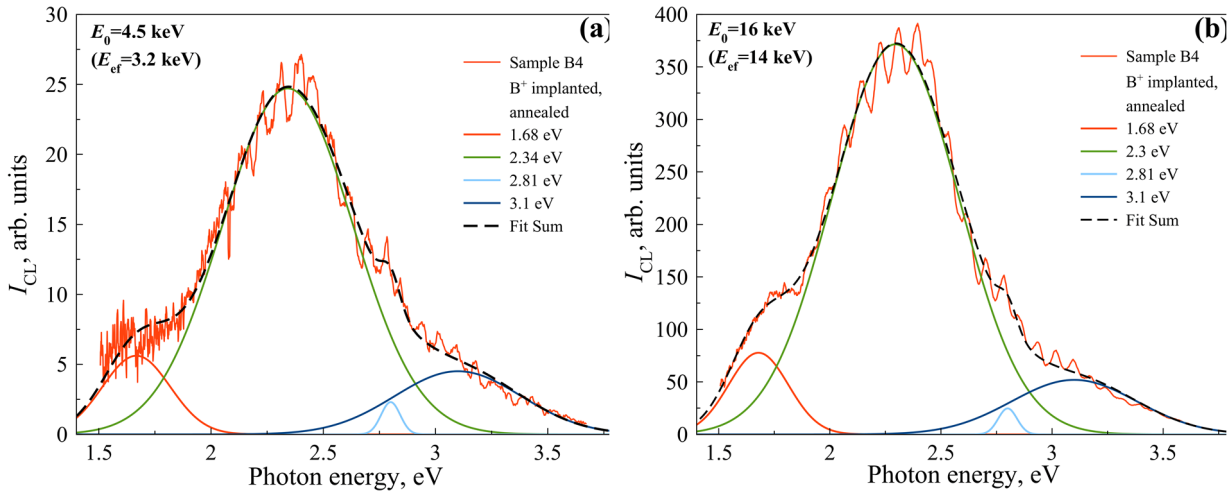


Рис. 2. Разложение на гауссовы компоненты КЛ-спектров образца В4 (после имплантации и отжига), снятых при энергии падающих электронов 4.5 и 16 кэВ

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что дефектная структура, создаваемая в процессе имплантации ионами бора, претерпевает значительные изменения в процессе высокотемпературного активационного отжига. Основное отличие от исходных образцов - появление высокоинтенсивной линии в зеленой области спектра, что в целом подтверждает гипотезу о том, что атомы бора встраиваются не в узлы галлиевой решетки, а входят в состав борсодержащих комплексов типа B_xO_y или B-Ga_v-O.

[1] S.J. Pearton, F. Ren, M. Tadjer, J. Kim. J. Appl. Phys. 124 (2018).

[2] M.D. McCluskey. J. Appl. Phys. 127 (2020).

[3] A.J. Green, K.D. Chabak et al. IEEE Electron Device Lett. 37 (2016) 902–905.

[4] X. Hou, Y.Zou et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 54 (2021) 043001

[5] J. Lehtomäki, J. Li, R. Patrick. J. Phys. Commun. 4 (2020) 125001.

[6] A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, V.N. Trushin et al. NIMB 537 (2023) 65–70.

[7] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, I. V. Shchemerov, et al. Appl. Phys. Lett. 113 (2018).

[8] H.J. Fitting. J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, 136 (3), (2004) 265.

[9] T.T. Huynh, L.L.C. Lem, A. Kuramata, M.R. Phillips, C. Ton-That. Phys. Rev. Mater. 2 (2018) 1–6.

[10] Gao H., "Optical Signatures of Deep Level Defects in Ga2O3." Applied Physics Letters 112(24): 1–6. doi: 10.1063/1.5026770

[11] F. Alema, B. Hertog, O. Ledyaev, D. Volovik, et. al. Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 214 (2017) 1–7.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ УСТРОЙСТВАХ НА АМОРФНОМ ГИДРИРОВАННОМ КРЕМНИИ

APPLICATION OF ION SURFACE TREATMENT TO CREATE OHMIC CONTACTS IN THIN-FILM DEVICES BASED ON AMORPHOUS HYDROGENATED SILICON

Н.В. Вишняков, С.П. Вихров, В.Г. Мишустин, В.Г. Литвинов, В.В. Куклев

N.V. Vishnyakov, S.P. Vikhrov, V.G. Mishustin, V.G. Litvinov, V.V. Kuklev

Кафедра микро- и наноэлектроники, Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, ул. Гагарина, 59/1, г. Рязань, Россия, rcpm@rsreu.ru

The paper considers a method for creating ohmic contacts in thin-film devices based on amorphous hydrogenated silicon by treating the surface of the film by argon ions with an energy of 0.01...1 MeV.

Поиск нетрадиционных материалов для элементов твердотельной электроники привел к открытию и бурному развитию с начала 70-х годов XX века физики неупорядоченных полупроводников. Наиболее перспективным в приборном применении из этого класса полупроводников стал аморфный гидрированный кремний (a-Si:H), на основе которого можно формировать диоды Шоттки, p-i-n-структуры для фотоэлектрических преобразователей, тонкопленочные полевые транзисторы (TFT) и др. Элементы на a-Si:H нашли широкое применение в TFT матрицах мониторов, чувствительных матрицах цифровых рентгеновских аппаратов, солнечных модулях, в том числе, на гибких подложках и т.п.

Одной из проблем создания этих приборов является формирование надежных омических контактов, в частности, к областям стока и истока TFT и другим приборным структурам. Известно, что омический контакт между металлом и кристаллическим полупроводником образуется при соблюдении хотя бы одного из условий: работа выхода электронов из металла значительно меньше, чем сродство к электрону полупроводника; приповерхностная область полупроводника сильно легирована мелкими донорами или акцепторами для формирования туннельно-прозрачного потенциального барьера металл-полупроводник; присутствует узкозонный приконтактный слой за счет химической модификации поверхности полупроводника; и некоторых других условиях [1].

На переходе металл/a-Si:H омический, или близкий по своим свойствам к омическому, контакт обычно создается путем дополнительного легирования из газовой фазы, содержащей газ фосфин (PH_3) для создания n^+-подслоя или диборан (B_2H_6) – для p^+-подслоя [2]. Способ дополнительного легирования под контакт широко используется в случае кристаллических полупроводников. Однако, в отличие от кристаллического кремния, в a-Si:H при содержании водорода в сплаве ~ 10 % удается изменять положение уровня E_F в пределах ± 0,4 эВ от его положения в нелегированном материале. Кроме того, газы фосфин и диборан, которые используются в процессе легирования, являются токсичными и взрывоопасными.

Анализ процессов формирования потенциального барьера, распределения потенциала и электрического поля ОПЗ и возможных механизмов прохождения тока в структуре металл/a-Si:H, рассмотренный в работах [2-5], позволяет утверждать, что с ростом плотности электрически активных состояний вблизи середины щели подвижности a-Si:H (g_{F0}) профиль потенциального барьера изменяется, как показано на рис. 1. Уменьшение эффективной высоты потенциального барьера с изменением плотности состояний вблизи уровня Ферми в щели подвижности было впервые экспериментально зафиксировано в работе [2]. При изменении $g(E_F)$ на порядок с 10^{16} до 10^{17} $эВ^{-1}см^{-3}$ высота потенциального барьера металл/a-Si:H уменьшалась почти на 10 % (0,1…0,2 эВ) практически для каждого из десяти металлов-электродов, используемых в эксперименте и имеющих различное сродство к электрону.

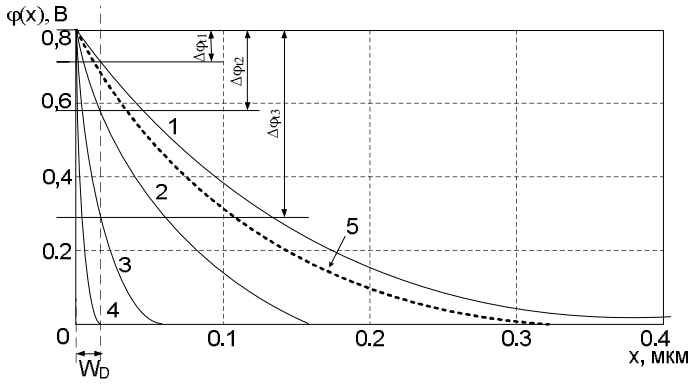


Рис. 1 Профиль электростатического потенциала в ОПЗ барьера металл - полупроводник: 1 – $g_{F0} = 10^{16}$ $см^{-3}эВ^{-1}$; 2 – $g_{F0} = 10^{17}$ $см^{-3}эВ^{-1}$; 3 – $g_{F0} = 10^{18}$ $см^{-3}эВ^{-1}$; 4 – $g_{F0} = 10^{19}$ $см^{-3}эВ^{-1}$; 5 - $n_0 = 5{,}3 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$; функции 1...4 - для барьера Me/a-Si:H, 5 - для барьера Me/c-Si; W_D - толщина туннельно-прозрачного слоя при коэффициенте прозрачности $D \geq 0.5$ [5]

Таким образом, это создает предпосылки получения туннельных омических контактов в тонкопленочных структурах на основе нелегированного или слаболегированного a-Si:H за счет формирования нарушенного приповерхностного

слоя с заряженными глубокими дефектными состояниями, который создает условия «туннельного» снижения высоты контактного барьера [5]. Такой слой можно создать с помощью отжига пленки a-Si:H непосредственно перед формированием металлического электрода в течение 20...30 минут при температуре эффузии водорода из приповерхностного слоя пленки a-Si:H в диапазоне 350...450°C [6]. Однако термический отжиг при температуре эффузии водорода может привести к дрейфу электрофизических параметров пленки a-Si:H. Для исключения негативных последствий отжига, но сохраняя идею создания «нарушенного» слоя на контакте металл – полупроводник, предложен способ формирования этого слоя с помощью обработки поверхности a-Si:H ионами аргона с энергиями до 1 МэВ, которые искажают профиль $\varphi(x)$ у границы раздела металл/a-Si:H и снижают эффективную высоту барьера $\Delta\varphi_t$ [7]. На рис. 2 представлен рассчитанный профиль распределения по координате атомов аргона в пленке a-Si:H при энергии ионного пучка 10 кэВ.

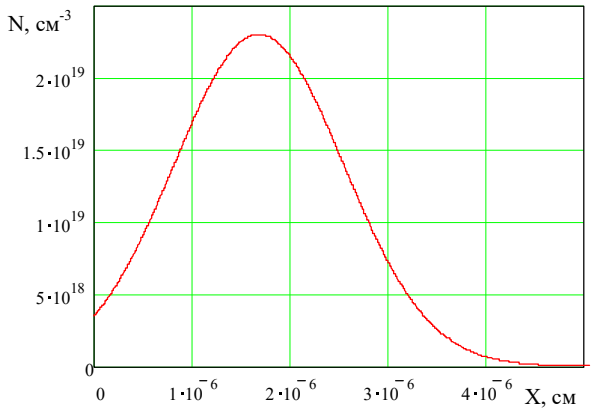


Рис. 2 Профиль распределения по координате аргона в пленке a-Si:H [7]

В процессе бомбардировки ускоренными ионами с энергиями от 10 кэВ до 1 МэВ изменяется структура и свойства поверхности пленки a-Si:H. В частности, ионная обработка приводит к возникновению дополнительных дефектов (нарушенный слой) в структуре материала. В кристаллическом кремнии для обеспечения надежного контакта (выпрямляющего или омического) этот слой затем стравливают. В случае a-Si:H образование поверхностного дефектного слоя приводит к увеличению плотности состояний, локализованных в щели подвижности аморфного полупроводника вблизи уровня Ферми. Увеличение плотности состояний в a-Si:H приводит к понижению эффективной высоты барьера за счет туннелирования носителей заряда сквозь тонкий барьерный слой (см. рис.1) [5]. Предложенный способ позволяет совместить операции ионно-плазменной очистки и имплантации аргона, которая и дает положительный эффект.

Эксперименты, проведенные на структурах Ti/a-Si:H/c-Si(ЭКДБ/0.03)/Al, подтверждают рост плотности тока насыщения обратносмещенного перехода Ti/a-Si:H в 2 раза (с 4.1×10^{-5} до 8.2×10^{-5} А/см^2) и увеличение плотности прямого тока с 1.8×10^{-5} до 2.5×10^{-5} А/см^2 при бомбардировке ионами Ar с энергиями порядка 10 кэВ поверхности a-Si:H. Высота барьера Ti/a-Si:H(i) снижается на величину от 0,2 до 0.5 эВ.

Таким образом, обработка поверхности слоя a-Si:H ионами аргона позволяет формировать омические контакты в тонкопленочных полевых транзисторах, элементах памяти, солнечных элементах и других устройствах на основе нелегированных или слаболегированных пленок a-Si:H и, таким образом, избавиться от трудоемких, дорогостоящих, токсичных и взрывоопасных технологических операций легирования пленки a-Si:H.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Конькову О.И., сотруднику лаборатории физико-химических свойств полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за подготовку экспериментальных структур.

Работа выполнена с использованием научного оборудования РЦЗМкп РГРТУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

[1] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник. Обзор// ФТП. 2007, Т.41, Вып.11. С.1281-1308.

[2] У. Спир, П. Ле-Комбер. Фундаментальные и прикладные исследования материала, приготавливаемого в тлеющем разряде// в кн. Физика гидрогенизированного аморфного кремния/ Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски Вып.1. М.: Мир, 1987. 368 с.

[3] S.P. Vikhrov, N.V. Vishnyakov, V.A. Ligachev. The Influence of Band-Gap Localized States on Metall-Amorphous Hydrogenated Silicon Contact Parameters// Procc. SPII, 1992, N 1783, P. 600-603.

[4] Н.В. Вишняков, С.П. Вихров, В.Г. Мишустин, А.П. Авачев, И.Г. Уточкин, А.А. Попов. Формирование потенциальных барьеров в нелегированных неупорядоченных полупроводниках. // ФТП. 2005. Том 39. Вып.10. С. 1189-1194.

[5] Н.В. Вишняков. Влияние локализованных состояний на эффективную высоту потенциального барьера металл – аморфный гидрогенизированный кремний// Радиотехника. Т. 83, №11(18), 2019. С. 71-79.

[6] С.П. Вихров, Н.В..Вишняков, А.А..Маслов, В.Г..Мишустин, А.А..Попов. Способ создания омических контактов в тонкопленочных устройствах на аморфных гидрогенизированных полупроводниках Патент РФ на изобретение № 2229755 от 27.05.2004 г. (Заявка № 2002117585 от 01.07.2002 г.).

[7] А.П. Авачев, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, К.В. Митрофанов, В.Г. Мишустин, А.А. Попов. Способ создания омических контактов в тонкопленочных устройствах на аморфных нелегированных полупроводниках. Патент РФ на изобретение № 2392688 от 20.06.2010 г. (Заявка № 2009118861 от 20.05.2009 г.).

SURFACE ION TRACKS CREATED BY SWIFT HEAVY IONS UNDER GRAZING INCIDENCE

Pengfei Zhai[1,2], Yuhui Hu[1,2], Lijun Xu[1,2], Ruslan Rymzhanov[3,4], Wentao Wang[1,2], Shengxia Zhang[1,2], Peipei Hu[1,2], Zongzhen Li[1,2], Jian Zeng[1,2], Jiande Liu[1,2], Jinglai Duan[1,2], and Jie Liu[1,2]

[1]*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China,*
e-mail: zhaipengfei@impcas.ac.cn
[2]*School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*
[3]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation*
[4]*The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

The previous work has proven that the nature of transient molten phase in the solid materials induced by swift heavy ions (SHI) and recrystallization are the key factors for the final state of ion track [1,2]. For grazing incidence of SHI, the recrystallization is suppressed, while the nature of nanoscale liquid as the initial ion track can be further disclosed by study of the surface ion track. In the present work, single crystals TiO_2, TeO_2, CaF_2, $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) etc. were irradiated with swift heavy ions under grazing incidence at Heavy Ion Research Facility in Lanzhou (HIRFL) in Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences. The irradiated samples were characterized by using atomic force microscopy (AFM) in tapping mode. It was found that the morphology of surface ion tracks strongly depends on materials and electronic energy loss. The experimental results do not support the so-called periodic oscillation of electronic energy loss previously proposed by Akcöltekin et al. [3]. We propose that the formation mechanism of surface ion track irradiated with grazing-incidence SHI is mainly attributed to Rayleigh-Plateau instability.

[1] P. Zhai, S. Nan, L. Xu, W. Li, Z. Li, P. Hu, J. Zeng, S. Zhang, Y. Sun, J. Liu, Nucl. Instr. and Meth. 457 (2019) 72.

[2] L. Xu, R. A. Rymzhanov, P. Zhai, S. Zhang, P. Hu, X. Meng, J. Zeng, Y. Sun, J. Liu, Nano Lett. 23 (2023) 4502.

[3] E. Akcöltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius, M. Schleberger, Nature Nanotech. 2 (2007) 290.

EXPLORING SURFACE EXCITATION KINETICS IN DIELECTRICS UNDER SWIFT HEAVY ION IRRADIATION

R.A. Rymzhanov[1,2], J.H. O'Connell[3], V.A. Skuratov[1,4,5], A.E. Volkov[1,6,7]

[1]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia;*
[2]*The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan;*
[3]*Nelson Mandela University, Port Elizabeth, South Africa;*
[4]*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia;*
[5]*Dubna State University, Dubna, Moscow Region, Russia;*
[6]*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;*
[7]*National Recearch Centre Kurchatov Institute, Moscow, Russia.*

Swift heavy ions (SHIs) that penetrate a solid primarily lose their energy through electronic stopping. The high energy deposited by the incoming ion leads to significant electronic excitation on a femtosecond timescale, which is followed by the relaxation of the disturbed electron ensemble. This process is followed by the acceleration of target atoms on sub-picosecond timescales, resulting in the formation of a nanometer-scale damaged region within hundreds of picoseconds after the ion's passage. These structural alterations can have profound effects on the physical, chemical, and mechanical properties of the irradiated material. Due to these characteristics, accelerated ion beams are utilized as versatile tools for patterning and modifying nanometer-sized materials [1, 2], as well as for studying radiation stability in the context of cosmic rays and fission fragments [3-5]. Despite extensive experimental research, the mechanisms underlying surface damage induced by SHI irradiation remain incompletely understood.

This study reviews our findings from simulations of swift heavy ion (SHI) damage in near-surface regions of both amorphizable and non-amorphizable dielectrics irradiated with high-energy heavy ions. To investigate the structural changes in insulators induced by SHI irradiation, we employ a multiscale hybrid model [6-9]. This model integrates the Monte Carlo (MC) TREKIS code [8], which simulates the excitation of the electron subsystem and energy transfer to the target lattice, with molecular dynamics (MD) simulations that model the subsequent relaxation of the atomic subsystem [10-12].

Figure 1 illustrates the simulation results for surface modifications in Al_2O_3, WO_3 [13] and CeO_2 [14] under normal SHI irradiation conditions. The materials studied exhibited distinct relaxation kinetics of lattice energy deposited by the SHI [12]. Understanding the

underlying factors driving these differences is crucial for controlling nanofeature formation, which is essential for various nanostructuring technologies. The simulations demonstrate that WO_3 and CeO_2, with their lower viscosities and surface tensions, allow for a more pronounced extrusion of molten material in the early stages, resulting in the formation of spherically shaped crystalline hillocks or even through nanochannels in the case of tungsten oxide. Conversely, the higher surface tension and viscosity of Al_2O_3 restrict the protrusion of a liquid droplet from the surface, leading to the transient formation of semi-spherical hillocks [12], which requires additional post-irradiation annealing for recrystallization, aligning with experimental observations.

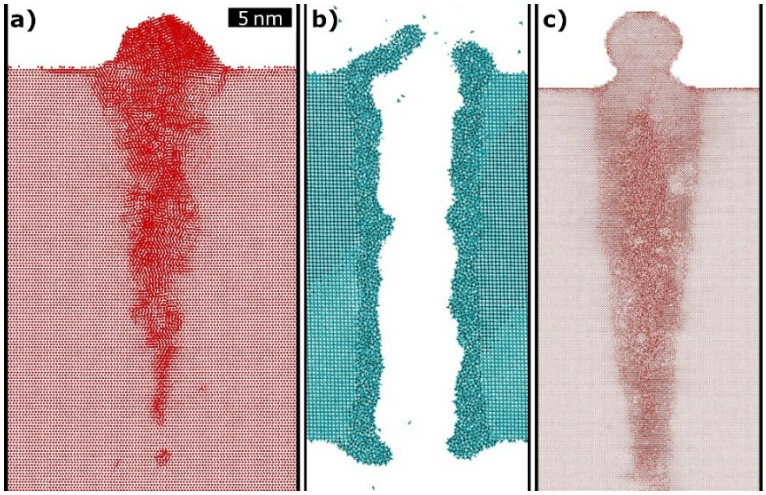


Fig. 1. The images of MD simulated supercells of (a) oxygen sublattice of Al_2O_3, (b) WO_3 [13] and (c) CeO_2 [14] after a passage of a swift heavy ion

The simulation of grazing ion irradiation on CeO_2 (fig. 2 *a, b, c*) reveals the formation of a rift at depths of approximately 1-3 nm, while at 5 nm, the protruded area exhibits a uniform in lenght structure. The kinetics of groove formation, surrounded by hillocks (1 nm depth), closely resemble those observed for CaF_2 in Ref. [15], involving a significant protrusion of molten material followed by the emission of atoms and atomic clusters. However, unlike the observations in CaF_2 (fig. 2 *d, e, f*), where chains of hillocks typically cover the rift at intermediate depths (~3-4 nm), no transition region was identified in CeO_2.

We hypothesize that the difference in surface track formation between CeO_2 and CaF_2 is due to the lower surface tension in CeO_2. As discussed in [15, 16], materials with lower surface tension tend to form grooves more readily. High surface tension inhibits the strong expulsion of molten material, resulting in the formation of a single protruding structure, which may then split into hillocks. In contrast, when surface tension is low, the molten material is expelled more rapidly, leading to the formation of two jets moving in opposite directions.

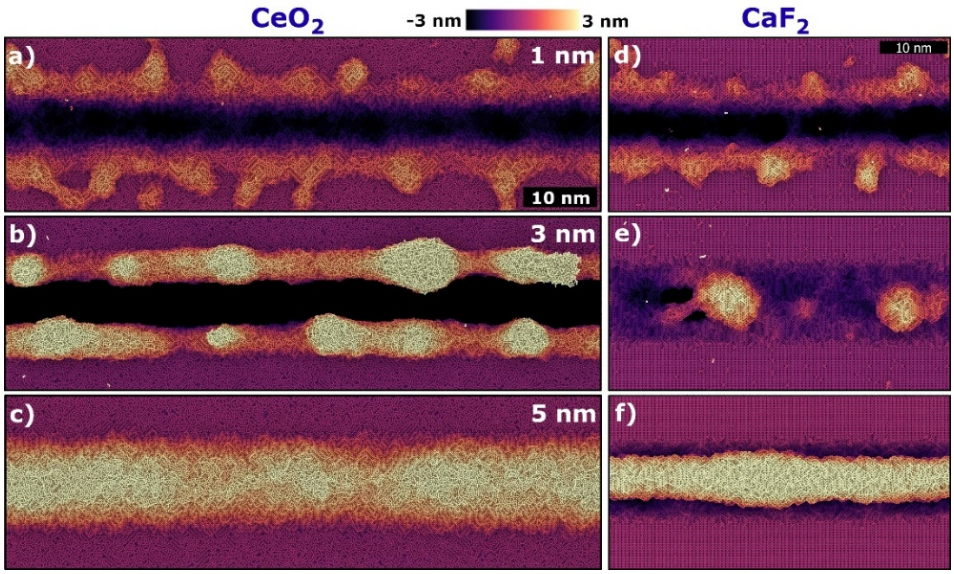


Fig. 2. Results of MD simulation of 200 MeV Au ion impacts parallel to the surface of CeO_2 at (a) 1 nm, (b) 3 nm and (c) 5 nm depth. (d), (e), (f) shows similar simulations for 100 MeV Pb ion in CaF_2. Atoms are colored according to their *Z* coordinates (counted from the surface) to reflect the height of the nanostructures

To sum up, our research has examined how the high-energy heavy ion irradiation affects the surfaces of various dielectrics. We found that the normal irradiation result in formation of spherical and semi-spherical nanostructures 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. Our findings are consistent with recent experiments, and shed light on the mechanisms of extreme excitation of surface and interface regions.

The work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP23484126).

[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] 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.

[7] R.A. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B. 365 (2015) 462–467.

[8] N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, J. Phys. D. Appl. Phys. 48 (2015) 355303.

[9] R.A. Rymzhanov, N. Medvedev, A.E. Volkov, Appl. Surf. Sci. 566 (2021) 150640.

[10] R. Rymzhanov, N.A. Medvedev, A.E. Volkov, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017) 475301.

[11] 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.

[12] 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.

[13] L. Xu, R.A. Rymzhanov, P. Zhai, S. Zhang, P. Hu, X. Meng, et al., Nano Lett. 23 (2023) 4502–4509.

[14] R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, V.A. Skuratov, J. Nucl. Mater. 604 (2024) 155480.

[15] R.A. Rymzhanov, M. Ćosić, N. Medvedev, A.E. Volkov, Appl. Surf. Sci. 652 (2024) 159310.

[16] M. Karlusic, R.A. Rymzhanov, J.H. O'Connell, L. Brockers, K.T. Luketic, Z. Siketic, et al., Surfaces and Interfaces. 27 (2021) 101508.

PRODUCTION OF NITROGEN-VACANCY CENTERS IN DIAMOND BY HIGHLY CHARGED IONS

L. Fu, Z. Zhang, H. Mou, C. Zhao Can, J. Guo, G. Du[1]

Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China, e-mail:
[1]Correspondence: gh_du@impcas.ac.cn

The nitrogen vacancy (NV) color center in diamond is of great significance in quantum information and quantum sensing because of its excellent quantum coherence quality and stability at room temperature. In this work, the production of NV color center in diamond was investigated by 2.97 MeV Ar11+ highly charged heavy ion irradition combined with the high temperature annealing process. It is found that the yield of NV color center in diamond samples was significantly increased after the irradiation with a fluence of 1×1014 ions/cm^2 and annealing. However, at a higher fluence of 1×1015 ions/cm^2, the irradiation seriously destroyed the lattice structure of the diamond, resulting in a significant decrease of the NV color center background. The results show that the concentration of NV color centers in diamond can be precisely controlled by highly charged ion irradiation, and the annealing temperature and duration also play an important role in regulating the color center yield. Furthermore, the dependence of the NV color center band gap on temperature and the charge exchange process of highly charged heavy ions in the material were also studied. These works provide experimental and theoretical support for the optimization of ion irradiation technology for the production of color centers in diamond.

EFFECTS OF AlN IRRADIATION WITH SWIFT HEAVY IONS: MULTISCALE MODELLING

M.A. Zemliakova[1, *], R.A. Rymzhanov[1, 2], V.A. Skuratov[1]

[1]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia, zemliakova@jinr.ru*

[2]*The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

This work focuses on modeling the radiation effects of swift heavy ions (SHI, SHI, $m > 4m_p, E > 0.5\frac{MeV}{nucl}$) in AlN. This material was chosen because it holds promise for use in nuclear reactors as an inert matrix for fuel [1]. The development of such a matrix is important, as humanity needs to find ways to utilize plutonium and other minor actinides.

As is well known, all processes occurring within the track of a swift heavy ion can be well-separated in time [2], which enables the use of multiscale modeling. To describe the ion's impact and subsequent electron kinetics, the TREKIS model, based on Monte Carlo methods [2], was used. Following this, molecular dynamics (MD) methods [3] were applied during the atomic dynamics stage to trace the movement of atoms. The irradiating ions used were Ar, Xe, and Bi, with energies of 100, 158, and 700 MeV, respectively.

The first step involved modeling the ion impact on the material and the subsequent electron kinetics of AlN with the help of the TREKIS model. The method is based on the dynamical structure factor and the complex dielectric function formalism. In this framework, the scattering cross-section is calculated with applying the energy loss function $\mathbf{Im}\left[\frac{-1}{\boldsymbol{\varepsilon(\omega,q)}}\right]$, that can be reconstructed from experimental or calculated data – complex refractive index of the material and x-ray photon attenuation length, where $\boldsymbol{\varepsilon(\omega, q)}$ is complex dielectric function of the material [2].

After calculating the loss function, Monte Carlo modeling of the ion impact on the material and subsequent electron kinetics of AlN were performed. As shown in Figure 1a, by 100 femtoseconds after the ion impact, the energy transferred to the electron subsystem dissipates, and regions with a constant electron density emerge. Figure 1b illustrates that the decrease in mass and energy of the swift heavy projectile leads to a reduction in the energy transferred to the ion subsystem.

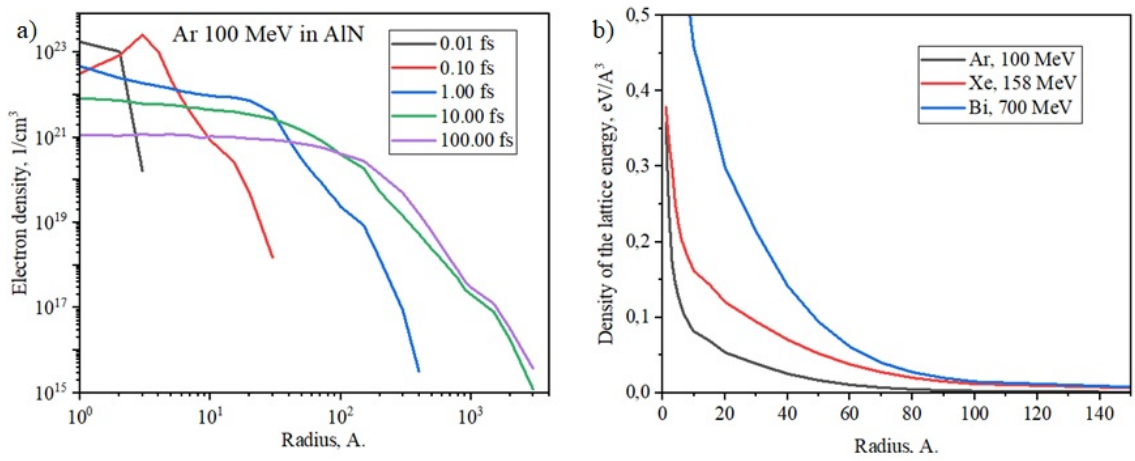


Fig. 1. a) radial dependence of the electron density in ion track, b) density of the energy transferred into AlN lattice (100 fs after ion impact)

The next step of the study involved modeling the relaxation of the ionic subsystem using molecular dynamics, both in the bulk and at the surface. To do this, it was first necessary to define an interatomic potential that best describes the interatomic forces. In this work, the Tersoff potential [4] and the Vashishta potential [5] were compared. To evaluate their accuracy, the elastic constants, cohesive energy, and lattice parameters at temperatures of 0 and 300 K were calculated using both potentials. Additionally, as an important test, the melting temperature of AlN was calculated. It was found that the rapid increase in atomic displacement, indicating the melting of the material, occurs entirely in the boundary region, which aligns with the experimentally defined melting temperature range of the material when the Vashishta potential is applied. Therefore, the Vashishta potential was selected for use in future modeling.

The first part of the study focused on modeling the irradiation effects in bulk samples. The results are shown in Figure 2. As seen in the images, no track formation occurs after Ar ion impact and nanometer-sized defect clusters form after Xe and Bi ion irradiation. The recovery time of the damaged region after Bi ion impact is approximately 30 ps.

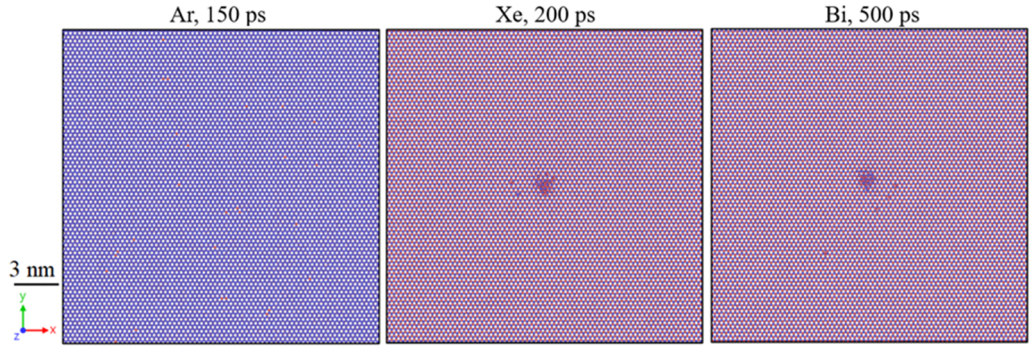


Fig. 2. AlN atoms positions after the ions impact (bulk model). Energies of ions: Ar – 100 MeV, Xe - 158 MeV, Bi – 700 MeV

The second part of the study involved modeling the surface effects caused by SHI irradiation. The results are presented in Figures 3 and 4. As seen, Ar ions do not create any significant damage on the surface or in the near-surface region, while Xe ions create a surface hillock with a height of about 1.5 nm and a conical near-surface latent track. The difference in behavior can be attributed to the fact that after Xe irradiation, the sample reaches its melting temperature, unlike with Ar ions, causing atoms to be expelled from the damaged region. The most pronounced damage occurs with the Bi ion impact – it creates a hillock with a height of approximately 8 nm and cavities in the near-surface region. The formation of the hillock is due to the strong protrusion of molten material from the damaged volume, resulting from significant heating and a rapid increase in pressure.

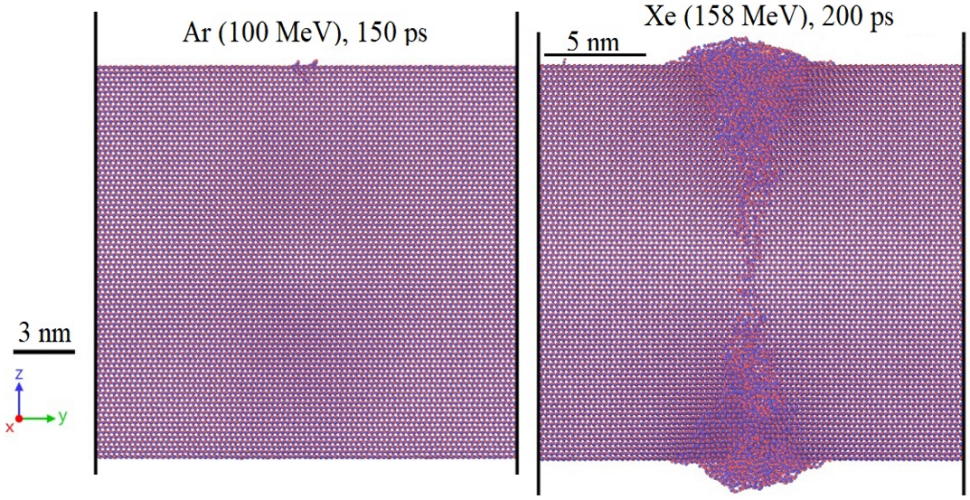


Fig. 3. AlN atoms positions after the Ar and Xe ions impact (open-surface model)

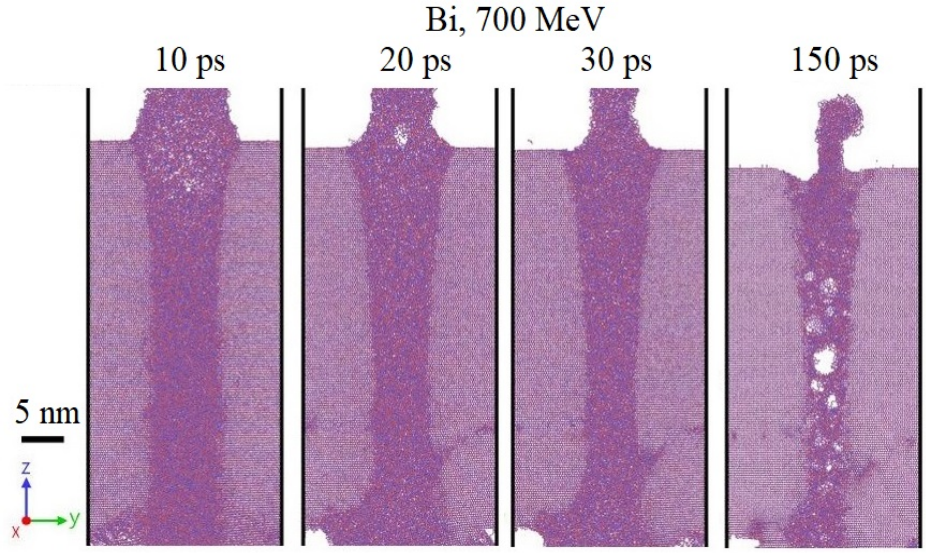


Fig. 4. AlN atoms positions after the Bi ion impact (open-surface model)

A conclusion can be drawn as follows:

a) In bulk AlN, ion tracks are not formed; only a few point defects along the ion trajectory are observed. This is due to the strong recrystallization ability of AlN.

b) Modeling of surface effects after Xe and Bi SHI impacts showed the formation of hillocks and cone-shaped tracks containing nanometer-sized cavities. This is because the presence of the surface suppresses the recrystallization processes.

[1] В.А. Скуратов, А.Е. Ефимов, Д.Л. Загорский, "Модификация поверхности Al_2O_3 высокоэнергетическими ионами висмута," Физика твердого тела, том 44, вып. 1, 2002.

[2] N. Medvedev, A.E. Volkov, R. Rymzhanov, F. Akhmetov, S. Gorbunov, R. Voronkov and P. Babaev, «Frontiers, challenges, and solutions in modeling of swift heavy ion effects in materials», *J. Appl. Phys.*, vol. 133, no. 10, 2023.

[3] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.

[4] M. Tungare, Y. Shi, N. Tripathi, P. Suvarna, and F. Shahedipour-Sandvik, «A Tersoff-based interatomic potential for wurtzite AlN», *Phys. status solidi*, vol. 208, no. 7, pp. 1569–1572, 2011.

[5] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, and J. P. Rino, «Interaction potential for aluminum nitride: A molecular dynamics study of mechanical and thermal properties of crystalline and amorphous aluminum nitride», *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 3, p. 33514, 2011

ФОРМИРОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ТОНКИХ ПЛЁНОК V3SI СОВМЕСТНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ С ИОННЫМ АССИСТИРОВАНИЕМ

FABRICATION OF SUPERCONDUCTING V3SI FILMS BY PULSED MAGNETRON CO-SPUTTERING WITH ION ASSISTANCE

С.Ю. Хыдырова[1,2], С.С. Романов[1], И.С. Фетисов[1], Т.И. Мавлявиев[1], В.А. Кулаков[1], К.А. Барков[3], В.В. Ковалюк[2,4], Г.Н. Гольцман[5,6], К.М. Моисеев[1]

S.Yu. Hydyrova[1,2], S.S. Romanov[1], I.S. Fetisov[1], T.I. Mavliaviev[1], V.A. Kulakov[1], K.A. Barkov[3], V.V. Kovalyuk[2,4], G.N. Goltsman[5,6], K.M. Moiseev[1]

[1]Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия, hydyrova@bmstu.ru

[2]Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

[3]Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

[4]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

[5]Московский педагогический университет, Москва, Россия

[6]Российский квантовый центр, Москва, Россия

In this work, the mass deposition rates of V films obtained by pulsed magnetron sputtering were investigated using quartz microweighing. V_xSi_{1-x} films were fabricated by magnetron co-sputtering and their electrical properties depending on the components ratio and bias potential of the substrate holder were investigated. It was shown that sheet resistance decreases with an increase in the V fraction from 70 to 80 %.

Материалы со структурой A15 являются перспективными для сверхпроводниковых однофотонных детекторов SNSPD; для применений в квантовых вычислениях на основе ионов в ловушке особенно интересны сверхпроводники с более высокой критической температурой T_C по сравнению с широко применяемым NbN: в частности, соединения, Nb_3Al, Nb_3Si, Nb_3Ge [1], для которых T_C составляет ~19, ~20 и ~23 К соответственно. Формирование тонких плёнок данных материалов возможно физическим и химическим осаждением из газовой фазы, однако для достижения высокой T_C необходима высокая степень кристалличности плёнки и формирование при температурах ~700…900°C [2].

Альтернативным материалом для SNSPD может являться V_3Si с T_C ~17,1 K, плёнки которого демонстрируют наибольшую T_C при температурах формирования ~600°C [3] и преимущественно формируются химическим осаждением из газовой фазы или магнетронным распылением в импульсном режиме. Поскольку сверхпроводящие свойства плёнок V-Si зависят прежде всего от их фазового состава и степени кристалличности, для разработки технологии формирования ультратонких плёнок V_3Si с высокой T_C целесообразно рассмотреть иные методы повышения степени кристалличности при магнетронном распылении помимо нагрева подложки, в частности, импульсное распыление, а также осаждение с ионным ассистированием и смещением потенциала подложки: известно, что ионное ассистирование влияет на структуру плёнки, её нуклеацию и кристаллографическую ориентацию [4], а магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HiPIMS) позволяет значительно уменьшить размер кристаллитов, что положительно влияет на сверхпроводящие свойства V_3Si [5].

В данной работе исследуется влияние импульсного режима магнетрона и потенциала смещения подложкодержателя на скорость роста V и электрические свойства плёнок V-Si для формирования сверхпроводящих плёнок V_3Si с ионным ассистированием.

Плёнки V-Si формируются на установке ВУП-11М методом совместного магнетронного распыления из двух источников с диаметром мишени 2’’ с возможностью ионного ассистирования сеточным источником ионов. Для питания магнетронов используются импульсный блок питания APEL-M-1.5PDC-800-2, работающий в DC или импульсном режиме, и ВЧ блок питания Advanced Energy Cesar 1310 с согласующим устройством Advanced Energy VarioMatch VM 1000. Для каждого из компонентов по отдельности в зависимости от мощности магнетрона измеряется удельная массовая скорость осаждения (рис. 1) методом кварцевого микровзвешивания. Выбор DC блока питания для V и ВЧ блока для Si обеспечивает требуемое атомное соотношение компонентов вблизи стехиометрического состава V_3Si.

Влияние параметров импульсного режима магнетронного распыления ванадия на массовую скорость осаждения плёнки исследуется при коэффициенте заполнения импульса от 20 до 80 %, частоте импульсов от 10 до 40 кГц и мощности магнетрона 100, 200 и 300 Вт (рис. 2 *а*, *б, в*).

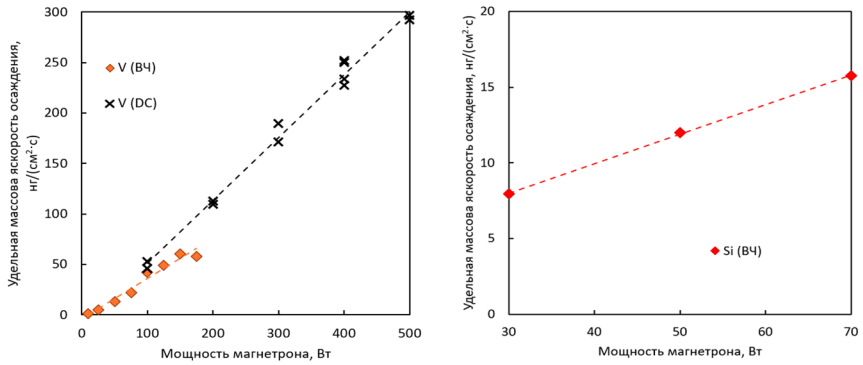
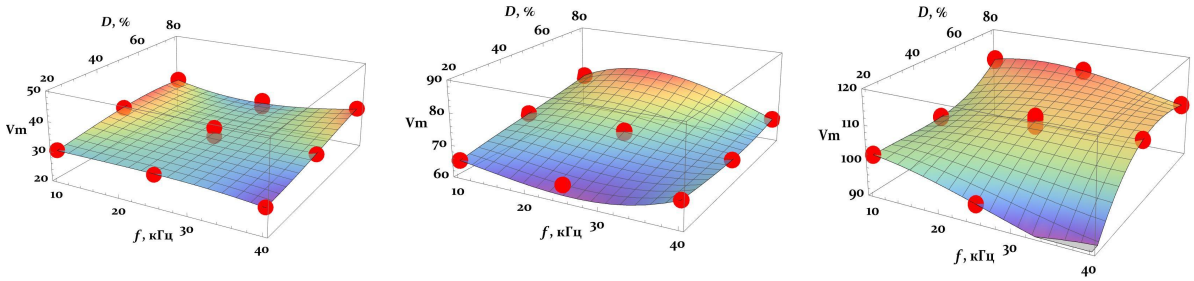


Рис. 1. Скорости осаждения V и Si в зависимости от мощности магнетрона



а **б** **в**

Рис. 2. Удельная массовая скорость осаждения V при распылении в импульсном режиме в зависимости от коэффициента заполнения импульса *D* и частоты *f* при мощности магнетрона: а) 100 Вт, б) 200 Вт, в) 300 Вт

Подложки SiO_2, Si_3N_4, Si, и сапфира R-среза (далее Sp) предварительно очищаются в плазме аргона на установке MPC-One либо в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне, изопропиловом спирте и воде. Плёнки V_xSi_{1-x} номинальной толщиной ~100 нм осаждаются при следующих параметрах: остаточное давление не более 5×10^{-3} Па, рабочее давление 0,2 Па, поток Ar 2,6 л/ч. Плёнки с долей V 70, 75, 80 % (ат.) формируются при мощности магнетрона для V 202 Вт, а для Si 84, 63 и 44 Вт соответственно. Поверхностное сопротивление плёнок R_S (рис. 3) измеряется четырёхзондовым методом на установке JG ST2253.

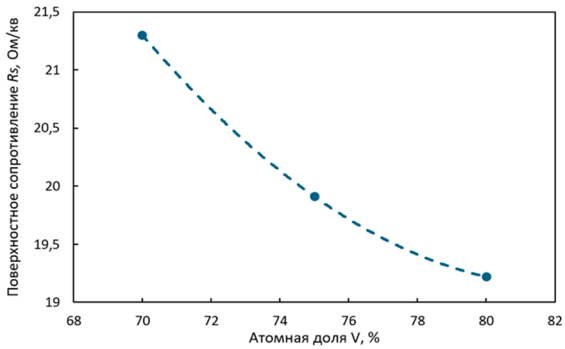


Рис. 3. Зависимость поверхностного сопротивления плёнок V_xSi_{1-x} от доли V

Плёнки $V_{75}Si_{25}$ формируются при мощности магнетронов 202 Вт для V и 63 Вт для Si. Потенциал смещения на подложкодержателе U_{bias} в диапазоне от 0 до 200 В обеспечивается с помощью блока питания Maisheng MP20010D. Корреляции поверхностного сопротивления с потенциалом смещения выявить не удалось (табл. 1). Далее планируется исследование критической температуры данных плёнок, а также формирование плёнок меньшей толщины.

Табл. 1. Параметры плёнок V_xSi_{1-x}

№	Подложка	Очистка	U_{bias}, В	R_S, Ом/кв
247	Si	Плазма	0	18,12
255	Si	Плазма	200	18,84
232	Si	УЗВ	150	21,17
237	Si	УЗВ	200	19,6
246	Si_3N_4	Плазма	0	18,29
254	Si_3N_4	Плазма	200	18,16
234	Si_3N_4	УЗВ	150	19,1
248	SiO_2	Плазма	0	18,93
257	SiO_2	Плазма	200	19,1
226	SiO_2	УЗВ	0	19,91
233	SiO_2	УЗВ	150	18,55
243	SiO_2	УЗВ	200	21,25
244	Sp	Плазма	0	18,8
251	Sp	Плазма	200	17,61
240	Sp	УЗВ	200	17,49

В дальнейшем планируется смещение потенциала подложкодержателя одновременно с ионным ассистированием при распылении V в импульсном режиме для получения плёнок V_3Si и исследование их сверхпроводящих свойств и структуры.

Работа поддержана в части изготовления грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FSME-2025-0002, в части численного моделирования и экспериментального исследования – грантом Российского научного фонда № 23-79-00056, в части исследования структуры – грантом Российского научного фонда № 23-79-10294.

[1] V.V. Kovalyuk et al., Radiophysics and Quantum Electronics, Springer, Vol. 66, № 11, (2024) 839–892.

[2] J.R. Gavaler, High Tc superconducting films, Journal of Vacuum Science and Technology 18, 247 (1981)

[3] O. Michikami, H. Takenaka, Japanese Journal of Applied Physics, 1982.

[4] M. H. Francombe, J. L. Vossen Physics of Thin Films., vol. 18, Elsevier, 1994, 245.

[5] R. Valizadeh, C. Benjamin, J. Conlon, IPAC'23 - 14th International Particle Accelerator Conference, 2023

THERMAL ANNEALING OF ALKALI AND ALKALINE-EARTH HALIDES IRRADIATED WITH SWIFT IONS AT ROOM TEMPERATURE

M.V. Sorokin[1], Zh.B. Malikova[2], G.M. Aralbayeva[2], D.Kh. Kenbayev[3], A.S. El-Said[4], M. Izerrouken[5], A.K. Dauletbekova[2], A.T. Akilbekov[2], I. Ahmad[6]

[1]*National Research Centre 'Kurchatov Institute', Moscow, Russia, m40@lab2.ru;*
[2]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;*
[3]*Shakarim University, Semey, Abai Region, Kazakhstan;*
[4]*King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia;*
[5]*Nuclear Research Center of Draria, Algiers, Algeria;*
[6]*National Centre for Physics, Islamabad, Pakistan.*

Halides of alkali and alkaline-earth metals form typical ionic crystals with a wide band gap. Alongside with the self-trapping property of excitons and valence holes, this provides mechanism of conversion of radiation-induced electronic excitations to Frenkel defects in the anion sublattice [1, 2]. These defects due to their optical absorption within the gap are known as color centers. They give a useful technique for basic research of the irradiation effects on solids and many practical applications from photonics to dosimetry [3, 4].

Thermal stability of the color centers depends both on the material and irradiation conditions. Swift ions deposit overwhelming part of their energy into electronic subsystem, creating a halo of color centers around their trajectories. The heavy ions, having the linear energy transfer above a threshold of ~10 keV/nm, produce also the track core – a highly damaged region of 1-2-nm radius, which can be revealed with chemical etching, TEM, SAXS, SFM, and other techniques. Although the track core formation in the halide crystals can be explained as migration of the color centers in the early stage after the ion passage [5, 6], the radiation damage, induced by extremely dense electronic excitation, remains an open question [7].

Alkali halide crystals, in particular LiF and NaCl, irradiated with swift ions at room temperature contain the single F centers and complex F_n centers, those concentration depends on the energy loss and applied fluence [8, 9]. Formation of the F_n centers ($n \leq 4$) and larger nF aggregates occurs just after creation of the single F centers, those are mobile in the ionized or excited state [10]. The F centers, avoided recombination and aggregation, remain stable at room temperature (unless optically excited). The complimentary H centers however are mobile at cryogenic temperatures, so just their aggregates can be found at room temperature.

Thus, annealing of the irradiated alkali halide crystals starts at about 400 K from decreasing of the F-center concentration, alongside with the F_2/F_3^+ absorption peak. We assume that the F centers become mobile and the following reactions take place

$$F + F \rightarrow F_2 \ , \qquad F + F_n \rightarrow F_{n+1} \ , \qquad F + H_n \rightarrow H_{n-1}.$$

Reaction $F + H_2 \rightarrow H$ releases mobile interstitials, which further interactions should be considered. Modelling of the reactions [11] with the activation energy for diffusion of the F centers of about 1.3 eV give the reasonable results up to ~500 K, when decay and the Ostwald ripening of the complex centers and aggregates should be considered. Annealing above 600 K allows to observe intrinsic or impurity metal colloids [9]. The complimentary halogen aggregates form gas bubbles, that can be detected with NMR for fluorides. Further heating leads to complete annealing of the radiation damage, include the track core indications.

Although alkaline-earth halides share many properties with the alkali-halide crystals, two features are important for their response on the irradiation with swift ions. Firstly, the mechanism of defect creation during decay of the electronic excitations is much less efficient even for cubic lattice in CaF_2 and BaF_2 [4, 12]. Secondly, the single F centers are much more mobile in many alkaline-earth halides, and in the mentioned fluorides remain mobile below room temperature, so the simplest intrinsic color center in such crystals become F_2. In barium fluoride the F_2 absorption peak has maximum at 1.62 eV (fig. 1). Annealing of the crystals in the range of 400-450 K leads to a sharp decrease of the peak [13], that corresponds to the intensity maximum of the thermoluminescence.

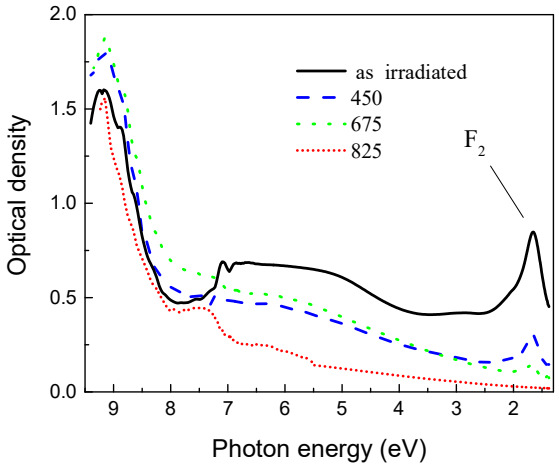


Fig. 1. Absorption spectra of the barium fluoride crystal irradiated with 1×10^{14} 220-MeV ^{132}Xe ions per cm^2, measured after the indicated annealing steps

Due to simultaneous increase of the absorption band at 9-10 eV, which is supposedly originated by interstitial aggregates, we assume decay of some complex interstitial centers, release of the interstitials and reactions

$$H + H_n \rightarrow H_{n+1} \quad \text{and} \quad H + F_2 \rightarrow F$$

The mobile F centers, released in the second reaction, should either recombine or aggregate.

[1] N. Itoh, A.M. Stoneham, Materials Modification by Electronic Excitations. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.

[2] B.W. Fowler, Physics of Color Centers. New York, London: Academic Press Inc., 1968

[3] U. Sharopov, T. Juraev, S. Kakhkhorov, Kh. Juraev, M. Kurbanov, M. Karimov, D. Saidov, A. Kakhramonov, F. Akbarova, I. Rakhmatshoev, O. Abdurakhmonov, Next Materials 8 (2025) 100548.

[4] A. Batool, M. Izerrouken, M.V. Sorokin, S.O. Aisida, M. Mushtaq, J. Hussain, I. Ahmad, M.Q. Malik, A. Faridi, T. Zhao, Radiation Effects and Defects in Solids 178 (2023) 314

[5] E.A. Kotomin, V. Kashcheyevs, V.M. Kuzovkov, K. Schwartz, C. Trautmann, Phys. Rev. B 64 (2001) 144108

[6] M.V.Sorokin, K.Schwartz, S.O. Aisida, I. Ahmad, A.M. Sorokin, M. Izerrouken, Nucl. Instr. and Meth. B 485 (2020) 32

[7] Y. Chen, L. Shi, Y. Wang, R. Cheng, J. Yang, L. Chen, W. Fan, J. Dong, Acta Physica Sinica 73 (2024) 156401

[8] M.V. Sorokin, K. Schwartz, C. Trautmann, A. Dauletbekova, A.S. El-Said, Nucl. Instr. and Meth. B 326 (2014) 307

[9] K. Schwartz, A.E. Volkov, M.V. Sorokin, R. Neumann, C. Trautmann, Phys. Rev. B 82 (2010) 144116

[10] M.V. Sorokin, K. Schwartz, V.I. Dubinko, A.N. Khodan, A.K. Dauletbekova, M.V. Zdorovets, Nucl. Instr. and Meth. B 466 (2020) 17

[11] M.V. Sorokin, Z.B. Malikova, A.K. Dauletbekova, G. Baubekova, G.M. Aralbayeva and A.T. Akilbekov, Materials Research Express, 11 (2024) 076201

[12] A.S. El-Said, Radiation Phys. And Chem. 227 (225) 112369

[13] R. Assylbayev, D. Kenbayev, A. Dauletbekova, B. Saduova, G. Aralbayeva, A. Akilbekov, Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University. Physics, Astronomy Series 148 (224) 7

МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ
MODELING OF MULTIPARTICLE INTERACTIONS IN SEMICONDUCTOR HETEROJUNCTIONS

Д.Д. Артемьев[1], К.В. Бухенский[1], А.Б. Дюбуа[1], А.Н. Конюхов[1], С.И. Кучерявый[2], А.С. Сафошкин[1]

D.D. Artemiev[1], K.V. Bukhensky[1], A.B. Dubois[1], A.N. Konukhov[1], S.I. Kucheryavyy[2], A.S. Safoshkin[1]

[1]Кафедра высшей математики, Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, 390005, ул. Гагарина, д. 59/1, Рязань, Российская Федерация, Dubois.a.b@rsreu.ru

[2]Кафедра общей и специальной физики, Обнинский институт атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета МИФИ, 249039, тер. Студгородок, д. 1, г. Обнинск, Калужская область, Российская Федерация

The paper considers the mechanisms of many-particle interactions in a heavily doped semiconductor heterojunction approximated by a triangular potential profile when the ground and excited subbands of size quantization are filled. The decisive role is played by electron-electron interactions, for the analysis of which it is necessary to take into account various channels of transmission of disturbances from sources.

В работе рассмотрены механизмы многочастичных взаимодействий в сильнолегированном полупроводниковом гетеропереходе $Al_xGa_{1-x}/GaAs$, аппроксимированном треугольным потенциальным профилем, когда заполнены основная и возбужденная подзоны размерного квантования (рис. 1). Определяющую роль играют электрон-электронные взаимодействия [1-3], для анализа которых необходимо учитывать различные каналы прохождения возмущения от источников.

В работах [4-6] была предложена схема – модель взаимодействий, включая «источники» возмущений, возможные «восприемники» первичного возмущения и мыслимые сценарии электрон-электронного взаимодействия в системе 2D электронов, ведущих к формированию времени электрон-электронных взаимодействий $\tau_q^{\exp}$, измеряемого на опыте (рис. 2).

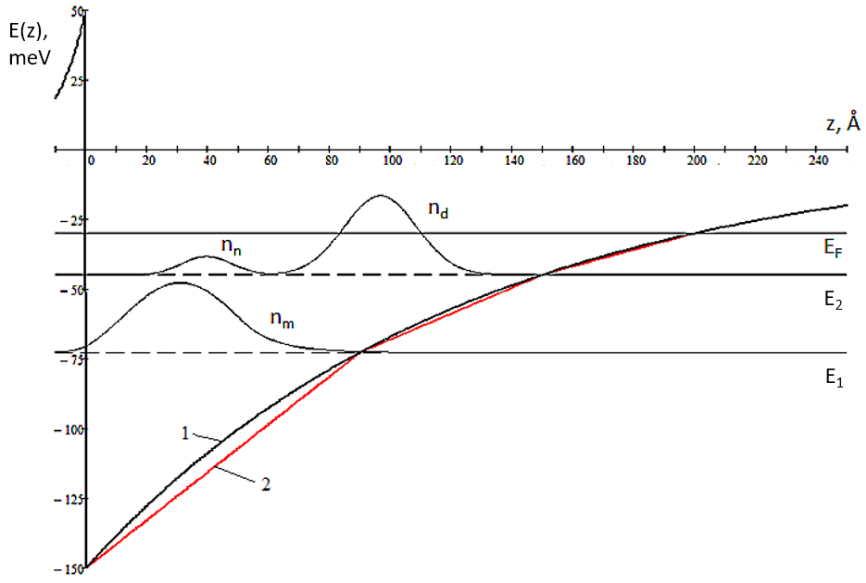


Рис. 1. Энергетическая диаграмма зоны проводимости $E_c(z)$ гетероперехода с двумя заполненными подзонами размерного квантования E_1 и E_2; n_m и $n_{n,d}$ – поверхностные концентрации 2D электронов, E_F – энергия Ферми

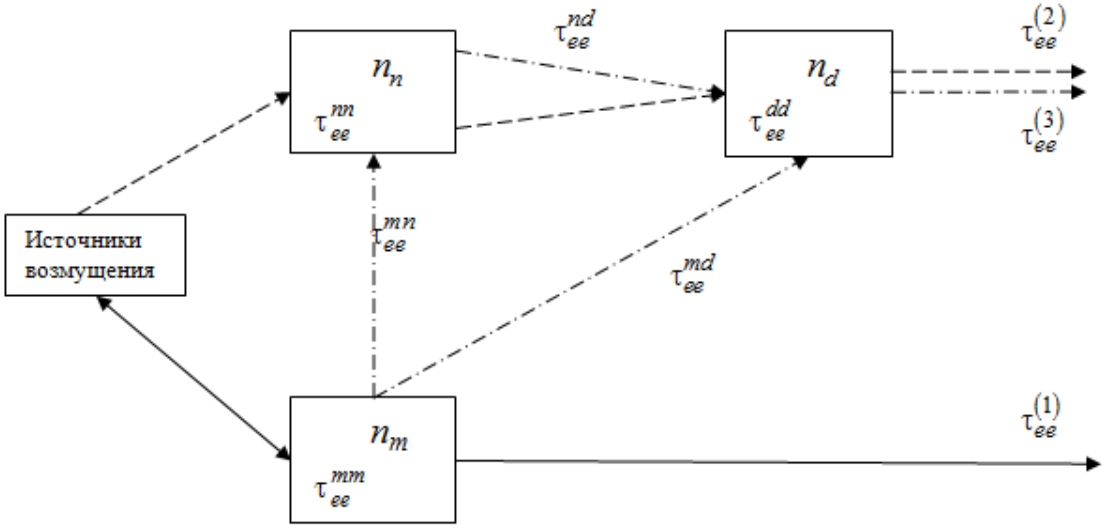


Рис. 2. Схема-модель каналов прохождения возмущения от источников

К источникам возмущения (рис. 2) для электронов в гетеропереходе относятся изолированные доноры N_D^+, акцепторы непреднамеренного, фонового легирования N_A^-, островки роста длиной Λ и высотой Δ, колебания мольной доли δx как артефакты технологии синтеза [7-9].

Рассмотрены возможные версии (сценарии) восприятия возмущения от источников и формирование за счет электрон-электронного взаимодействия $\tau_q^{\exp}$ – фактора столкновительного уширения уровней Ландау [10-11]:

1) возмущение воспринимается 2D электронами n_m на основном уровне размерного квантования: $\tau^{(1)} \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{mm}\right) \Rightarrow \tau_{ee}^{(1)}$.

2) возмущение воспринимает сателлит n_n на уровне E_p размерного квантования: $\tau^{(2)} \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{nn}\right) \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{nd}\right) \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{mn}, \tau_{ee}^{nd}\right) \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{mm}, \tau_{ee}^{dd}, \tau_{ee}^{md}\right) \Rightarrow \tau_{ee}^{(2)}$.

3) возмущение воспринимают 2D-электроны на уровне E_1, т.е. 2D-n_m: $\tau^{(3)} \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{mm}\right) \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{mn}, \tau_{ee}^{md}\right) \Rightarrow \left(\tau_{ee}^{nn}, \tau_{ee}^{dd}, \tau_{ee}^{nd}\right) \Rightarrow \tau_{ee}^{(3)}$.

Для описания эффектов электрон-электронного взаимодействия при концентрациях, достаточных для заполнения двух подзон размерного квантования, необходимо рассматривать электронный газ как слабонеоднородную квантовую плазму в гидродинамическом приближении [12-14].

С точностью до второго члена разложения внешнего возмущающего потенциала выражение для времени электрон-электронного взаимодействия по каждому из сценариев может быть представлено в виде [10, 15]

$$\frac{1}{\tau_{ij}^{ee}} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{k,m} \sum_{\mathbf{q}} \left|V_{tot}(\mathbf{q},\omega)\right|^2 \sum_{\mathbf{k},\mathbf{p}} \delta\left(E_j\left(\mathbf{k}+\mathbf{q}\right) + E_l\left(\mathbf{p}-\mathbf{q}\right) - E_i\left(\mathbf{k}\right) - E_k\left(\mathbf{p}\right)\right) \times$$
$$\times f_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{p}} \left(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right)\left(1 - f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}\right)$$

где $V_{tot}\left(\mathbf{q},\omega\right)$ – матричный элемент полного потенциала экранирования, который является Фурье-образом внешнего потенциала экранировки $V_{ext}\left(\mathbf{r}\right)$.

Решение задачи о нахождении аналитических выражений для времен релаксации сводится к нахождению элементов тензора экранирования для следующих типов взаимодействий [15]:

1. Внутриподзонное взаимодействие, ведущее к переходам внутри подзоны (матричные элементы V_{tot}^{mmmm}, V_{tot}^{pppp} времена релаксации τ_{mm}^{intra}, τ_{pp}^{intra}, индекс p может принимать значения n и d).

2. Внутриподзонное взаимодействие, ведущее к переходам между подзонами (матричные элементы V_{tot}^{mpmp}, V_{tot}^{pmpm}, времена релаксации τ_{mp}^{intra}, τ_{pm}^{intra}).

3. Межподзонное взаимодействие, ведущее к переходам внутри подзоны (матричные элементы $V_{tot}^{mmpp} = V_{tot}^{ppmm}$, времена релаксации $\tau_{mm}^{\text{inter}} = \tau_{pp}^{\text{inter}}$).

4. Межподзонное взаимодействие, ведущее к переходам между подзонами (матричные элементы $V_{tot}^{mppm} = V_{tot}^{pmmp}$, времена релаксации $\tau_{mp}^{\text{inter}} = \tau_{pm}^{\text{inter}}$).

Верхний индекс для времен релаксации обозначает характер взаимодействия (*intra* – для внутриподзонного, *inter* – для межподзонного), нижний – при $i = j$ переходы внутри подзоны, $i \neq j$ – переходы между подзонами.

Расчет времени электрон-электронных взаимодействий является одним из важных параметров при решении различных задач, в том числе, задач распространения электромагнитного излучения в планарных полупроводниковых структурах [16].

[1] P.T. Coleridge. Semicond. Scl. Technol. 5, 961-966 (1990).

[2] D. R. Leadley, R. J. Nicholas, J. J. Harris and C. T. Foxon. Sem. Sci. Tech., 5, 1081 (1990).

[3] Алферов Ж.И., Иванов С.В., Копьев П.С., Мельцер Б.Я., Полянская Т.А., Савельев И.Г., Устинов В.М., Шмарцев Ю.В. ФТП, 19, 1199 (1985).

[4] А.Б. Дюбуа, В.И. Кадушкин. Вестник РГПУ, 1(9), 151-160 (2002).

[5] А.Б. Дюбуа, В.И. Кадушкин. Радиоэлектроника, №5 (2002).

[6] Kadushkin V.I., Dubois A.B. Phys. Low-Dim. Struct., 11/12, 27-37 (2002).

[7] V.I. Kadushkin, A.B. Dubois, F.M. Tsahhaev, A.P. Melehov, Yu.N. Gorbunova. Phys. Low – Dim. Struct., 9/10, 1 – 12, (2002).

[8] V.I. Kadushkin, A.B. Dubois. Phys. Low – Dim. Struct., 7/8, 7 – 24, (2003).

[9] Кадушкин В.И. ФТП, 39(2). 242-246 (2005).

[10] Дюбуа А.Б., Зилотова М.А., Кучерявый С.И., Сафошкин А.С. Вестник РГРТУ. 3(45). 88-92 (2013).

[11] Ambartsumyan V.A., Andryushchenko E.A., Bukhenskyy K.V., Dubois A.B., Dvoretskova E.A., Gordova T.V., Kucheryavyy S.I., Mashnina S.N., Safoshkin A.S. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 5(3). 343-353 (2014).

[12] K.V. Bukhenskyy, A.B. Dubois, T.V. Gordova, S.I. Kucheryavyy, S.N. Mashnina, A.S. Safoshkin. Physics Procedia, vol. 71, pp. 359-363 (2015).

[13] A.V. Baskakova, K.V. Bukhenskyy, A.B. Dubois, S.I. Kucheryavyy, S.N. Mashnina, A.S. Safoshkin. Journal of Physics: Conference Series, vol. 747, p. 012026 (2016).

[14] A.A. Baukov, K.V. Bukhenskyy, A.B. Dubois, S.I. Kucheryavyy, S.N. Mashnina, A.S. Safoshkin, E.Yu. Shchigorev. Journal of Physics: Conference Series, vol. 941, p. 012059 (2017).

[15] Дюбуа А.Б., Кучерявый С.И., Сафошкин А.С. Известия вузов. Физика. 64. 4(761), 163-169 (2021).

[16] Бухенский К.В., Дюбуа А.Б., Конюхов А.Н. Кучерявый С.И., Сафошкин А.С. Ученые записки физического факультета Московского университета. 1, 2310301 (2023).

ВЛИЯНИЕ ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiAlSiN, TiAlSiCN
INFLUENCE OF PROTON IRRADIATION ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE AND PROPERTIES OF TiAlSiN, TiAlSiCN COATINGS

С.В. Константинов[1], И.В. Чижов[2], Ф.Ф. Комаров[1], В.А. Зайков[2]
S.V. Konstantinov[1], I.V. Chizhov[2], F.F. Komarov[1], V.A. Zaikov[2]

[1]Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко» БГУ, Минск, Республика Беларусь, svkonstantinov@bsu.by
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Samples of nitride and carbonitride coatings TiAlSiN, TiAlSiCN on different types of substrates were deposited. Radiation resistance tests of the formed TiAlSiN, TiAlSiCN coatings were carried out under irradiation with hydrogen ions H+ (protons) with the energy of $E = 500$ keV in the fluence range of $D = 1 \cdot 10^{16}$ *ion/cm²*, $D = 2.5 \cdot 10^{16}$ *ion/cm²*, $D = 5\ 10^{16}$ *ion/cm²*, and $D = 1\ 10^{17}$ *ion/cm²*. X-ray structural and phase analysis of TiAlSiN, TiAlSiCN coatings was carried out using an ADANI PowDiX 600/300 X-ray diffractometer. The morphology and roughness of the irradiated coatings were studied using atomic force microscopy (AFM). At all the irradiation fluences studied, no phase segregation of the solid solution of the (Ti, Al)N, (Ti, Al)(C, N) coatings as the main phase was detected. Blistering and flecking were also not detected.

С целью обеспечения надежного функционирования механических узлов космических аппаратов (КА) требуется применение износостойких покрытий, обладающих антифрикционными свойствами. Внесение в состав покрытия TiAlN добавок углерода, меди или кремния позволяет уменьшить коэффициент трения и увеличить срок эксплуатации механического узла [1, 2].

Особенно важным свойством материалов, используемых в космическом приборостроении является радиационная стойкость. За время эксплуатации КА в течении 10 лет поглощённая доза протонного облучения составляет величину порядка $3 \cdot 10^{15}$ ион/см^2. С учетом погрешности расчета, желательного времени эксплуатации КА до 15 лет и с учетом полиэнергетического спектра налетающих частиц эта величина может быть увеличена до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2. Данный флюенс облучения протонами создает

в покрытиях TiAlN, TiAlCN, TiAlSiN, TiAlSiCN, TiAlCuN, TiAlCuCN до 0,04 смещений на атом (сна) и моделирует эксплуатацию КА в условиях РПЗ в течении свыше 15 лет.

Исследования проводились на образцах покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN, сформированных методом реактивного магнетронного распыления. Формирование покрытий осуществлялось при различной степени реактивности в диапазоне α = 0,421-0,605. Были использованы мишень № 1 (46 ат. % Ti, 46 ат. % Al, 8 ат. % Si) и № 2 (69 ат. % Ti, 23 ат. % Al, 8 ат. % Si). Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий осуществлялся с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI PowDiX 600/300. Морфология поверхностей исследована средствами атомно - силовой микроскопии (АСМ) на приборе Nano Educator II фирмы NT - MDT. Сканирование образцов производилось на масштабах 30 мкм, 4 мкм и 500 нм. Нумерация образцов и режимов их формирования приведена в [2]. Исследования механических свойств проводилось по методике наноиндентирования [1] на приборе CSM Instruments Nanoindenter NHT2.

Изображения поверхности покрытий с различными флюенсами облучения ионами водорода H^+ с энергией 500 кэВ представлены на рис. 1. На поверхности обнаружены ямы и царапины, которые присутствовали на подложках перед нанесением.

Параметры шероховатости для образца 2N1.30, облученного с флюенсом $1{,}0 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 на масштабе 30 мкм установлены значения средней шероховатости S_a = 23,05 нм, среднеквадратичной шероховатости S_q = 29,11 нм, максимальной высоты пика S_p = 124,1 нм, максимальной глубина впадины S_v = 176,4 нм, максимальной высоты S_z = 300,5 нм. Образец 2N1.30, облученный с флюенсом $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 на масштабе 30 мкм демонстрирует S_a = 23,46 нм, S_q = 39,36 нм, S_p = 197,1 нм, S_v = 526,4 нм, S_z = 723,5 нм. При значении флюенса $5{,}0 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 параметры исследованной поверхности следующие: S_a = 14,5 нм, S_q = 18,4 нм, S_p = 75,6 нм, S_v = 77,9 нм, S_z = 153,5 нм. Образец 2N1.30, с максимальным флюенсом показал значение S_a = 17,4 нм, S_q = 29,3 нм, S_p = 320 нм, S_v = 310 нм, S_z = 630 нм.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы от карбонитридного покрытия TiAlSiCN (образец 2CN1.30), облученного с различными флюенсами.

При флюенсах облучения $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 и $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 для всех исследованных образцов покрытий TiAlSiN (2N1.30; 2N2.34) и TiAlSiCN (2CN1.30) наблюдается небольшое смещение пиков дифракции в область больших углов. Для пиков дифракции (Ti, Al)N (111) в случае покрытий TiAlSiN и (Ti, Al)(C, N) (111) в

случае покрытий TiAlSiCN смещение достигает 0,5 °2θ при флюенсе $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 и до 1,5 °2θ при флюенсе $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2.

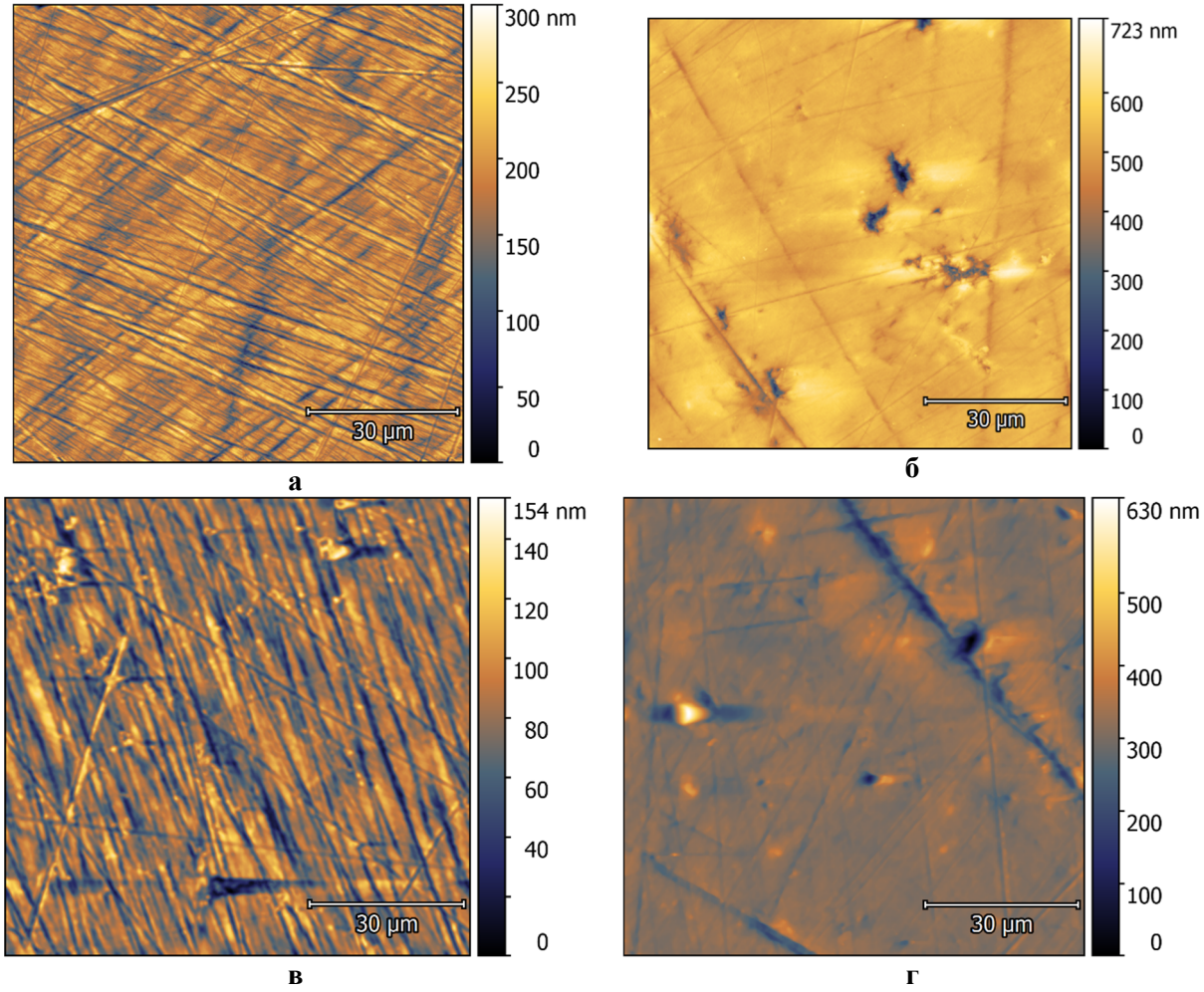


Рис. 1. АСМ поверхности образцов покрытия TiAlSiN, облученного с флюенсами: а) $1{,}0 \cdot 10^{16}$ ион/см^2; б) $2{,}5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2; в) $5{,}0 \cdot 10^{16}$ ион/см^2; г) $1{,}0 \cdot 10^{17}$ ион/см^2. Масштаб 30 мкм

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что облучение покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN ионами водорода H^+ с энергией $E = 500$ кэВ в диапазоне флюенсов $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 2{,}5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 не приводит к распаду твердых растворов (Ti, Al)N, (Ti, Al)(C, N), образующих покрытия и не вызывает иных существенных структурно-фазовых изменений, из чего следует, что покрытия TiAlSiN, TiAlSiCN являются радиационно-стойким в данных условиях корпускулярного облучения.

Измеренная твердость сформированных покрытий варьируется в диапазоне H = 28,74 – 49,99 ГПа, модуль Юнга – E = 324,97 – 506,12 ГПа, что удовлетворяет требованиям для покрытий, пригодных для эксплуатации в космических условиях. При этом покрытия TiAlSiN, TiAlSiCN демонстрируют высокие показатели индексов сопротивления упругой (H/E^*) и пластической деформации (H^3/E^{*2}) и, таким образом,

обладают высокой ударной вязкостью разрушения. Облучение ионами водорода H^+ с энергией E = 500 кэВ и флюенсами $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 – $5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 вызывает повышение нанотвердости H и модуля Юнга E на 5-25 % величины.

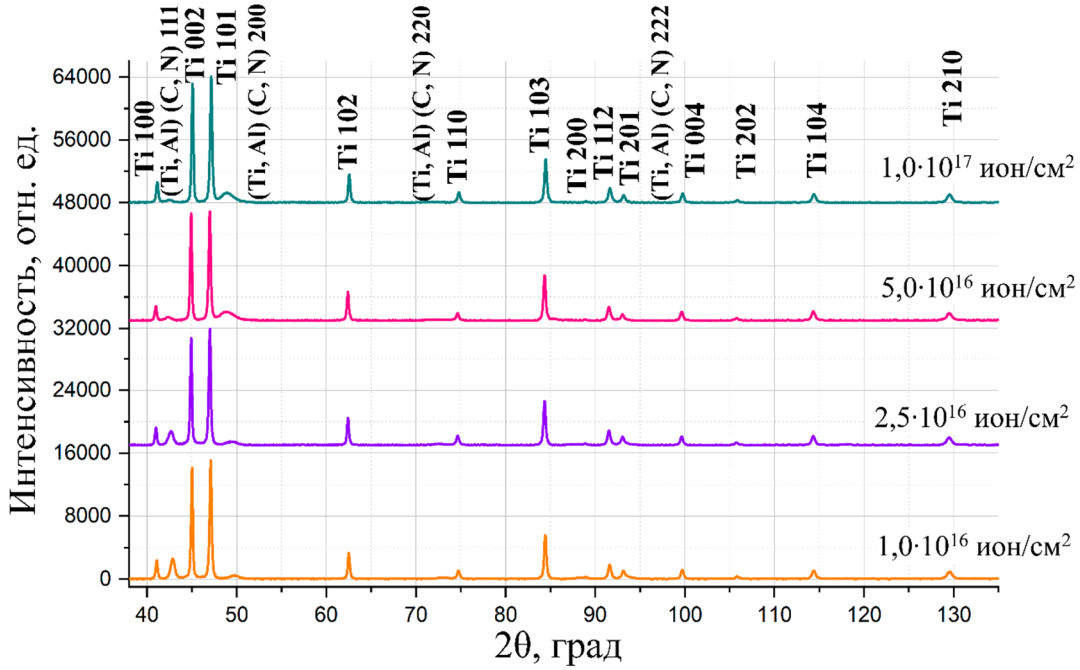


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы от TiAlSiCN (образец 2CN1.30), с различными флюенсами облучения

Сформированы образцы нитридных и карбонитриных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN. Проведены исследования структуры и морфологии полученных покрытий. Проведены испытания радиационной стойкости сформированных покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN при облучении ионами водорода H^+ (протонами) с энергией $E = 500$ кэВ в диапазоне флюенсов $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 2{,}5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2.

Установлено, что облучение покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN ионами водорода H^+ с энергией $E = 500$ кэВ в диапазоне доз $D = 1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 2{,}5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 5 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, $D = 1 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 не приводит к распаду твердых растворов (Ti, Al)N, (Ti, Al)(C, N), и не вызывает структурно-фазовых изменений композита, из чего следует, что покрытия TiAlSiN, TiAlSiCN являются радиационно-стойким материалом для задач космического приборостроения.

[1] F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, I.V. Chizhov, V.A. Zaikov, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov, RSC Advances. 13 (2023) 18898 – 18907.

[2] S.V. Konstantinov, F.F. Komarov, I.V. Chizhov, V.A. Zaikov, Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series. 59, N. 3 (2023) 241-252.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ β-Ga_2O_3:Fe ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЫ

MODIFICATION OF SURFACE LAYERS β-Ga2O3:Fe UNDER THE ACTION OF IMPLANTATION OF SULFUR IONS

Е.В. Окулич[1], В.И. Окулич[2], Д.И. Тетельбаум[1]

E.V. Okulich[1], V.I. Okulich[2], D.I. Tetelbaum[1]

[1]ННГУ им.Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина – 23/3, Нижний Новгород, Россия, e-mail:eokulich@nifti.unn.ru;

[2]НИУ РАНХиГС, пр. Гагарина – 46, Нижний Новгород, Россия

Using the Quantum Espresso program, calculations of several possible configurations of the mutual arrangement of the embedded sulfur atom and β-Ga2O3 atoms in the immediate vicinity of this atom were carried out, taking into account the relaxation of atoms. It has been found that a sulfur atom can replace an oxygen atom, unlike a gallium atom. The results obtained can be used to interpret the behavior of an atom in experiments on ion implantation in a given material and post-implantation annealing.

В настоящее время оксид галлия привлекает внимание в связи с рядом уникальных свойств этого полупроводника (большая ширина запрещенной зоны, термическая, химическая и радиационная стойкость, чувствительность проводимости к воздействию газов, коротковолновому ультрафиолетовому излучению и др.), которые позволяют использовать его в различных областях (силовая электроника для нужд транспорта, экология, биомедицина, связь, техника безопасности и др.).

В связи с этим приобрела актуальность проблема разработки физико-химических основ ионной имплантации Ga_2O_3, как ключевого метода локальной модификации структуры и свойств твердого тела.

Исследование структурных изменений β-Ga_2O_3 в результате имплантации ионов S^+ является актуальной задачей. В связи с этим интерес представляет теоретическая оценка возможных конфигураций расположения атомов серы в решетке оксида галлия: так как ионы атома S после окончания динамического процесса проникновения в мишень Ga_2O_3 могут либо замещать атом кислорода, либо попадать в междоузлия. В последнем случае они могут оказаться вблизи вакансии кислорода, образующейся в результате процессов дефектообразования при ионном облучении.

В работе приводятся результаты расчёта нескольких возможных конфигураций взаимного расположения внедрённого атома серы и атомов β-Ga_2O_3 в ближайшей окрестности этого атома. Расчёт проводился в программе Quantum Espresso для суперячейки β-Ga_2O_3, включающей четыре элементарных ячейки (80 атомов), с использованием процедуры геометрической оптимизации, что позволяло учесть процесс релаксации решётки. На каждом шаге расчета при нахождении промежуточной конфигурации с минимальной полной электронной энергией фиксировались координаты атомов и энергии структуры. Аналогичные расчеты проведены ранее для оценки поведения атома бора при его имплантации в β-Ga_2O_3 [1].

При этом учитывалось обстоятельство, что в решётке β-Ga_2O_3 имеется 3 типа междоузлий, различающихся по объёму («радиусу» междоузлия) – малое, среднее и большое (рис. 1). Поэтому надо отметить, что в структуре существует 3 типа атомов Ga и 2 типа атомов O в зависимости их расположения вокруг указанных междоузлий [2].

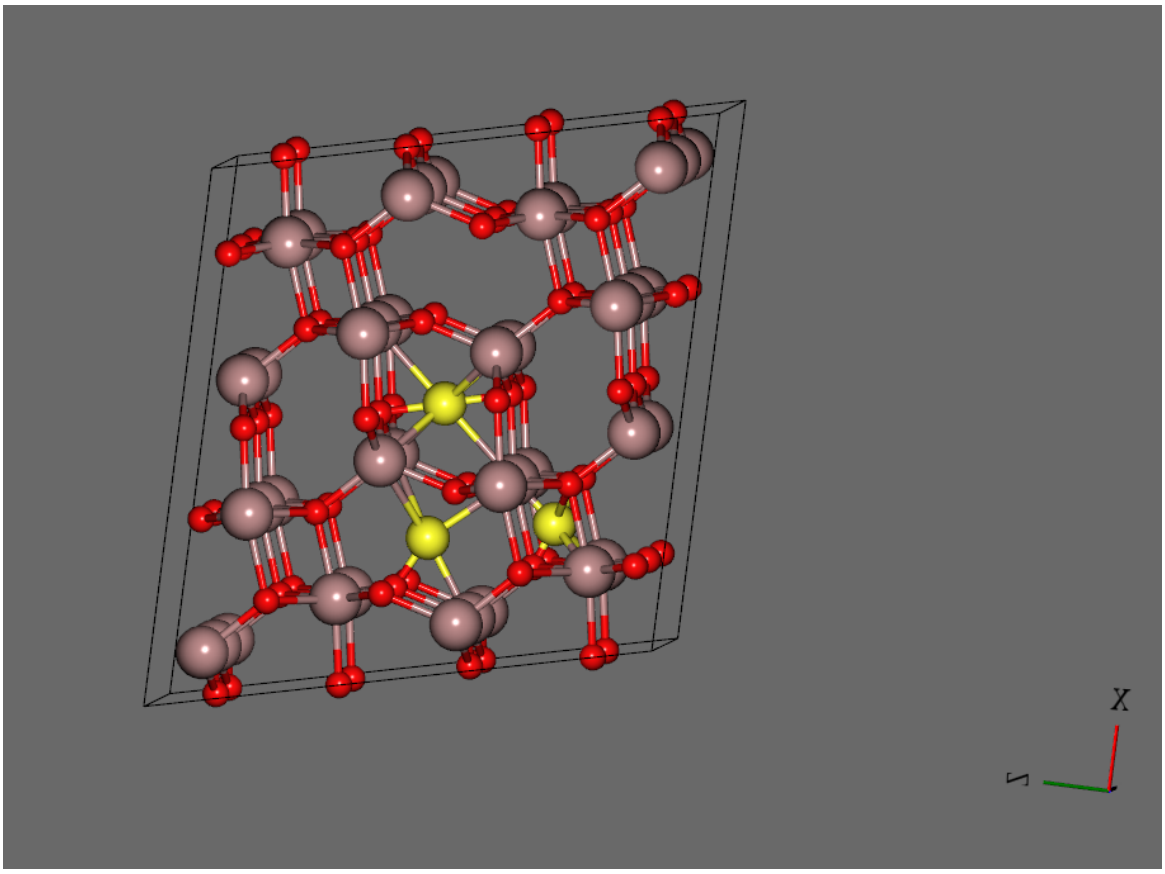


Рис. 1. Три конфигурации возможного начального положения атома S в центре различных междоузлий

Были рассмотрены следующие случаи различных начальных положений атомов (для трех видов междоузлий): 1) S замещает атом O; 2) S в окрестности вакансии O; 3) S в окрестности вакансии Ga; 4) конфигурации: (Ga в узле – S в центре междоузлия) и

(S в узле – Ga в центре междоузлия); 5) конфигурации: (O в узле – S в центре междоузлия) и (S в узле – O в центре междоузлия).

Согласно полученным расчётным данным, в случае (1) конечные равновесные координаты атома серы близки к исходным координатам.

В случае (2) при наличии вакансии кислорода рядом с атомом S, последний стремится занять позицию вакантного места кислорода (вне зависимости от типа междоузлия и кислорода).

Соответственно, можно сделать вывод, что после окончания динамической стадии движения атом серы, попавший в вакансию кислорода или в её окрестность, замещает его.

В случае (3) атом серы в результате релаксации приближается к вакансии галлия, но не занимает ее место.

Расчёты двух конфигураций, указанных в 4-ом варианте дали вполне ожидаемые результаты: для всех междоузлий сера не вытесняет Ga из узла, но атом Ga, находясь в центре междоузлия, либо вытесняет атом S из узла, либо практически становится на его место, либо располагается в непосредственной близости от него.

В случае (5) получены следующие результаты: если атом серы первоначально находился в малом междоузлии, то вследствие релаксации он вытесняет атом кислорода и занимает его место. Если же атом серы занимал среднее либо большое междоузлие, то значительного изменения позиций не происходит.

Сравнение энергий полученных атомных конфигураций позволит оценить их удельный вклад в дефектную и электронную структуры ионноимплантированного Ga2O3.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00052, https://rscf.ru/project/23-79-00052/.

[1] A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, V.N. Trushin, M.N. Drozdov, P.A. Yunin, E.A. Pitirimova, A.V. Kudrin, E.V. Okulich, V.I. Okulich, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum, Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B. 537 (2023) 65-70.

[2] J. Lehtomäki, J. Li, P. Rinke, J. Phys. Commun. 4 (2020) 1-11.

ФОРМИРОВАНИЕ ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЦЕПОЧЕК ВНУТРИ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ КАПИЛЛЯРНОГО РАЗРЯДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ГРАФИТА

FORMATION OF LONG SP-CARBON CHAINS INSIDE MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES BY PULSE PLASMA JET TREATMENT OF GRAPHITE SURFACE

О.А. Стрелецкий*, [a)], А.А. Хайдаров*,

O.A. Streletskiy*, A.A. Haidarov*

*Физический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991, Россия. e-mail: streletskiy.oleg@gmail.com

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russia

[a)]Corresponding author: streletskiy.oleg@gmail.com

We report the formation of long linear sp-carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes through the interaction of a pulse-arc plasma jet, generated via a capillary discharge, with a graphite surface. Based on structural analysis, it is shown that the maximum yield of sp-carbon chains is observed directly in the center of the samples, and an increase in the number of discharge pulses leads to an increase in the concentration of linear sp-carbon chains.

В течении многих лет углеродные материалы являются предметом всестороннего изучения, вследствие широкого спектра свойств, основанных на различии в гибридизации (sp, sp^2, sp^3) в углеродных структурах. Данные материалы обладают большим потенциалом применения в качестве активных элементов в оптике, микроэлектронике и биологии [1]. Открытие таких структур как фуллерены, нанотрубки и графен позволили существенно разнообразить и расширить спектр исследований в области углеродных материалов. Отдельное внимание в исследованиях уделяется синтезу и изучению свойств низкоразмерных углеродных структур на основе sp-гибридизации [2]. Такие структуры обладают рядом нетривиальных свойств и в будущем могут служить элементной базой при создании устройств наноэлектроники нового поколения [3]. Теоретически, прочность, модуль упругости, теплопроводность и электрофизические свойства углеродных структур на основе sp-гибридизации

превосходят таковые у известных в настоящее время углеродных материалов, включая алмаз, углеродные нанотрубки и графен [4-8]. Кроме того, углеродные цепочки демонстрируют полупроводниковые свойства, при которых запрещенная зона может регулироваться как длиной линейного фрагмента, так и конфигурацией концевых групп [9]. Такие структуры могут обладать баллистической [10] и туннельной [11] проводимостью. Большое количество исследований, направлено на поиск возможности модификации и создания композитных структур, основанных на sp-гибридизации, с целью придания им новых физических свойств [12]. Одной из существенных трудностей и недостатков при синтезе sp-гибридизированного углерода, является его высокая степень нестабильности в чистом состоянии. Воздействие кислорода и высокой влажности может привести к реакциям разложения или образования межцепочечных сшивок, что приводит к образованию новых фаз [13]. Одним из способов решения данной проблемы является создание композитных и смешанных структур на основе sp-гибридизации, а также формирование различных концевых групп [14]. Одним из способов сохранения целостности углеродной цепочки, это помещение ее внутрь углеродной нанотрубки. Так, на сегодняшний момент получены результаты по изготовлению таких структур с длиной углеродной цепочки более 100 атомов расположенной в центре одностенных и многостенных углеродных нанотрубок [15]. Данные структуры могут быть получены дуговым разрядом в условиях атмосферы гелия [16], азота [17, 18] и аргона [19]. Комбинация углеродной нанотрубки и sp-углеродной цепочки проявляется в существенных изменениях их электрофизических свойств [20], что открывает перспективы для их использования в наноэлектронных устройствах. На текущий момент нет хорошо отработанной методики изготовления нанотрубок с высокой долей содержания в них sp-углеродных цепочек. Поэтому встает актуальным вопрос о поиске и оптимизации технологии создания таких структур.

В настоящей работе исследуемые образцы изготавливались методом импульсно-дугового воздействия капиллярного разряда на поверхности графита. Графитовые катоды изготавливались в виде дисков с размерами 5 мм на 2 мм. Изготовленные катоды устанавливались в качестве нижнего электрода в катодный узел. Сверху устанавливался капиллярный промежуток изготовленный из корунда с внутренним диаметром 2 мм и высотой стенок 4 мм. Поджигающий электрод и электрод основного разряда устанавливался согласно описанной ранее схеме [21]. Разряд осуществлялся в атмосфере газа аргона при давлении 10^{-3} Торр. Время импульса разряда составляло

1 мс, частота следования импульсов – 1 Гц, мощность разряда – 1 кВт. Число импульсов разряда варьировалось от 5 до 40. Готовые образцы в виде графитовых дисков с модифицированным поверхностным слоем, в дальнейшем, исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей и растровой электронной микроскопиями.

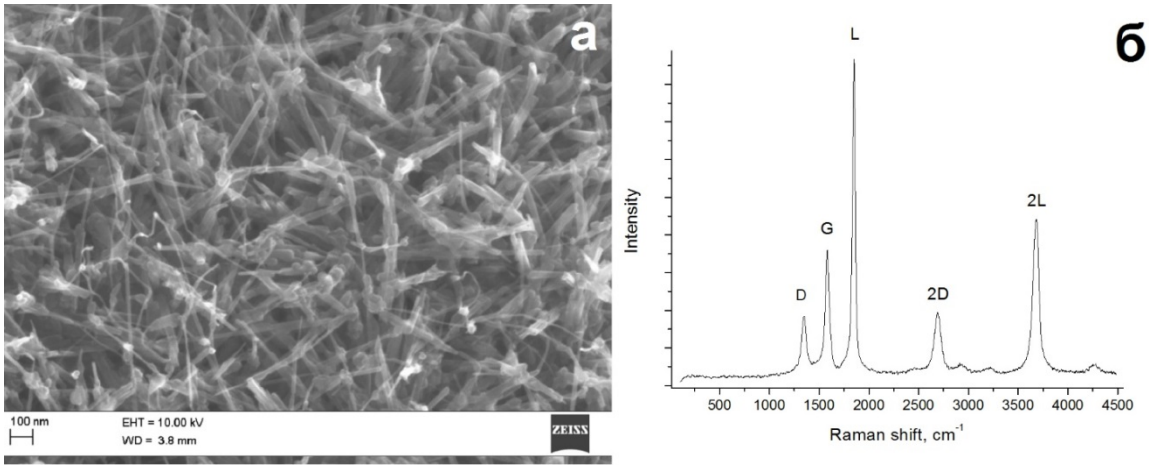


Рис. 1

На рис. 1 *а* представлено характерное изображение поверхности образца полученное в растровом электронном микроскопе. С увеличением числа импульсов, наблюдается увеличение количества нанотрубок на поверхности и снижается наблюдаемые дефекты, такие как агломераты, частицы, глобулы.

На рис. 1 *б* представлен типичный спектр комбинационного рассеяния света полученный с исследуемых образцов. На спектре видно наличие характерных линий D и G. G линию относится к многостенным нанотрубкам, а линия D относится с наличием дефектов в нанотрубках. Также, на спектре наблюдается дополнительные интенсивные пики, обозначенные как L (1760-1880 $см^{-1}$) и пик на удвоенной частоте 2L. Появление данных линий на спектрах КР свидетельствует о колебаниях на растяжение в длинных углеродных цепочек на основе sp-гибридизации [22-24].

На рис. 2 *а* представлен график зависимости интенсивности L – линии по отношению к G (I_L/I_G). Таким образом мы можем качественно оценить увеличение или уменьшение доли sp-фазы в образцах при изменении условий разряда. Видно, что с ростом числа импульсов интенсивность L – линии растет вплоть до 40 разрядных импульсов. Также, нами было проведено исследование зависимости соотношения I_L/I_G линий измеренное в различных точках по диаметру образца (рис. 2 *б*). Можно видеть, что максимальная доля линейных углеродных цепочек находится ближе к центру образца, и растет в зависимости от числа импульсов.

Таким образом, была изготовлена серия образцов, полученная методом импульсно-дугового воздействия плазмы капиллярного разряда на поверхность графита при различном числе импульсов разряда.

На основе проведенного структурного и фазового анализа, показано, что структура образцов соответствует длинным углеродным цепочкам на основе sp-гибридизации, расположенных внутри многостенных углеродных нанотрубок. Максимальная доля линейных углеродных цепочек наблюдается непосредственно в центре образцов, а увеличение числа импульсов разряда также приводит к увеличению их доли.

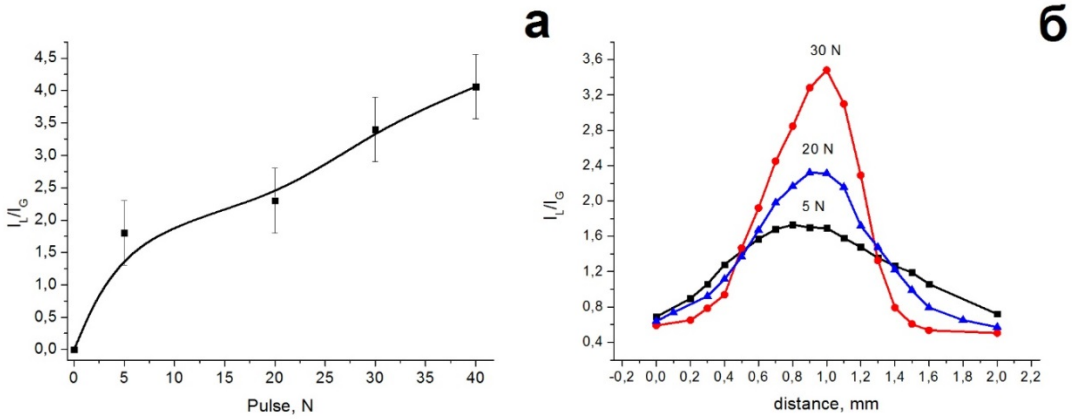


Рис. 2

[1] Yalini Devi Neelan, Senthil Bakthavatchalam. Catalysts. 2024, V14, P.618.

[2] Lina Shang, Faming Kang, Wenze Gao, Zheng Zhou, Wei Xu. Nanomaterials. 2022, V.12, P.137.

[3] Scaccabarozzi A. D., Milani A., Peggiani S., Pecorario S., Sun B., Tykwinski R. R., Caironi M., Casari C. S. Journal Physical Chemistry Letter. 2020, V.11, P.1970.

[4] G. Yang Mater. Sci. Eng. R Rep., 151 (2022)

[5] M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu and B. I. Yakobson, ACS Nano, 2013, 7, 10075–10082.

[6] A. L. Torre, A. Botello-Mendez, W. Baaziz, J.-C. Charlier and F. Banhart, Nat. Commun., 2015, 6, 6636.

[7] C. S. Casari, M. Tommasini, R. R. Tykwinski and A. Milani, Nanoscale, 2016, 8, 4414–4435.

[8] C. Zhu, Y. Chen, R. Liu and J. Zhao, Nanotechnology, 2018, 29, 335704.

[9] Pan, B.; Xiao, J.; Li, J.; Liu, P.;Wang, C.; Yang, G. Sci. Adv. 2015,1.

[10] Wang, M.; Lin, S. Sci. Rep. 2015, 5, 18122.

[11] Khvostov, V.V., Ivanenko, I.P., Streletskii, O.A.. N. D. Novikov, V. G. Yakunin & N. F. Savchenko. Jetp Lett. 97, 205–208 (2013).

[12] Babu J. S., Naga Prasanna H. B., and Beyan S. M. Adsorption Science & Technology. 2022, V.2022.

[13] J. Szczepanski, J. Fuller, S. Ekern, M. Vala. Spectrochim. Acta Part A, 57 (2001), pp. 775 786.

[14] F. Cataldo, O. Ursini, A. Milani and C. S. Casari, Carbon, 2018, 126, 232–240

[15] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett.,2003, 90, 187401

[16] E. Cazzanelli, M. Castriota, L. S. Caputi, A. Cupolillo, C. Giallombardo and L. Papagno, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2007, 75, 121405.

[17] S. Scalese, V. Scuderi, S. Bagiante, F. Simone, P. Russo, L. D'Urso, G. Compagnini and V. Privitera, J. Appl. Phys., 2010, 107, 014304.

[18] V. Scuderi, S. Scalese, S. Bagiante, G. Compagnini, L. D'Urso and V. Privitera, Carbon, 2009, 47, 2134–2137.

[19] Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi and M. Endo, Carbon, 2012, 50, 4588–4595.

[20] L. Shi, P. Rohringer, M. Wanko, A. Rubio, S. Waßerroth, S. Reich, S. Cambré, W. Wenseleers, P. Ayala and T. Pichler, Phys. Rev. Mater., 2017, 1, 075601.

[21] O.A. Streletskiy, I.A. Zavidovskiy, O. Yu. Nischak, A.A. Haidarov, Vacuum,V. 175, (2020), 109286.

[22] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett., 2003, 90, 187401.

[23] N. F. Andrade, T. L. Vasconcelos, C. P. Gouvea, B. S. Archanjo, C. A. Achete, Y. A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M. S. Dresselhaus and A. G. Souza Filho, Carbon, 2015, 90, 172–180.

[24] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala and T. Pichler, Nat.Mater., 2016, 15, 634–639.

МНОГОСЛОЙНОЕ СТРУКТУРЫ $Si/BaSi_2/Si$ (111), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМИ НАПЫЛЕНИЯ

MULTILAYER $Si/BaSi_2/Si$ (111) STRUCTURE OBTAINED BY SPRAYING METHODS

М.Т. Нормуродов, А.К. Ташатов, Д.А. Нормуродов, К.Т. Довранов, А.Р. Кодиров

M.T. Normurodov, A.K. Tashatov, D.A. Normurodov, K.T. Dovranov, A.R. Kodirov

Каршинский государственный университет

180003, Карши ул. Кучабаг 17, Узбекистан, quvondiqdavronm@gmail.com

Известно, что гетеросистема типа BaSi2/Si имеет перспективы в создании термоэлектрических приборов, солнечных элементов, контактов и барьерных слоев для многослойных систем. В этом отношении немаловажное значение имеет трехслойная система Si/BaSi2/Si (111). Состав, структура и свойства такой системы, полученной методом ионной имплантации в сочетании с отжигом, обсуждена в [1-3]. Показано, что при этом толщина скрытого слоя BaSi2 составляет 10 ÷ 12 нм. Для получения скрытых слоя с толщиной 30 ÷ 40 нм и более, нами использован метод напыления с помощью магнетронного ионно – плазменного распыления. Сначало на поверхность нагретого Si (оптимальная температура подложки ~ 750 К) напыляли атомы Ba, затем проводился отжиг при Т ≈ 950 К. При этом образовалась аморфная пленка BaSi2 с гладкой поверхностью. Пленка BaSi2 с толщиной 40 нм формировалось за час. После прогрева при 950 К формировалась полиаморфная пленка Si (рис. 1).

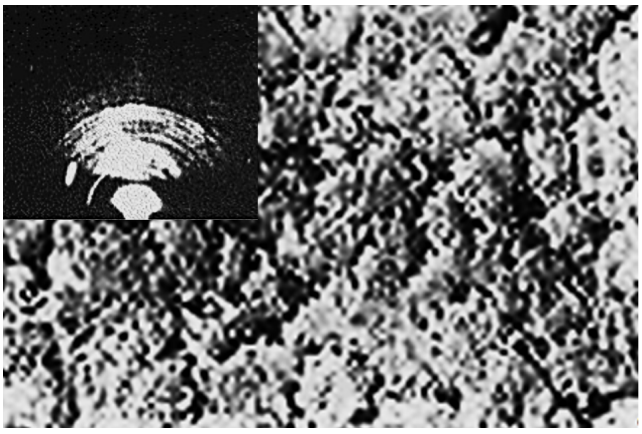


Рис.1. РЭМ изображение пленки $BaSi_2$ с гладкой поверхностью толщиной 40 нм. После прогрева при Т = 950 К формировалась полиаморфная пленка Si

Видно, что при толщине ~ 5 нм пленка $BaSi_2$ имеет островковый характер и следовательно значение ρ очень высокое. Отметим, что островковый рост наблюдается

до толщины d ≈ 8 ÷ 10 нм. При d > 10 нм происходит резкое уменьшение ρ и при толщине 40 нм составляет ~ 90 ÷ 100 мкОм·см.

В табл. 1 приведен режима роста $BaSi_2$/Si (111) и Si/$BaSi_2$. В случае напыления Si на поверхность сплошной пленки $BaSi_2$, островковый рост наблюдался до d ≈ 15 нм. Значение ρ, характерный для чистого Si, устанавливливался при напылении d ≈ 20 нм.

Табл. 1 Режимы роста и значение ρ для пленок $BaSi_2$/Si (111) и Si/$BaSi_2$, полученных методом напыления

Пленка	Толщина, нм	$T_{роста}$, К	$T_{отжига}$, К	ρ, мк Ом·см	морфология
$BaSi_2$	50	750	950	$6 \cdot 10^3$	Островковый
$BaSi_2$	40	750	950	90-100	Сплошная, аморфная
Si/$BaSi_2$	50÷40	300	950	$5 \cdot 10^6$	Сплошная, гладкая, полиаморфная

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности Оже – пиков Si (1620 эВ) и Ba (585 эВ) от глубины *h* для системы Si (50 нм) / $BaSi_2$ (40 нм) / Si (111).

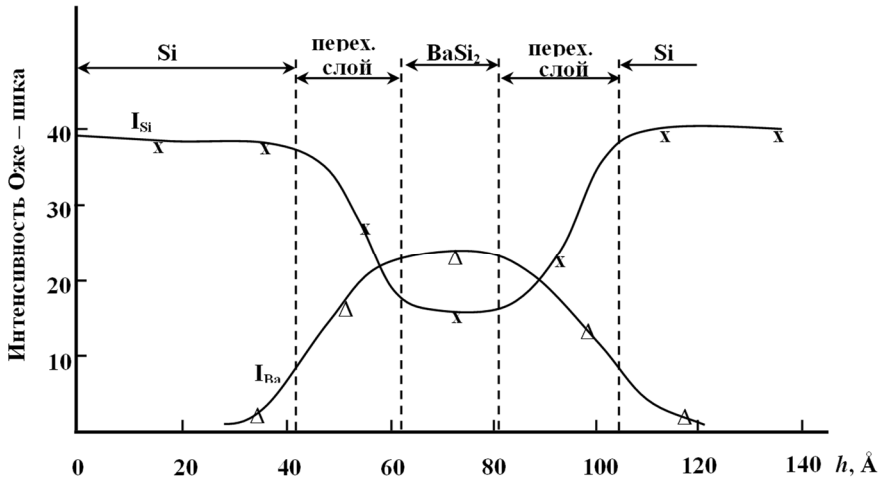


Рис.2. Зависимости I_{Si} и I_{BaSi} от глубины для системы Si/$BaSi_2$/Si (111)

Видно, что до глубины ~ 30 ÷ 40 нм стехиометрический состав Si, практически, не изменяется в интервале *h* = 40 ÷ 55 нм, I_{Si} уменьшается до минимума. В этом интервале I_{Ba} увеличивается от нуля до максимума. В интервале *h* ≈ 55 ÷ 85 нм значения I_{Si} и I_{Ba}, практически, не меняются, а в интервале *h* ≈ 85 ÷ 95 нм I_{Si} увеличивается до максимума (~100 %), а I_{Ba} уменьшается до 0. Таким образом, между слоями Si/$BaSi_2$ и $BaSi_2$/Si формируется переходный слой толщиной 10 ÷ 12 нм. Образование такого большого переходного слоя объясняется несоответствием типа параметров решетки $BaSi_2$ и Si. Вследствии этих несоответствий, практически, невозможно получить наноразмерные монокристаллические пленки $BaSi_2$ на поверхности Si. Нами также исследованы

зависимость коэффициентов отражения R и оптического пропускания K для системы $BaSi_2$/Si (111) и Si/$BaSi_2$/Si (111) от *hv* фотонов (рис. 3 *a* и *b*).

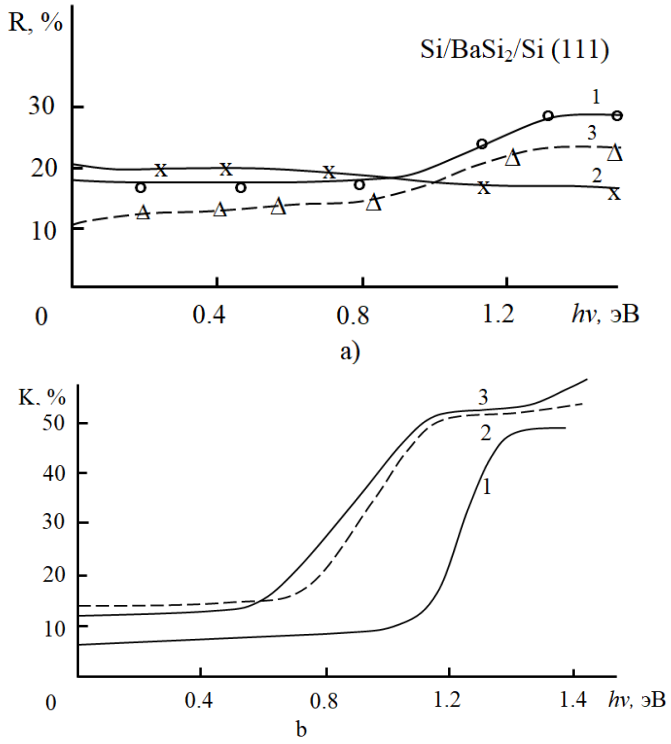


Рис. 3. Зависимости коэффициентов отражения R и поглощения K для:
1 - Si (111); 2 - $BaSi_2$/Si (111) ; 3 - Si/$BaSi_2$/Si (111). d_{BaSi2} = 40 нм; d_{Si} = 50 нм

Для сравнения также даны значения R и K для чистого Si (111). Видно, что значения R для Si (111) заметно увеличиваются начиная с *hv* = 1.1 эВ, для $BaSi_2$/Si (111) – немного уменьшаются – с 0,6 эВ, а для Si/$BaSi_2$/Si (111) – мало отличаются от таковой для чистого Si (111).

Значения K для Si (111), начиная с $hv \approx 1.0$ эВ, резко увеличиваются и при $hv \approx 1.3 \div 1.4$ эВ составляет $\sim 60 \div 65$ %. Дальнейшее увеличение *hv* не приводит к заметному изменению K. В случае $CoSi_2$/Si (111) рост K начинается с $hv \approx 0.6$ эВ, что очень близко к величине ширины запрещенной зоны $CoSi_2$. Максимальное значения K составляет $65 \div 70$ %. Такие же результаты получены и для системы Si/$BaSi_2$/Si (111), т.е. зависимость K (*hv*) в основном определяется поглощением света пленкой $BaSi_2$.

[1] Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы (сборник статей под ред. В.С.Вавилова) //Новости физики твердого тела. 1980. 10 С.

[2] М.И. Гусева // Поверхность 1982. №4 С.27-50

[3] М.Т. Нормурадов, Б.Е. Умирзаков // Энергетические спектры поверхности твердых тел, имплантированных ионами низких энергий. Ташкент, Фан. 1989, 158 с.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА HASTELLOY C-276 ОБЛУЧЕНИЕМ ГАЗОВЫМИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ
MODIFICATION OF HASTELLOY C-276 SURFACE BY GAS CLUSTER ION IRRADIATION

А.В. Назаров[1,2], Д.С. Киреев[2], Е.С. Косенюк[1,2], А.А. Татаринцев[2], А.В.Лубенченко[3], О.Н. Павлов[3], П.Н. Дегтяренко[4,5]

A.V. Nazarov[1,2], D.S. Kireev[2], E.S. Kosenyuk[1,2], A.A. Tatarintsev[2], A.V. Lubenchenko[3], O.N. Pavlov[3], P.N. Degtyarenko [4,5]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, Россия

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, Россия

[3]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Красноказарменная улица, дом 14, Москва, Россия

[4]ООО «С-Инновации», 117246, Научный проезд, д. 20, стр. 2, Москва, Россия

[5]Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, Ижорская ул., д.13, стр. 2, Москва, Россия

The results of 10 keV Ar_n cluster ion beam irradiation of the nickel-based superalloy Hastelloy C-276 is presented. The modification of the surface topography and composition has been studied. The possibility of ultra-fine finishing polishing of the surface following preliminary electrochemical polishing is demonstrated in case of GCIB normal incidence. There is a significant enrichment of the surface with nickel in this case. In case of oblique irradiation, the ripple formation is observed.

Сплав Hastelloy C-276 относится к категории никелевых суперсплавов, примемых при работе в экстремальных условия. Также он широко используется в производстве высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) ленты 2-го поколения. Такая лента представляет собой многослойную структуру из металлической подложки, буферного слоя и слоя сверхпроводника второго рода, покрытого защитными слоями серебра и меди. Лента Hastelloy C-276 применяется в качестве металлической подложки, на

которую производят осаждение всей многослойной структуры. Буферный слой предотвращает взаимодействия сверхпроводящего слоя с материалом подложки и создаёт текстуры при осаждении сверхпроводящего слоя. При этом морфология поверхности подложки и буферного слоя непосредственно влияет на качество сверхпроводящего слоя [1,2]. Облучение газовыми кластерными ионами может быть использовано в качестве инструмента финишной обработки поверхности подложки для улучшения качества напыляемого буферного слоя.

В качестве мишени использовалась промышленная лента из сплава Hastelloy C-276 толщиной 40 мкм и шириной 12 мм, прошедшая предварительную электрохимическую полировку. Облучение проводилось на ускорителе газовых кластерных ионов МГУ им. М.В. Ломоносова [3-5] пучком кластерных ионов аргона с энергией 10 кэВ и средним размером 1000 атомов. Флюенс облучения составлял 10^{16} ионов/см^2. Облучение проводилось как по нормали и под углом 45° к поверхности.

Топография поверхности до и после облучения была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились в полуконтактном режиме. Также структура поверхности сплава до и после облучения исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ изменения состава поверхностных слоёв сплава в результате облучения проводился с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

После электрохимической полировки поверхность уже оказалась достаточно гладкой. Среднеквадратичная шероховатость составила 2,9 нм для области сканирования 10х10 мкм и 0,25 нм для области 1х1 мкм. Тем не менее, кластерное облучение позволяет значительно сгладить рельеф поверхности в диапазоне пространственных частот от 10^{-3} до 10^{-1} нм$^{-1}$, что видно из рис. 1. Из рис. 1,в видно, что в области пространственных частот свыше 10^{-1} нм$^{-1}$ в результате облучения шероховатость рельефа увеличивается, но при этом качественного изменения морфологии поверхности на наномасштабе не происходит.

На рисунке 2 представлены изображения АСМ поверхности сплава до и после облучения пучком газовых кластерных ионов. На необлученной поверхности образца отчётливо видны перепады высота рельефа на границах зёрен, которые пропадают после облучения кластерными ионами аргона.

Анализ состава поверхности мишени до и после облучения проводился с помощью метода РФЭС. В результате облучения происходит значительное обеднение поверхности хромом и молибденом, итоговое содержание никеля на поверхности

оказывается более 90 % (таблица1). При этом фазовый состав поверхности по каждому из элементов значительного изменения не претерпевает.

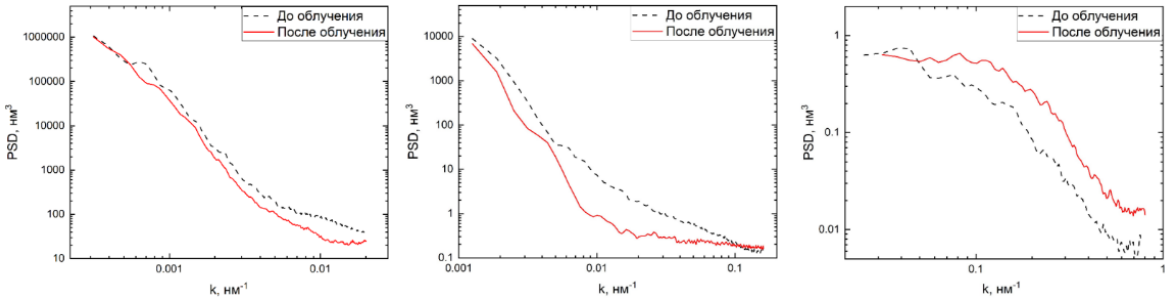


Рис.1. Функции спектральной плотности мощности рельефа поверхности сплава Hastelloy C-276 до и после облучения кластерными ионами аргона, рассчитанные из АСМ изображений размером а) 80х80 мкм, б) 10х10 мкм, в) 1х1 мкм

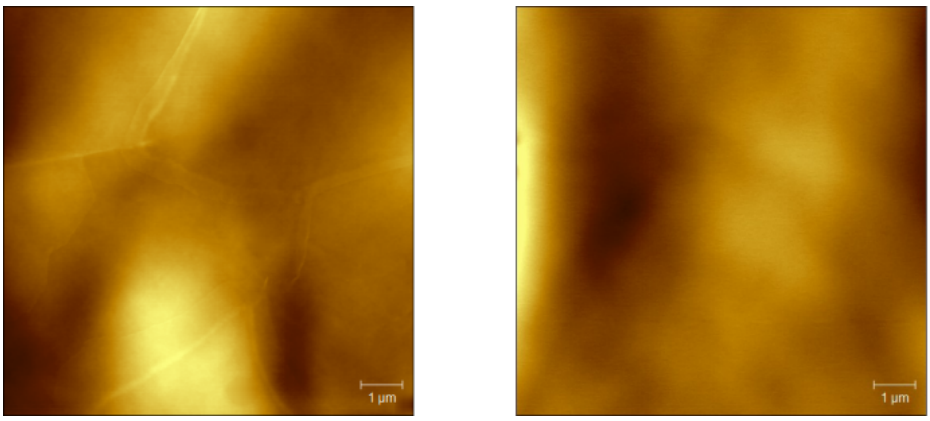


Рис. 2. АСМ изображение поверхности электрополированного сплава а) до и б) после облучения кластерными ионами аргона. Размер области сканирования составляет 10х10 мкм.

Табл. 1. Относительные концентрации основных компонентов на поверхности сплава, нормированные на концентрацию никеля, до и после кластерного облучения.

	Исходный	После облучения
Ni	1	1
Cr	0,58	0,070
Mo	0,26	0,034

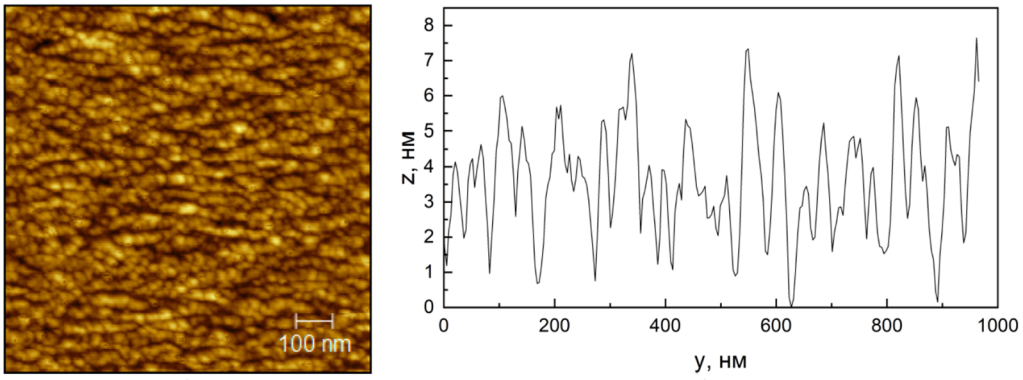


Рис. 3. а –АСМ изображение поверхности сплава, облученного кластерными ионами аргона под углом 45°; б – Сечение профиля поверхности в направлении, перпендикулярном образованным волнам

В результате облучения пучком кластерных ионов аргона под углом 45° к поверхности был сформирован периодический нанорельеф (рис. 3) с волнами, перпендикулярными проекции направления пучка на поверхность. Средний период волн составляет 41,5 нм, перепад высоты достигает 7 нм. Таким образом, кластерное облучение под скользящим углом позволяет производить наноструктурирование поверхности сплава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00125. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Ускорительный комплекс МГУ».

[1] Самойленков С.В. et al. Ленты на основе высокотемпературных сверхпроводников: технологии и перспективные применения // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 10 (102). P. 140-148.

[2] Hilgenkamp H., Mannhart J. Superconducting and normal-state properties of YBa2Cu3O7−δ -bicrystal grain boundary junctions in thin films // Appl Phys Lett. AIP Publishing, 1998. Vol. 73, № 2. P. 265-267.

[3] Андреев А.А. et al. Ускоритель газовых кластерных ионов // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. 2011. № 2. P. 3-11.

[4] Иешкин А.Е., Ермаков Ю.А., Черныш В.С. Формирование кластерных ионов различных газов в режиме импульсной подачи газа // Письма в журнал технической физики. 2015. Vol. 41, № 22. P. 8-14.

[5] Andreev A.A. et al. Design and investigation of gas cluster ion accelerator // Vacuum. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 91. P. 47-53.

Секция № 5. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология

Section 5. Plasma-surface interaction – physics and technology

PROGRESS OF HIGH FLUX LINEAR PLASMA FACILITIES AT ASIPP

X. Yang[1], H-S. Zhou[1], G-N. Luo[1] and Linear plasma groups in ASIPP

[1]*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, China,*
e-mail: xin.yang@ipp.ac.cn

Comprehensive Research Facility for Fusion Technology (CRAFT) is one of the national large science and technology infrastructures of China, which aims to explore and master the key technologies, standards, and methods for the construction and operation of future fusion reactors, especially for the China Fusion Engineering Test Reactor, CFETR [1]. CRAFT project is divided into two research systems (for the superconducting magnet and the divertor, respectively) and includes 20 test facilities or prototypes. Within the CRAFT project, a series of linear plasma devices (LPDs) are designed and developed to address some key R&D issues of plasma-facing materials and components for CFETR in appropriate physical regimes, size, and time scales of plasma-material interactions.



Fig.1 Location of high flux linear plasma facilities in CRAFT site

The largest linear plasma facility is the Superconducting plasma Wall interactiOn lineaR Device (SWORD). It can deliver reactor-relevant particle flux to samples. The design of SWORD started in 2019. Through multiple iterations of optimization, the final design completed in 2021. It consists of 6 sub-systems, including a vacuum system, superconducting magnet, cascaded arc source, target system, plasma diagnostics, and data acquisition/control system. The on-site integration was started at the beginning of 2024. After nearly one year of intensive work, the system integration was completed at the end of 2024. Figure 2 shows the photo of SWORD. The zero evaporation superconducting magnet has a room-temperature bore

of 1200 mm. The measured maximum central magnetic field is 3 T, with a homogeneous magnetic field exceeding 97% within an axial distance of 1.2 m. Enclosed by the superconducting magnet is the vacuum chamber pumped by three root pump stations, which individually have a maximum pumping speed of around 44, 000 m^3/h. Plasmas are generated by a cascaded arc source at the right end of the source vacuum chamber [2-4]. A customized Langmuir probe with water cooling can handle intense plasma load and is used to measure the particle flux in the target region. The Optical Emission Spectroscopy (OES) diagnostic which is based on the Boltzmann slope method and the Stark broadening method is used to cross-check the flux measurement. The OES viewport of the spectrometer is ~200 mm from the plasma source nozzle in the axial direction.



Fig. 2 Photo of SWORD

After several rounds of operation optimization, the first operation milestone of SWORD was achieved – a continuous helium plasma discharge with a flux greater than 10^{24} $m^{-2}s^{-1}$ and a duration exceeding 1000 seconds. Figure 3 shows the representative results of the steady-state operation with an average particle flux of ~$(1.1\pm0.05)\times10^{24}$ $m^{-2}s^{-1}$ and a discharge duration more than 1000 s. The steady-state ion flux is measured by the target probe with a fixed bias voltage of -50 V.

To test the high flux, long-term operation of the plasma source, a prototype linear device called Steady-state Plasma Apparatus foR Research of Wall materials (SPARROW) was developed and operational since 2019 (Figure 4). The magnetic field of SPARROW can reach up to 0.8 T with 6 conventional water-cooled copper coil magnets. As a trade-off, a compact vacuum chamber with a diameter of 100 mm and length of 1200 mm is employed. The plasma

parameter can be measured with a fast reciprocating Langmuir probe, a planar probe, and optical emission spectroscopy [4, 5]. A water-cooled target is designed and installed for the high heat and particle sample exposure. After the improvement, upgrade, and multiple rounds of operation of the cascade arc source, high flux steady-state experiments with He, Ar, H_2, and D_2 discharge are performed successfully in SPARROW. Now, the device can deliver continuous > $1\times10^{24}m^{-2}s^{-1}$ plasma flux for more than 24 hours. The record high electron densities of $n_e > 6.9\times10^{19}$ m^{-3} can be achieved. With the help of the water-cooled target system, SPARROW is ready for application in PSI research and is already open to users with different types of samples (Figure 5) [6].

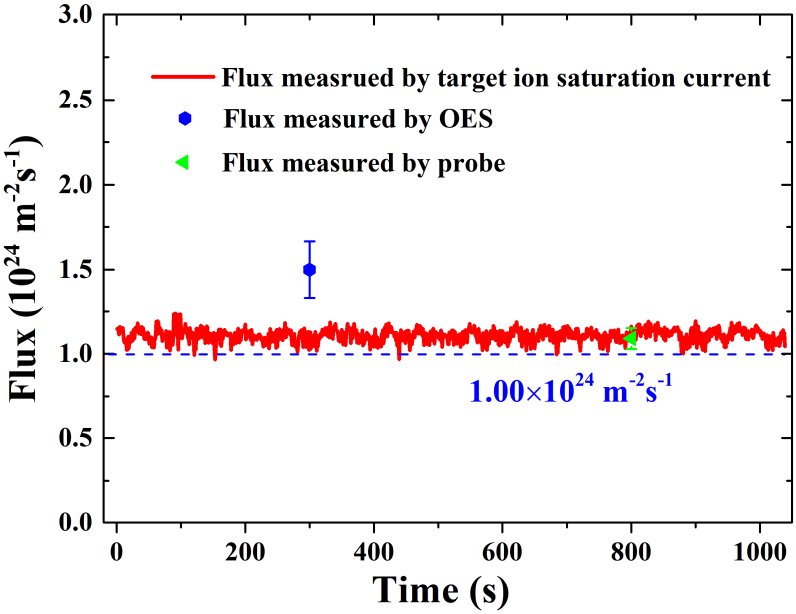


Fig. 3 The reprehensive high flux discharge results in SWORD

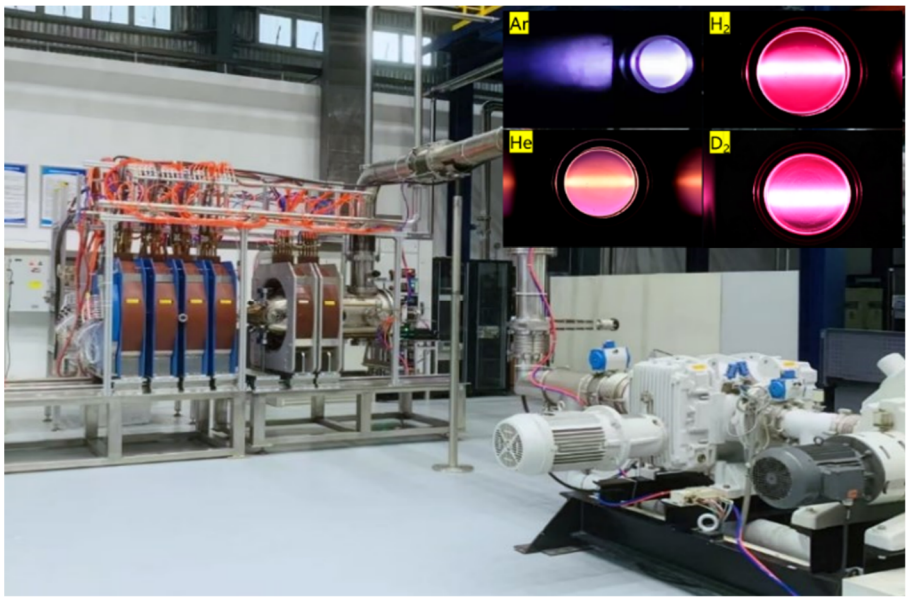


Fig. 4 Photo of SPARROW and different gas discharge

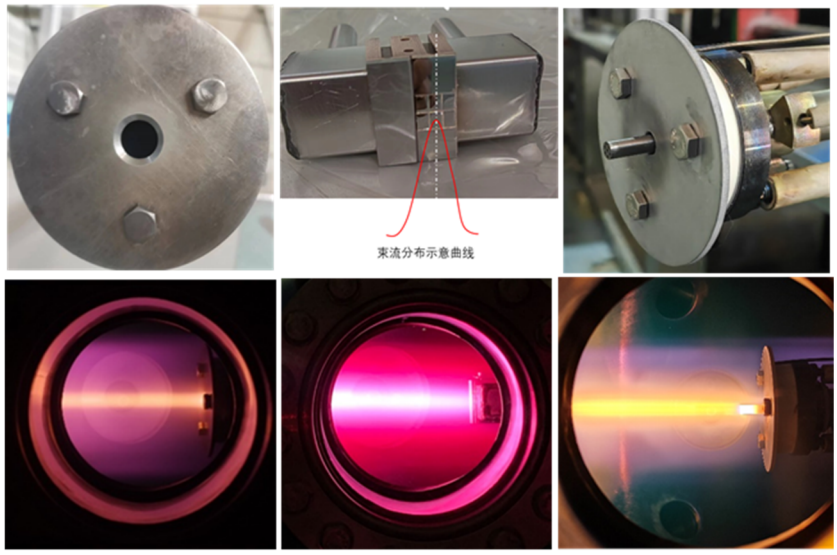


Fig. 5 High flux plasma irradiation applications for users

Except for the DC discharge facilities, another linear plasma device based on Electron Cyclotron Resonance (ECR) discharge named Permeation and Retention Evaluation FACility for Fusion Experiments (PREFACE) was developed for plasma-driven-permeation experiments. It is equipped with a 6kW@2.45Ghz ECR source. It is within the frame of the Hydrogen Permeation Coordination Research Program in IAEA.

Extended applications of Linear Plasma Devices (LPDs) in space propulsion have also been investigated in our group. Two LPDs, one is the Superconducting Tunable Acceleration Rocket (STAR) and the other one is Linear Plasma Device with Helicon source and Ion Cyclotron Resonance Heating (LDHI), are currently operational for fundamental plasma physics research on ion cyclotron acceleration. Both systems employ helicon plasma discharge coupled with ion cyclotron resonance heating (ICRH), though they differ in their target applications: STAR is optimized for argon acceleration, while LDHI is designed for hydrogen acceleration. These radio-frequency-driven linear plasma devices achieve peak electron densities on the order of 10^{19} m^{-3} and observe the formation of ion beams, demonstrating potential utility in plasma propulsion and related fields.

In addition, our laboratory is equipped with multi-scale material characterization capabilities to support comprehensive surface analysis. Including Focused Ion Beam (FIB), Micro-CT, and accelerator industrial CT. These devices enable material characterization with sample sizes ranging from millimeters to meters. It will help the analysis and investigation of irradiation-induced mechanisms in materials.

In summary, through years of hard work, the development of high flux linear plasma facilities has reached near completion. Upon formal project acceptance, the implementation of open-access sharing mechanisms will be formally established.

[1] Y. Wan, J. Li, Y. Liu, et.al, Nucl. Fusion 57(2017) 102009.
[2] V.P. Veremiyenko , Eindhoven University of Technology, 2006.
[3] W.A.J. Vijvers, Eindhoven University of Technology, 2011.
[4] X.G. Yuan, H.S. Zhou, H.D. Liu, et.al, Plasma Sci. Technol. 23 (2021) 115402.
[5] Y. Wang, H.S. Zhou, X.C.Li, et.al, Phys. Sci. 99 (2024) 065604.
[6] Y.W. Li, Y. Li, Y. Sun, et.al, Nucl. Fusion 64 (2024) 106010.

PLASMA-DRIVEN PERMEATION OF DEUTERIUM THROUGH MATERIALS

H.-D. Liu[1], X.-C.Li[1], C.-B. Liu[1,2], Z.-H. Tao[1,2], G.-Z. Guo[1,2], H.-S. Zhou[1,2]and G.-N. Luo[1,2]

[1]Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences , Hefei, China, e-mail: liuhd@ipp.ac.cn

[2]University of Science and Technology of China, Hefei, China

Deuterium (D) and tritium (T) nuclear reaction is the easiest nuclear fusion reaction on the earth. Owing to the scarcity and radioactivity of T, T permeation behavior is one of the most important issues for the economy and safety concern of nuclear fusion reactors. In laboratory-scale experiment, D is used for simulation of the T transport behavior for the benefits of the non-radioactive and low background.

Tungsten (W) has been selected as the plasma facing material for ITER and many fusion reactors. In many studies, most experiments focus on high energy (hundreds of eV and several keV) D ion-driven permeation (IDP) through W [1–7], whereas low energy (several eV) D plasma-driven permeation (PDP) behavior for W is still not well known. One problem for the high energy IDP experiments for W is that the transport regime is diffusion limited for both surfaces [3, 4, 7], which is different from that in low energy plasma conditions. Generally, the transport regime for low energy plasma permeation is surface limited on the front surface because of the shallow injection depth. Another problem is that the ion energy is higher than the threshold value of irradiation damage of D for W. The irradiation damage is being produced when the permeation experiment is conducting and the irradiation damage would affect the diffusion coefficients. Therefore, these high energy IDP experiments are not suitable to be used to obtain the surface recombination coefficients. The recombination coefficient is one of key parameters in the tritium analysis such as the tritium permeation rate for fusion reactor. Low energy (˜eV) D PDP experiments for W have been performed in the temperature range of 750-973 K [8]. The effective diffusivity and surface recombination coefficients of D in W are obtained. Extensive trap sites affect the effective diffusivity significantly. The plenty trap sites in the rolled W are not favorable to the decrease of tritium retention. The steady state PDP fluxes increase rapidly with increasing temperature below 910 K but increase slowly with increasing temperature above 910 K. The two different temperature dependences of PDP fluxes may be due to different temperature dependences of D recombination coefficients on the front surface. In the divertor region, the plasma temperature is several eV and the particle flux is in the order of ~10^{24} m^{-2} s^{-1}. The surface temperature is much higher than 1000 K. Rolled W would

be annealed with the plasma operation. However, the hydrogen isotope permeation behavior in such large incident flux and at such high temperature may be different from the present work.

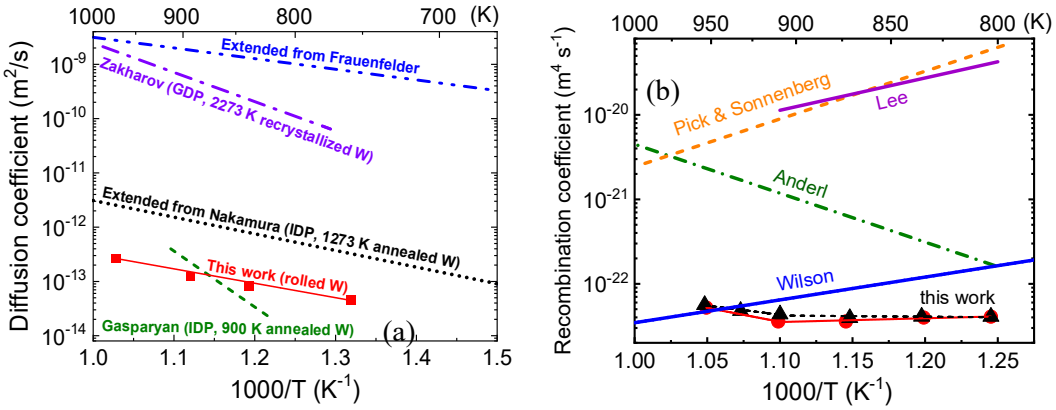


Fig. 1. (a) Difusion coefficient and (b) recombination coefficient of D in W

Reduced activation ferritic/martensitic (RAFM) steel are considered to be the most promising candidate structure material for a fusion reactor. China is implementing its ITER testing blanket module (TBM) program. Based on the requirement of ITER TBM program and Chinese development strategy for fusion DEMO, a RAFM steel named CLF-1 has been developed as the structural material. One of the major testing objectives of Chinese TBM is to validate tritium breeding capability of the helium-cooled ceramic breeder (HCCB) concept. However, tritium transport through the first wall into the breeding area by PDP may introduce additional T and affect the evaluation of T production efficiency. As a result, understanding T PDP through RAFM steel is also essential for the precise T production assessment. In this work, D PDP through CLF-1 steel experiments were performed [9]. The effects of implantation flux, sample temperature and ion incident energy have been studied. A key transport parameter, i.e. the surface recombination coefficient, has been evaluated under various plasma conditions as well.

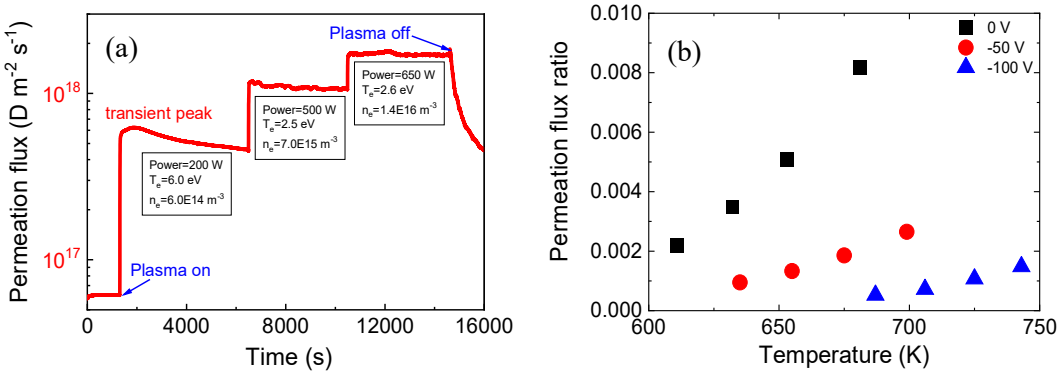


Fig. 2. D plasma driven permeation flux through CLF-1 steel under different (a) ion fluxes (b) ion incident energies

In nuclear fusion reactors, small W pieces are designed to coat the RAFM steel. A large number of gaps exist between the W pieces. Under this circumstance, eroded W may redeposit on the surface of RAFM steel in the gaps. Therefore, various T forms (e.g. gas, plasma) exiting in the boundary could permeate through the W/RAFM bilayer membrane into the coolant. In previous studies, gas-driven permeation (GDP) technique is used to obtain the hydrogen isotope permeability and apparent diffusivity of the sputter-deposited W on F82H steel [10]. Hydrogen isotope PDP behavior through the W deposited RAFM steel bilayer membrane has also been investigated [11-12]. Interestingly, two anomalies are observed(1) W thickness effect: GDP fluxes through W deposited RAFM steel are always lower than those through bare RAFM steel. Whereas PDP fluxes through W/RAFM bilayer membrane could be higher or lower than those through the single RAFM steel layer; and (2) temperature effect: when the membrane temperature increases, GDP/PDP fluxes through single W or RAFM steel layer and GDP fluxes through W/RAFM bilayer membrane increase. Nevertheless, PDP fluxes through thin W deposited RAFM steel may decrease with increasing temperature. In this work, D PDP experiments through RAFM steel with and without W deposition layer have been performed [13]. The results confirm that W deposition does not always work as D permeation barrier, but enhances D permeation flux through the structural material under certain conditions. The steady state PDP fluxes through RAFM steel with a thin (~30 nm) W deposition layer have been found to be larger than those of bare RAFM steel, whereas the RAFM steel membrane with a thick (6.0 μm) W deposition layer exhibits lower permeation fluxes than those of bare steel sample. Tritium Migration Analysis Program (TMAP) calculation indicates that the steady state permeation flux is determined by the D concentration accumulated at the interface between W layer and RAFM steel, which is highly relevant to the W deposition thickness. Only when the W thickness is larger than ~2 μm, the steady state permeation flux will be controlled by diffusion in W layer.

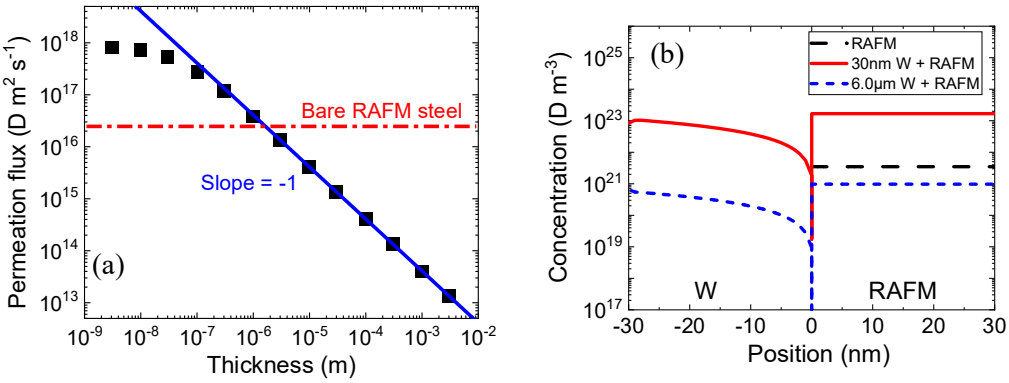


Fig. 3. (a) D steady state PDP fluxes verus W thickness and (b) D distribution around the interface through W/RAFM bilayer membrane

Vanadium (V) alloy is one of the advanced structural material candidates for DEMO and future thermonuclear commercial reactors due to its low activation, non-ferromagnetic, good compatibility with liquid lithium, good mechanical properties at high temperatures and high neutron fluence capability [14-18]. At present, V-(4–5)%Cr-(4–5)%Ti alloys are regarded as the leading structural material of the self-cooled lithium and FLiBe blanket [14, 16-21]. However, V is characterized by the high hydrogen permeability and inventory. In this study, D permeation and retention behavior in V-4Cr-4Ti alloy under plasma or only gas loading has been studied [22]. The gas pressure for plasma discharge was 0.6 Pa, which was the same as that for D_2 gas loading. Different bias voltages of 0 V, -50 V and -100 V were applied to the samples to investigate the effect of ion incident energy on the D permeation behavior. D retention behavior was studied by thermal desorption spectroscopy (TDS). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with depth profile was utilized to characterize the distribution of surface impurities and the chemical states of V element. When the ion incident energy increases under plasma loading, D permeation flux decreases. D permeation fluxes under plasma loading are generally higher than those under only gas loading except those under D plasma loading with a bias of -100 V below 650 K. In addition, the total D retention in the plasma loaded sample is lower than that in the gas loaded one. XPS analyses show that the plasma loaded sample surface has a shallower V_2O_3 layer. Additionally, the percentage of VC in the plasma loaded sample is less than that in the gas loaded one. It suggests that D ions especially those with high ion incident energy could reduce the content of the oxides and carbides on the sample surface, which may finally result in the abnormal D permeation and retention behavior under or after plasma loading.

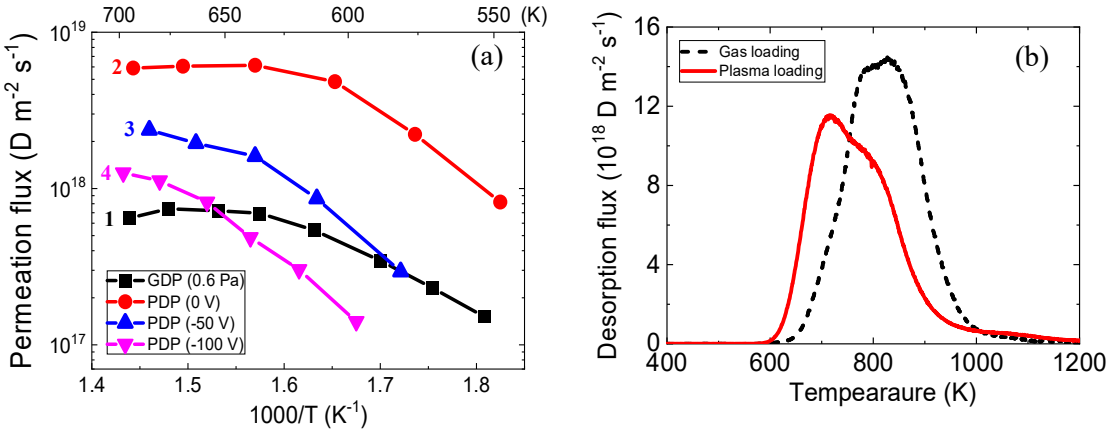


Fig. 4. (a) D permeation behaviors and (b) D retention behavior in V-4Cr-4Ti alloy

[1] Y. Gasparyan, M. Rasinski, M. Mayer, A. Pisarev, J. Roth, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 540-544.

[2] R. Anderl, D. Holland, G. Longhurst, R. Pawelko, C. Trybus, C. Sellers, Fusion. Sci. Technol. 21 (1992) 745-752.

[3] H. Nakamura, T. Hayashi, M. Nishi, M. Arita, K. Okuno, Fusion Eng. Des. 55 (2001) 513-520.
[4] Y.M. Gasparyan, A.V. Golubeva, M. Mayer, A.A. Pisarev, J. Roth, J. Nucl. Mater. 390-391 (2009) 606-609.
[5] H.T. Lee, H. Tanaka, Y. Ohtsuka, Y. Ueda, J. Nucl. Mater. 415 (2011) S696-S700.
[6] H. Nakamura, T. Hayashi, T. Kakuta, T. Suzuki, M. Nishi, J. Nucl. Mater. 297 (2001) 285–291.
[7] H. Nakamura, W. Shu, T. Hayashi, M. Nishi, J. Nucl. Mater. 313-316 (2003) 679-684.
[8] H.-D. Liu, H.-S. Zhou, Y.-P. Xu, Y.-M. Lyu, L. Wang, F. Ding, G.-N. Luo, J. Nucl. Mater., 514 (2019) 109-113.
[9] H.-D. Liu, H.-S. Zhou, L. Wang, Y.-P. Xu, F. Liu, F. Ding, G.-N. Luo, Fusion Eng. Des., 148 (2019) 111267
[10] Y. Xu, Y. Hirooka, N. Ashikawa, T. Nagasaka, Fusion Eng. Des. 125 (2017) 239-244.
[11] Y. Xu, Y. Hirooka, Nucl. Fusion 58(7) (2018) 076005.
[12] Y. Xu, Y. Hirooka, T. Nagasaka, N. Ashikawa, Plasma and Fusion Research 12 (2017) 1205009.
[13] H.-D. Liu, H.-S. Zhou, L. Qiao, H. Zhang, G.-N. Luo, J. Nucl. Mater., 545 (2021) 152647
[14] Y. Gohar, S. Majumdar, D. Smith, Fusion Eng. Des. 49-50 (2000) 551-558.
[15] D.L. Smith, M.C. Billone, S. Majumdar, R.F. Mattas, J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 65-73.
[16] T. Muroga, J.M. Chen, V.M. Chernov, R.J. Kurtz, M.Le Flem, J. Nucl. Mater. 455 (1) (2014) 263-268.
[17] S.J. Zinkle, H. Matsui, D.L. Smith, A.F. Rowcliffe, E. van Osch, K. Abe, V.A. Kazakov, J. Nucl. Mater. 258 (Part 1) (1998) 205–214.
[18] P.-.B. Zhang, J.-.J. Zhao, T.-.T. Zou, R.-.H. Li, P.-.F. Zheng, J.-.M. Chen, Tungsten 3 (1) (2021) 38-57.
[19] S. Akio, Y. Hirokuni, U. Tatsuhiko et al, Fusion Technol. 39 (2P2) (2001) 753-757.
[20] I.R. Kirillov, G.E. Shatalov, Y.S. Strebkov, Fusion Eng. Des. 81 (1) (2006) 425-432.
[21] L.-.W. Zhang, H.-.Y. Fu, Z.-J. Chai, P.-.F. Zheng, R. Wei, M. Zhang, J.-.M. Chen, Tungsten 2 (1) (2020) 101-106.
[22] H.-D. Liu, H.-S. Zhou, G.-N. Luo, P.-F. Zheng, J. Nucl. Mater. 554 (2021) 153071.

PLASMA-CHEMICAL MECHANISM OF EROSION OF IN-VESSEL MATERIALS IN THE EAST TOKAMAK

L.G. Lobanova[1,2], V.P. Afanas'ev[2], L. Zhang[1], M.A. Semenov-Shefov[2], S. Wang[1], H. Lian[1], X. Cui[1], J. Chen[1], E.V. Terent'ev[2], R. Yan[1], H. Liu[1]

[1]*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, 350 Shushanhu Road, Hefei, China, lidiia@ipp.ac.cn*

[2]*National Research University «MPEI», Krasnokazarmennaya 14, Moscow, Russia*

The creation of installations for the implementation of controlled thermonuclear fusion is associated with solving a multitude of tasks. One of these tasks is diagnosing plasma parameters such as electron and ion temperatures, plasma density, impurity content in the plasma, and others. The central component of plasma diagnostic systems is the first mirror, which is in direct contact with the plasma. During the operation of tokamaks, the first mirrors work under extremely harsh conditions, being subjected to both thermal and plasma impacts. An essential condition for accurate diagnosis of plasma parameters is the satisfactory condition of the first mirrors, i.e., their maintenance of the required optical properties.

This work is devoted to investigating the causes of catastrophic destruction of the surfaces of mirrors used in the EAST tokamak. The study examined a polycrystalline molybdenum mirror used in the polarimeter/interferometer (POINT) diagnostic system of the EAST tokamak [1]. As a result of operating this mirror over several experimental campaigns, the surface of the mirror acquired the appearance shown in fig. 1. Visual observation of the mirror surface revealed complete degradation of reflectivity and a predominance of diffuse scattering.

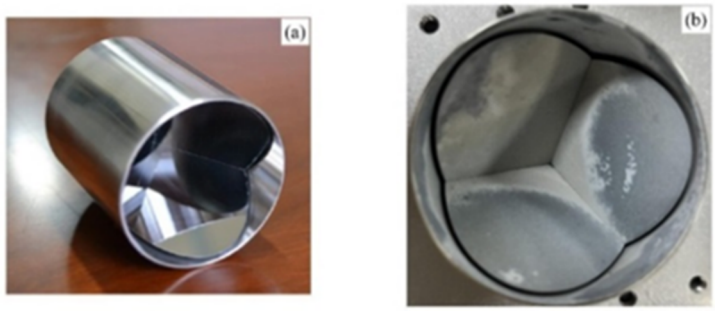


Fig. 1. a): new mirror; b): mirror after operation in EAST tokamak

Investigation of the mirror's surface morphology using optical microscopy indicated the presence of a large number of crystalline structure defects and a significant reduction in the size of molybdenum crystallites.

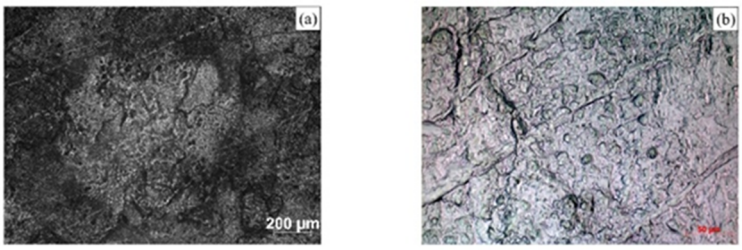


Fig. 2. The photo of operated mirror surface made in optical microscope a) – scale 200 µm; b) – scale 50 µm

Results from X-ray photoelectron spectroscopy showed that the surface of the mirror completely lacked pure molybdenum, with the entire surface covered by molybdenum oxides (MoO_2, MoO_3). Moreover, the content of condensed impurities, such as B, Cu, Zn, and Fe, did not exceed 1% at a depth of about 10 nm, while impurities were absent at greater depths.

Thus, it was established that the main mechanism of surface degradation of the first mirrors and, consequently, the loss of reflectivity, is a plasma-chemical process. This process consists of the following:

1. Oxidation of molybdenum due to the presence of a large amount of water vapor in the EAST tokamak chamber (at least 5 %);

2. Removal of molybdenum oxides due to plasma exposure.

Molybdenum is a readily oxidizable material. Results from thermal desorption spectroscopy indicated a significant amount of water in the studied material. The interaction of molybdenum with water vapor and oxygen, leading to the growth of molybdenum oxides, and the removal of these oxides occurs continuously. The rate of these chemical reactions is determined by a number of factors: plasma flow, energy transfer to the surface layer, water concentration, surface temperature, and so on. During active plasma discharge operation, the rate of oxide removal predominates. In the absence of plasma discharges, the rate of oxidation processes prevails. A water layer of approximately 10 nm thickness grows within 3-4 hours, which is sufficient for active oxidation of molybdenum.

Under plasma exposure on the surface of oxidized molybdenum, there is active removal of volatile molybdenum oxides. As a result of the removal of oxides from the surface, a developed surface relief is formed. Here, the energy from the plasma not only goes into removing oxides from the surface but also into the process of radiation-stimulated defect formation [2, 3]. The energy of deuterium ions impacting the mirror surfaces is insufficient to create a developed mechanism of cascading sputtering (the sputtering threshold for Mo by deuterium ions is 125 eV, and the sputtering yield for deuterium ions with an energy of 300 eV is 0.002); however, the ion energy is sufficient to create defects in the crystalline structure (fig. 2

(*b*)). The process of radiation defect formation serves as a 'preparation' step for the surface for further oxidation. In normal situations (in the absence of plasma), molybdenum oxidation occurs through inter-crystalline regions. The defects generated in the crystalline structure due to plasma exposure become additional centers for oxidation. Therefore, plasma exposure accelerates the oxidation process. Subsequently, molybdenum oxides are removed, resulting in a developed surface relief. The degree of degradation of the mirror surfaces depends on the number of cycles of the process of oxide formation/removal/creation of additional oxidation centers.

Lithium sputtering to maintain long plasma pulses leads to the formation of lithium molybdate (Li_2MoO_4) coatings on the surface of molybdenum (fig. 1 (*b*)). The presence of molybdenum oxides on the surface of the mirrors creates opportunities for the formation of lithium molybdate (the chain of chemical reactions: $MoO_3+2D\rightarrow MoO_2+D_2O$; $MoO_2+4D\rightarrow Mo+2D_2O$; $2Li+2D_2O\rightarrow 2LiOD+D_2$; $MoO_3+2LiOD\rightarrow Li_2MoO_4+D_2O$). The existence of lithium molybdate coatings is confirmed by cleansing the mirrors from these coatings – the mirrors are immersed in regular water, during which all coatings actively dissolve in the water. Lithium molybdate has a high solubility in water. Lithium molybdate exhibits the property of birefringence. Hence, the presence of these coatings distorts the results of optical measurements of radiation polarization.

The indicated process of the destruction of the surface of first mirrors as a result of their oxidation is applicable to all transition metals whose oxide boiling points are lower than the melting points of the materials themselves. This it must be taken into account when solving the problems of the first wall made of molybdenum or tungsten because of the releasing of materials in the edge and finally in the core plasmas during discharges. Heavy metal oxides, getting into the plasma, disrupt its energy balance. The accumulation of molybdenum or tungsten in the center of the plasma cord in the H-mode can lead to a loss of stability and a discharge collapse.

This work was supported by the National MCF Energy R&D Program of China (Grant No. 2019YFE0304003 and Grant No. 2022YFE03080002).

[1] H.Q. Liu et al., Design of far-infrared polarimeter/interferometer system for EAST tokamak, JINST 8 (2013) C11002. https://doi.org/10.1088/1748-0221/8/11/C11002.

[2] V.V. Kirsanov, A.L. Suvorov, Yu.V. Trushin, Protsessy radiatsionnogo defektoobrazovaniya v metallakh, M: Energoatomizdat, 1985. [in Russian].

[3] Yu.V. Martynenko, A.I. Ryazanov, O.B. Firsov, Yu.N. Yavlinskii, Vzaimodeistvie atomnykh chastits s tverdym telom, M: Energoizdat, 1982. [in Russian].

СО-ОСАЖДЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ С БОРОМ
BORON-DEUTERIUM CO-DEPOSITION

С.А. Крат[1], А.С. Пришвицын[1], А.С. Умеренкова[1], Ю.М. Гаспарян[1]
S.A. Krat[1], A.S. Prishvitsyn[1], A.S. Umerenkova[1], Yu.M. Gasparyan[1]

[1]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 is accumulated through co-deposition.

Recently, ITER changed its baseline scenario, and dismissed the idea of using beryllium first wall. Instead, full W wall will be used, with regular coatings of boron on top of it to serve as oxygen getter, and to create a low-Z first wall. Positive effects of boronization on plasma parameters are well-established. Despite this, data on hydrogen content in boron co-deposited films is very scarce and obtained only by means of precursor decomposition in plasma or vacuum, not by simulating first wall material re-deposition with fuel, which could result in radically different film structure and, consequently, hydrogen content. Compared to other potential plasma-facing materials, the hydrogen content in boron can be very high, and the uncertainty is also quite high (fig. 1). It should also be noted that all data for boron co-deposits is for light hydrogen (protium) only, and data for deuterium content in B-D co-deposits is unavailable.

In this work first results of deuterium-boron co-deposition studies are presented. Films were obtained using magnetron sputtering of crystalline boron in Ar-D_2 discharge and analyzed

using in-vacuo thermal desorption spectrometry. Boron content was measured using quartz microbalance, which was calibrated by means of Rutherford backscattering and Nuclear reaction analysis. Further, energy dispersive spectrometry was adapted for boron film analysis.

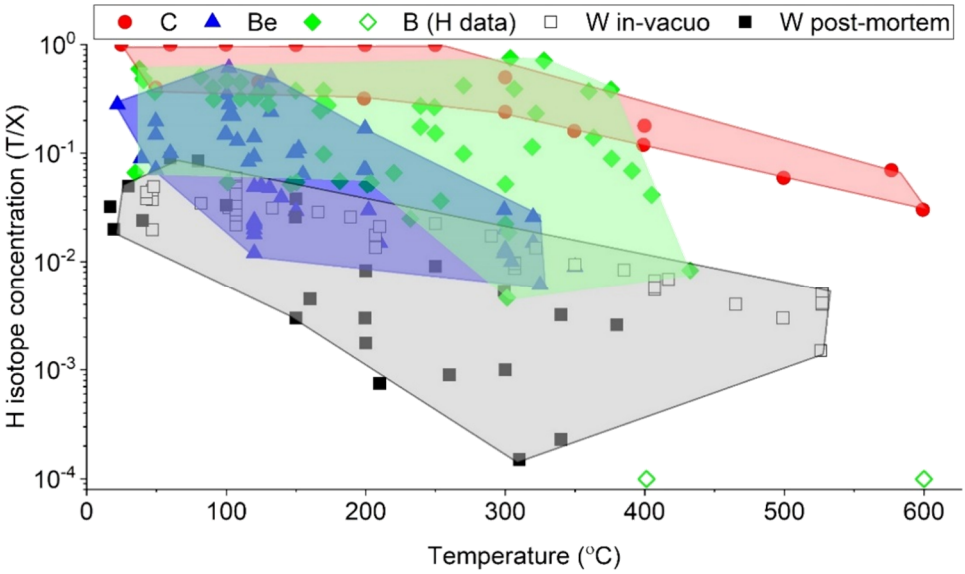


Fig.1. Hydrogen content in co-deposited films of various fusion-relevant materials as function of temperature

Deuterium desorption spectrum from a B-D film produced at low deposition temperature ~ 410 K is shown in fig. 2. One can see that only a singular desorption peak near 800 K is present.

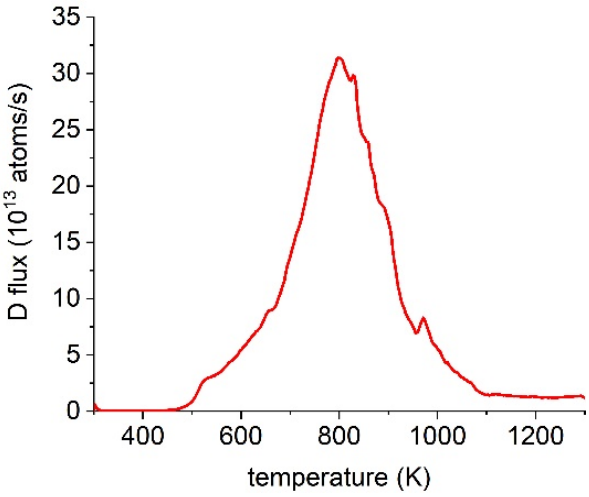


Fig. 2. Deuterium desorption spectrum from a B-D film deposited at 410 K

Data on temperature and surface biasing effects on deuterium content is presented, as well as qualitative analysis of obtained boron films. A rough scaling equation is given.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КОМПРЕСИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ НА КЕРАМИКИ MeB_2 (Me = Nb, Ta)

THE EFFECT OF COMPRESSION PLASMA FLOWS ON CERAMICS MeB_2 (Me = Nb, Ta)

В.В. Углов[1], И.В. Кондрусь[1], М.О. Коваленко[1], А.Я. Пак[2], А.А. Свинухова[2]

V.V. Uglov[1], I.V. Kondrus[1], M.O. Kovalenko[1], A.Y. Pak[2], A.A. Svinukhova[2]

[1]Белорусский государственный университет (БГУ), 220030, г. Минск, просп. Независимости, 4, Беларусь, E-mail: uglov@bsu.by

In this work, samples of metal diborides such as NbB2 and TaB2 obtained by vacuum-free electric arc synthesis were subjected to compression plasma flow (CPF) treatment. The use of X-ray structural analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectral microanalysis (XMSA) allowed us to establish the modifying property of plasma treatment.

Диборид металлов зарекомендовали себя как перспективные материалы способные выдерживать условия экстремальной эксплуатации и при этом проявлять отличные физико-механические свойства [1-8]. Особенно интересной тематикой в современном материаловедении является получение диборидов тугоплавких металлов, таких как гафний, ванадий, тантал, ниобий и многие другие [3-4, 6-8]. Рассматриваемые в данной работе бориды ниобия (NbB2) и тантала (TaB2) проявляют выдающиеся теплофизические и механические характеристики: высокая температура плавления (>3000°) [1], высокая твердость (~25 ГПа) [4, 6], хорошая химическая стойкость при повышенных температурах [3-5], что делает их крайне перспективными для применения в аэрокосмической отрасли. Образцы, исследуемые в данной работе получены методом безвакуумного электродугового синтеза, который обладает рядом преимуществ по сравнению с распространёнными традиционными методами [2].

Исходными материалами при приготовлении образцов NbB_2 и TaB_2 были порошки ниобия, тантала и бора. Синтез соединений диборидов ниобия и тантала осуществлялся на лабораторном электродуговом реакторе в воздушной атмосфере. Подробное описание процесса получения порошкообразных соединений диборидов металлов изложен в работе [2]. В последствии синтезированные порошковые бориды спекались для получения объёмных керамических образцов, имеющих форму цилиндра диаметром 12,7 мм и толщиной до 4 мм. Спекание производилось на установке искрового

плазменного спекания SPS 10-4 в графитовой пресс-форме с графитовыми пуансонами с целью консолидации дисперсных структур в условиях воздействия греющего тока и сильного внешнего давления. После массивные образцы помещались в условия естественного охлаждения. Затем образцы проходили обработку шлифовкой и полировкой.

Анализ элементного состава и исследование морфологии поверхности образцов производились на растровом электронном микроскопе ZEISS LEO 1455 VP, при величине ускоряющего напряжения 20 кВ.

Фазовый состав образцов изучался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения, $\lambda = 0{,}15418$ нм.

Исследование по модификации поверхностных свойств ВЭС проводилось с использованием компрессионных плазменных потоков (КПП) средних энергий, генерируемых газоразрядным магнитоплазменным компрессором компактной геометрии [9-11]. Образцы в камере, заполненной атмосферой азота давлением 3 Тора, располагались на расстоянии 8 см от среза внутреннего электрода. Начальное напряжение накопителя энергии составляло 4 кВ, при общей длительности разряда ~ 100 мкс. Образцы подвергались воздействию 3 импульсов КПП.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы диборидов ниобия и тантала в исходном состоянии и после воздействия компрессионных плазменных потоков.

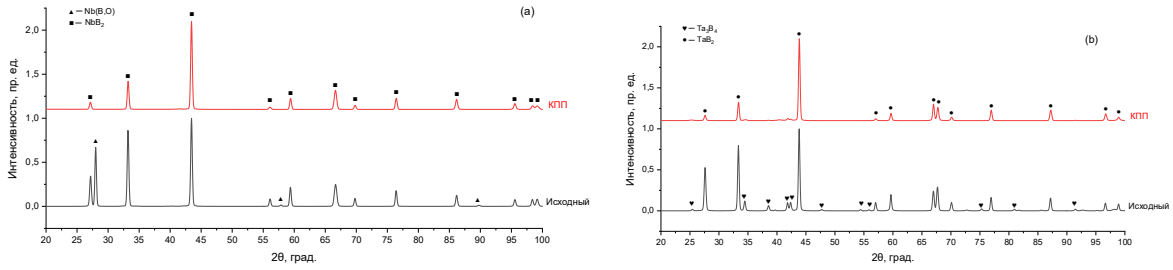


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы NbB_2
a) и TaB_2, b) в исходном состоянии и после обработки КПП (4 кВ, 3 имп.)

В ходе идентификации дифрактограмм для образца NbB_2 были выявлены дифракционные максимумы, соответствующие гексагональной фазе NbB_2 с параметрами решетки: a = 3,1075±0,0007 Å, c = 3,2738±0,001 Å, а также рефлексы от оксиборида ниобия неизвестного стехиометрического состава. После воздействия КПП дифракционные максимумы оксиборида ниобия не были выявлены, что может

свидетельствовать об испарении данной поверхностной фазы, поскольку обработка КПП приводит к переплавке поверхностного слоя материала и последующему сверхбыстрому охлаждению материала [10-11]. Стоит отметить, что обработка КПП не привела к изменению параметров решетки гексагональной фазы в рамках инструментальной погрешности определения.

В исходном состоянии образца диборида тантала в результате фазового анализа было выявлено наличие двух фаз: Ta_3B_4 и TaB_2. В результате проведенного количественного рентгенофазового анализа, методом RIR, данные фазы находились в соотношении 17,6 и 82,4 %, соответственно. Параметры решётки для орторомбической фазы Ta_3B_4 составили: a = 3,279±0,003 Å, b = 13,979±0,009 Å, c = 3,127±0,006 Å, а для гексагональной фазы TaB_2: a = 3,0953±0,0002 Å, c = 3,2253±0,003 Å. После обработки КПП соотношение орторомбической фазы Ta_3B_4 и гексагональной фазы TaB_2 составило: 0,07 и 99,3 %, соответственно. Соответствующие перетектическое превращение Ta_3B_4 + L→ TaB_2 происходит через неконгруэнтное плавление тетрагональной фазы, диффузионное перераспределение компонентов в сверхбыстро охлаждающемся расплаве и кристаллизации в виде гексагональной фазы [10].

Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов диборидов ниобия и тантала в исходном состоянии и после обработки КПП представлены в табл. 1.

Табл. 1. Элементный состав образцов NbB2 и TaB2 в исходном состоянии и после обработки КПП (4 кВ, 3 имп.)

Образец	Элементный состав, ат. %		
	Nb	Ta	B
NbB2 (исходный)	32,08	–	67,92
NbB2 (КПП)	32,58	–	67,42
TaB2 (исходный)	–	38,37	61,63
TaB2 (КПП)	–	35,43	64,57

Как показал анализ морфологии поверхности, проведенный с помощью растрового электронного микроскопа, после обработки КПП образцы NbB_2 и TaB_2, имевшие в исходном состоянии равноосную зеренную структуру с размером зерна порядка 2-5 мкм, приобрели упорядоченную игольчатую структуру. Длина такой структуры вдоль преимущественно вытянутого направления ~ 2 мкм, а ширина составляет 0,5 мкм. Также на поверхности появились трещины обусловленные главным образом изменением плотности и пористости образовавшегося поверхностного слоя в сравнении с исходным спеченным состоянием образцов [2, 9-11].

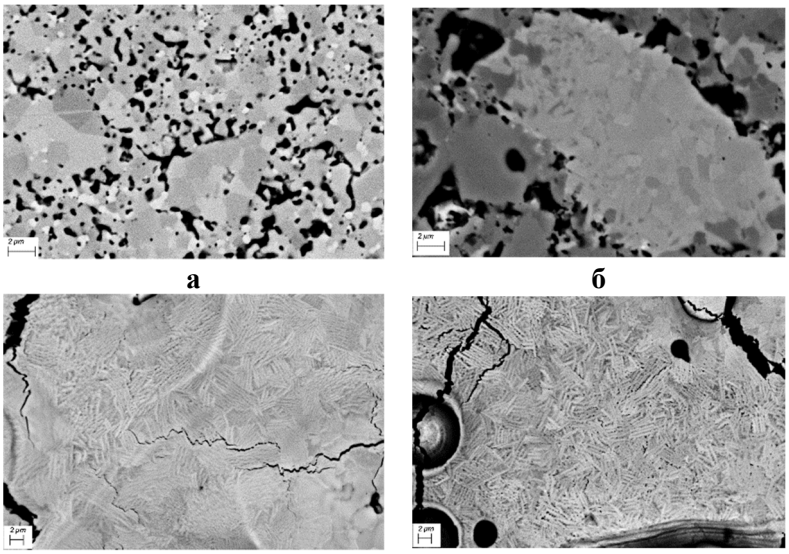


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы NbB_2 и TaB_2,
в исходном состоянии (а, б) и после обработки КПП (в, г) (4 кВ, 3 имп.)

Таким образом, обработка NbB_2 и TaB_2 компрессионными плазменными потоками привела к уменьшению пористости поверхностного слоя материалов. В образце TaB_2 увеличилось содержание гексагональной фазы диборида тантала с 82,4 до 99,3 %, что свидетельствует о том, что постспекающая обработка КПП способна усовершенствовать однородность стехиометрического состава получаемого материала. Для образца NbB_2 обработка КПП позволяет избавить поверхностный слой от образования нестехеометричных оксиборидов ниобия. При этом обработка КПП в атмосфере азота не приводит к образованию нитридных соединений, либо уносу бора с поверхности данных образцов.

[1] Н.П. Лякишев, Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.1 – М.: Машиностроение, 1996.

[2] Y. Pak, I. I. Shanenkov, Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater., 93 (2020), 105343.

[3] S. Sahoo, S. K. Singh, Ceramics International, 43(2017), 15561–15566.

[4] D. Demirskyi, O. Vasylkiv, Ceram Int, 42 (2016).

[5] K. Sairam, J. K. Sonber, Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater., 43 (2014), 259–262.

[6] X. Zhang, G. E. Hilmas, Materials Letters, 62 (2008), 4251–4253.

[7] H. Takeya, A. Matsumoto, Physica C: Superconductivity, 412 (2004).

[8] M.M. Opeka, J Mater Sci, 39 (2004).

[9] В.В. Углов, Модификация материалов компрессионными плазменными потоками, Минск: БГУ. 2013.

[10] V. I. Shymanski, V. V. Uglov, N. N. Cherenda, Applied Surface Science, 491(2019), 43–52.

[11] V. I. Shymanski, V. V. Uglov, N. N. Cherenda, Surface and Coatings Technology, 278 (2015), 183-189.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ, ВЫЗВАННЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

DYNAMIC PHENOMENA AND STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN MATERIALS CAUSED BY THE IMPACT OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

Н.Н. Черенда[1], В.В. Углов[1], В.И. Шиманский, В.М.Асташинский[2], А.М. Кузьмицкий[2]

N.N.Cherenda[1], V.V. Uglov[1], V.I. Shimanski, V.M.Astashynski[2], A.M. Kuzmitski[2]

[1]Белорусский государственный университет, кафедра физики твердого тела и нанотехнологий, пр. Независимости 4, г. Минск, Республика Беларусь,cherenda@bsu.by

[2]Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, г. Минск, Республика Беларусь

This paper describes main physical processes occurring during interaction of compression plasma flows with materials. The data of recent studies in the field of interaction of compression plasma flows with metallic, semiconductor and ceramic materials are systematized and generalized. Promising areas of using compression plasma flows for the synthesis of new materials and modification of surface properties are considered.

Синтез новых материалов с уникальными свойствами, а также целенаправленная модификация характеристик поверхности являются важнейшими научно-техническими задачами современного материаловедения, решение которых позволит создать новые высокотехнологичные, инновационно-привлекательные производства, а также решить проблемы ресурсосбережения и энергосбережения в ряде отраслей промышленности. Прогресс в разработке и развитии таких технологий во многом связывается с методами воздействия концентрированными потоками энергии. Отличительной чертой компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями, является сравнительно большая длительность разряда (~100 мкс) при сохранении высоких значений параметров плазмы. Плотность энергии, поглощенной поверхностью материала, составляет несколько десятков Дж/см^2. Такие характеристики плазменных потоков позволяют эффективно их использовать для модификации поверхностных свойств различных материалов (металлы и их сплавы, порошковые покрытия, полупроводники и др.) [1-3].

При воздействии сверхзвукового компрессионного потока на образец у его поверхности формируется ударно-сжатый плазменный слой, положение границы которого определяется динамическим балансом между давлением компрессионного потока и газокинетическим (тепловым) разлетом приповерхностной плазмы. Этот слой существует в течение всей длительности разряда, экранируя поверхность от падающего плазменного потока, в результате чего передаваемая материалу энергия перестает расти, стабилизируясь на некотором высоком уровне, который поддерживается вследствие термализации в этом слое кинетической энергии набегающего потока. Именно высокие энергетические параметры плазмы ударно-сжатого слоя и обеспечивают высокоскоростной нагрев поверхности до температур, превышающих температуру плавления практически любого материала. Кроме того, в течение импульса взаимодействия плазменного потока с поверхностью происходит передача импульса от ударно-сжатого слоя поверхностному слою расплава, сопровождающегося возникновением гидродинамических неустойчивостей и эрозии поверхностного слоя материала. Гидродинамические неустойчивости, такие как неустойчивость Кельвина-Гельмгольца, ведут к гомогенизации элементного состава поверхностного слоя в гетерогенных системах и дают вклад в эрозию поверхности. После окончания действия импульса происходит кристаллизация (затвердевание) поверхностного слоя в условиях сверхвысоких скоростей охлаждения (до 10^7 К/с), а также идут диффузионные процессы массопереноса, обеспечивающие проникновение атомов газоразрядной атмосферы в поверхностный слой материала.

Процессы, происходящие в поверхностном слое материала, подвергаемого воздействию КПП, определяют изменение морфологии его поверхности. Воздействие компрессионного плазменного потока на монокристаллы кремния приводит к формированию периодических структур, фрагменты которых имеют цилиндрическую форму с длиной более 50 мкм и диаметром в диапазоне 0,7-1,0 мкм. Период размещения фрагментов на поверхности образца составляет 1-2 мкм, а плотность – $(2\text{-}6)\cdot10^6 см^{-2}$. Воздействие КПП на монокристаллы и поликристаллы алюминия приводит к сходной морфологии модифицированной поверхности с близкими характерными размерами поверхностных структур. Плазменная модификация поверхности титановых имплантатов позволяет создавать контролируемую шероховатость поверхности, обеспечивающую повышение адгезионной прочности защитных барьерных покрытий на поверхности имплантатов.

Высокая скорость охлаждения из расплава ведет к увеличению количества центров кристаллизации и диспергированию структуры модифицированного слоя. Морфология структуры будет определяться энергией поглощенной поверхностью и типом материала. Характерной особенностью поверхности материалов может являться формирование ячеисто-дендритной структуры, с размером структурных составляющих 0,1-0,5 мкм, образующейся при кристаллизации из концентрационно-переохлажденного расплава. Диспергирование структуры обуславливает улучшение механических характеристик поверхностного слоя: увеличение твердости и уменьшение коэффициента трения.

Еще одной особенностью воздействия КПП является внедрение ионов из плазмы в обрабатываемый материал. Использование азота в качестве газоразрядного газа при генерации КПП позволяет проводить азотирование поверхностного слоя металлов и их сплавов. Так, воздействие КПП, генерируемых в атмосфере азота, на сталь Ст3 и титан ВТ1-0 способствует насыщению их поверхностного слоя азотом в результате диффузии, происходящей преимущественно после кристаллизации расплава. Содержание азота в поверхностном слое определяется параметрами плазменных потоков – плотностью поглощенной энергии и давлением азота. Азотирование поверхностного слоя позволяет увеличить твердость стали в 3,5 раза, а титана в 2 раза.

Компрессионные плазменные потоки могут быть эффективно использованы для легирования поверхностного слоя материалов элементами, обеспечивающими существенное изменение свойств поверхности. Легирование осуществляется путем нанесения пленки или покрытия легирующего элемента на поверхность материала и последующего воздействия плазменными потоками. При воздействии происходит плавление покрытия и поверхностного слоя материала на глубину, определяемую теплофизическими характеристиками материалов покрытия и подложки (до 80 мкм), их жидкофазному перемешиванию в результате действия конвективных механизмов тепло- и массопереноса, и последующей кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения. Воздействие КПП на материалы с предварительно осажденным многокомпонентным покрытием позволяет легировать поверхностный слой одновременно несколькими элементами. Такой подход представляет собой способ создания широкого круга различных соединений, в том числе метастабильных фаз или фаз, состоящих из несмешиваемых компонентов, а также представляет интерес для изучения неравновесных диаграмм состояния.

Использование рассматриваемого способа легирования поверхностных слоев материалов приводит к формированию слоя, характеризующегося наличием

пересыщенных твердых растворов, равновесных и метастабильных фаз – интерметаллидов (в металлах) и силицидов (в кремнии). Легированный слой имеет мелкодисперсную структуру и высокую плотность дефектов в результате высокоскоростной закалки из расплава. Такое существенное изменение структуры и фазового состава поверхностного слоя обеспечивает и модификацию свойств поверхности. Так, легирование углеродистой стали Ст3 атомами циркония позволяет увеличить ее твердость до 10 ГПа, что соответствует твердости быстрорежущих сталей, снизить коэффициент трения до 0,1. Такие свойства сохраняются вплоть до температуры 1073 К, что превосходит предел термической стабильности (873 К) механических свойств высоколегированной быстрорежущей стали Р6М5. Такой способ легирования был использован для синтеза в поршневых алюминиевых сплавах поверхностных композитных слоев, содержащих триалюминиды переходных металлов Al_3M (M = Ti, Zr, Nb), обеспечивающие высокую жаропрочность композитного слоя. Сформированные композитные слои обладают высоким значением микротвердости – 4,4 ГПа (в ~ 3,4 выше, чем у необработанного эвтектического силумина), не характерным для алюминиевых сплавов.

При инжекции в плазму металлической компоненты (например, Fe, Ni, Co) образуется пар атомов металла, который при определенных термодинамических условиях конденсируется в кластеры первого уровня. Конденсация полученных таким образом кластеров на приготовленных подложках позволяет синтезировать наноструктурированные металл-содержащие пленки.

[1] В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.М. Анищик, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов, Модификация материалов компрессионными плазменными потоками, Минск: БГУ, 2013.

[2] В.М. Асташинский, В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.И. Шиманский, Модификация титана при воздействии компрессионными плазменными потоками, Минск: Беларуская навука, 2016.

[3] А.П. Ласковнев, Ю.Ф. Иванов, Е.А. Петрикова, Н.Н. Коваль, В.В. Углов, Н.Н. Черенда, Н.В. Бибик, В.М. Асташинский, Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой, Беларуская навука: Минск, 2013.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЦИРКОНАТА СВИНЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕННОЙ НАГРУЗКИ

SURFACE NANOSTRUCTURING OF PIEZOELECTRIC PZT –CERAMICS UNDER THE MULTIPLE SHORT-TERM HIGH-ENERGY PLASMA LOADS

Г.Ю. Сотникова[1], В.Ю. Горяинов[1], Н.В. Зайцева[1], Р.С. Пассет[1,2], С.В.Сенкевич[1]

G.Yu. Sotnikova[1], V.Yu. Goryainov[1], N.V. Zaitseva[1], R.S. Passet[1,2], S.V. Senkevich[1]

[1]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, Россия*

G.Sotnikova@mail.ioffe.ru

[2]*Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, 190031, Санкт-Петербург, Московский проспект, 9, Россия*

The effect of multiple extreme thermal loads (up to 20 MW/(m^2•√s)) generated by a hydrogen plasma jet on the surface structure of industrial piezoelectric PZT ceramics was investigated. The formation of a lead-free surface layer and the synthesis of a crystalline nanostructure based on tetr-ZrO_2+$ZrTiO_4$ were experimentally confirmed. The formation of such a coating helps to improve the performance characteristics of the piezoelectric material, especially in areas related to thermal shock resistance requirements.

В последние десятилетия подавляющее большинство исследований в области взаимодействия плазмы с веществом направлено на поиск конструкционных материалов, устойчивых к экстремальным тепловым и радиационным нагрузкам, развитие технологий изготовления бездислокационных структур для элементной базы микроэлектроники с высокой радиационной и термической стойкостью, создания термобарьерных покрытий [1]. При этом, аналогичные исследования в области пьезолектрических материалов, широко применяемых в качестве активных элементов для создания ультразвуковых преобразователей, различных датчиков, электромеханических приводов (актюаторов), способных эффективно работать в критических условиях, весьма немногочисленны и посвящены, главным образом, разрушающему воздействию нейтронного излучения на свойства пьезоэлектрической керамики [3, 4].

Система твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС, в английской транскрипции, PZT) является основой значительной части современных пьезокерамических материалов. В качестве объектов исследования выбраны отечественные промышленные составы пьезокерамики ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 («Аврора-Элма», г. Волгоград, Россия), характеризующиеся значительными величинами пьезоэлектрических модулей и коэффициентов электромеханической связи, относительно малыми потерями. В настоящее время изучаются перспективы использования подобных составов в качестве активных пьезоэлектрических элементов в составе диагностического и защитного оборудования для Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР) [3, 4], что является дополнительным стимулом для исследования устойчивости параметров пьезоэлектрических материалов к воздействию водородной и гелиевой плазмы и анализа возможностей восстановления рабочих характеристик устройств на их основе.

Эксперименты по исследованию воздействия потоков водородной и гелиевой плазмы на образцы пьезокерамики проводились на импульсной плазменной установке ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, разработанной для имитации потоков плазмы с плотностью энергии, сопоставимой с ELM-событиям в реакторах типа токамак [5, 6]. Основной задачей первых экспериментов являлось определение степени сохранения пьезоэлектрических и электроакустических свойств пьезокерамики при многократном импульсном воздействии потока водородной плазмы с плотностью энергии 0.1 MJ/m^2 и длительностью 20 мкс (фактор теплового потока, $F_{HF} \approx 20\ MW \cdot m^{-2} \cdot s^{-0.5}$). Были выявлены [7] аномальные зависимости основных физических и функциональных характеристик образцов ЦТС-пьезокерамики от числа импульсов плазменного воздействия на образец. На начальных этапах плазменного воздействия (до 10 импульсов) наблюдалось некоторое ухудшение пьезоэлектрических свойств, однако при увеличении количества импульсов до 30 наблюдалось их восстановление с последующим поддержанием практически на постоянном уровне. При этом, поляризация керамики сохранялась, несмотря на исключительно высокие тепловые нагрузки, при которых температура на поверхности образцов в несколько раз превышала значения температуры (температуры Кюри, Тс), при которой сегнетоэлектрические материалы теряют свою самопроизвольную поляризацию (для ЦТС-19 и ЦТСНВ-1 Тс $\approx 300^{o}$C). Было высказано предположение о формировании под действием плазмы приповерхностного слоя, способствующего повышению радиационной и термической стойкости материала что и стимулировало дальнейшие исследования.

На рис.1 представлены микрофотографии участков поверхности необлученного образца пьезокерамики ЦТСНВ-1, а также фрагментов поверхности аналогичных образцов после воздействия 5, 10, 30 и 100 импульсами водородной плазмы. Виден процесс модификации поверхностного слоя пьезокерамики, соответствующий этапам плавления поверхностного слоя, рекристаллизации, капельной эрозии, образование пузырей, вздутий с характерными размерами порядка 10 мкм и внутренней наноразмерной структурой (~80 нм).

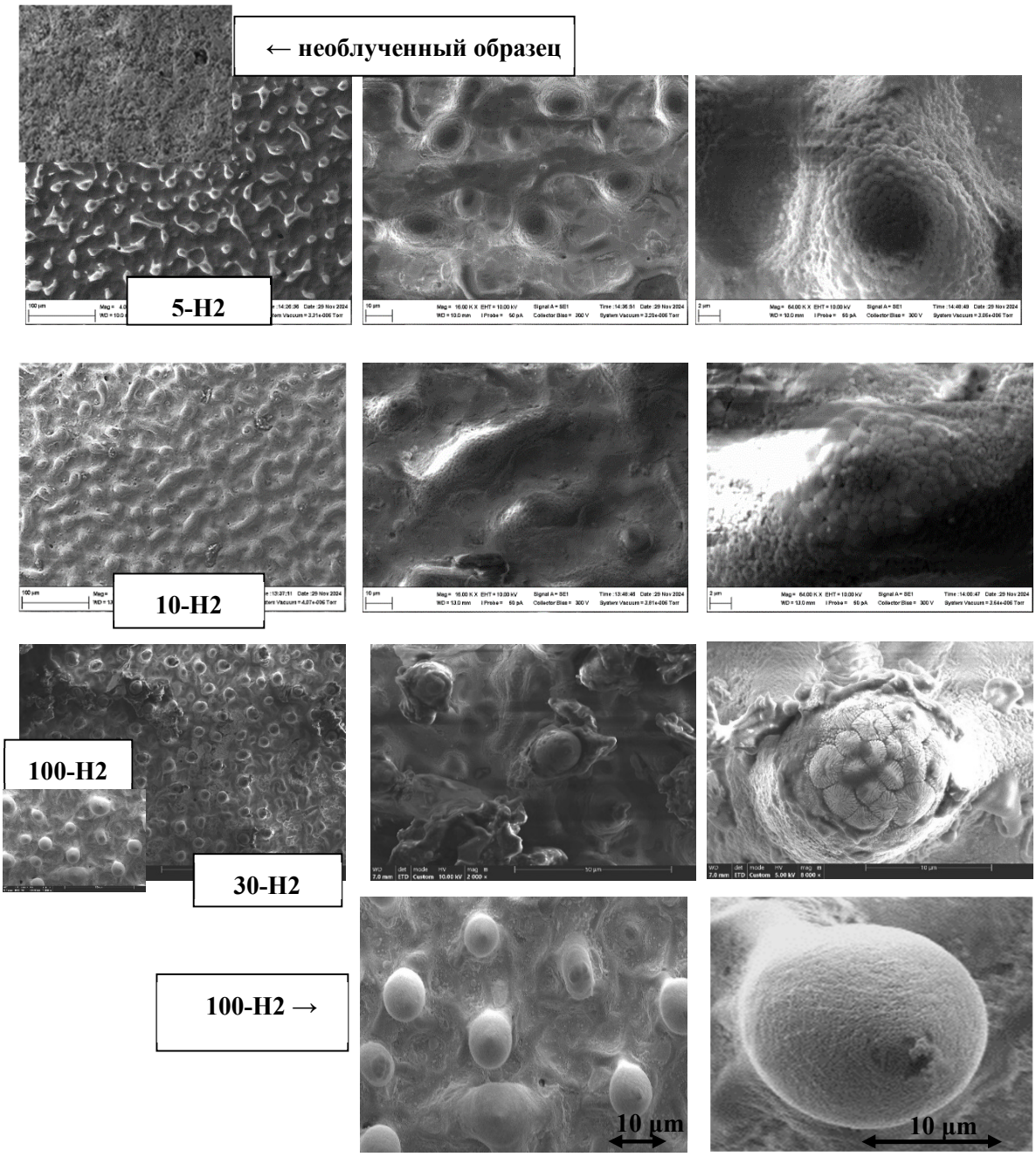


Рис.1. Изображения участков поверхности пьезокерамики ЦТСНВ-1 до и после воздействия 5 (5-H2), 10 (10-H2), 30 (30-H2), и 100 (100-H2), импульсами водородной плазмы, полученные на электронном микроскопе с различным увеличением

Поверхностная столбчатая структура окончательно формируется примерно к 30-му импульсу воздействия и далее сохраняется вплоть до 100 импульсов воздействия. Обнаруженные структурные изменения по своему характеру совпадают с широко представленными в научных публикациях данными по изменению морфологии поверхности вольфрама под воздействием водородной плазмы [6], что свидетельствует о преобладающем тепловом факторе воздействия потока ионов в процессе модификации поверхности.

Анализ элементного состава поверхностного слоя облученных образцов ЦТСНВ-1 методом электронной микроскопии показал существенное снижение интегрального содержания свинца за счет формирования полностью безсвинцовых участков (столбчатой структуры с характерными размерами порядка 10-20 мкм) на основе системы окислов ZrO_2-TiO_2. Анализ элементного состава по объему (сколу) и участку поверхности необлученных образцов размером порядка 70*70 мкм по количественному составу основных компонент , определяемому параметром P/(Z+T), дает интегральные по поверхности значения P/(Z+T)= 0.79-0.83, что хорошо соответствует заявляемому производителем составу ЦТСНВ-1 : $Pb_{0.81}$ $Sr_{0.04}$ $Na_{0.075}$ $Bi_{0.075}$ $(Zr_{0.58}$ $Ti_{0.42})O_3$. Для облученных образцов интеграль-ный по поверхности параметр снижается в 2 раза, а на «вершинах» столбчатой структуры расчетные значения P/(Z+T) ≤0.01.

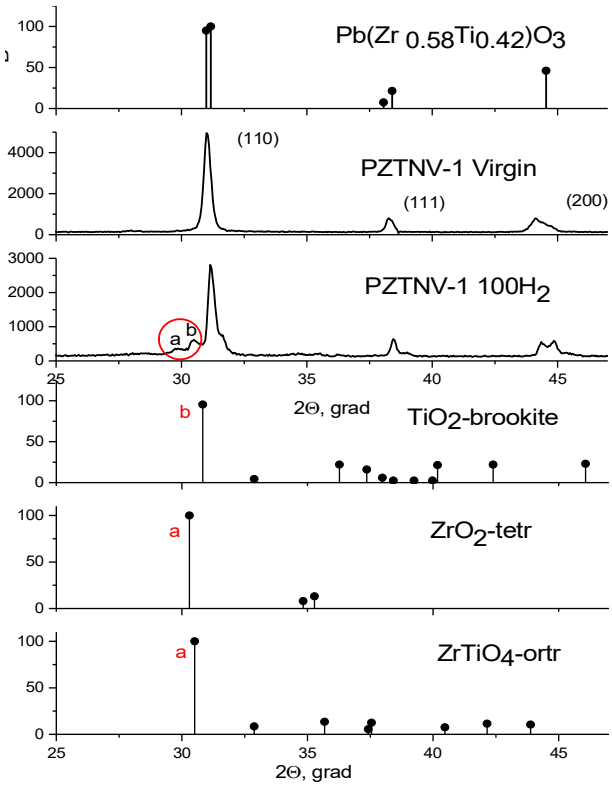


Рис.2. Штрих-диаграмма a) и рентгенограммы образца пьезокерамики ЦТСНВ-1 до b) и после плазменного воздействия c). Штрих диаграммы системы окислов ZrO_2-TiO_2 (d-f)

Рентгеноструктурный анализ поверхности образцов (рис. 2) показал сохранение первоначальной ромбоэдрической кристаллической фазы пьезокерамики ЦТСНВ-1 без признаков аморфизации вплоть до 100 импульсов плазменного воздей-ствия. При этом на рентгенограмме облученного образца (100 H2) наблюдаются рефлексы (*a, b*), не свойственные изначальной структуре керамики. В соответствии с анализом штрих диаграмм они

могут быть отнесены к системы окислов ZrO2-TiO2. Также, согласно фазовым диаграммам [8], можно ожидать метастабильное существование высокотемпературных модификаций tetr- ZrO2 и нанокристаллических структур титаната циркония формируемых выше 1000°C, что соответствует ожидаемым температурам на поверхности образцов во время импульсов плазменного воздействия. Формируемый слой в силу своих наноразмерных свойств может играть роль «стока» для дефектов [9, 10], возникающих при взаимодействии плазмы с поверхностью материала. Этот позволяет объяснить аномальное поведение основных электрофизических и пьезоэлектрических свойств ЦТС-пьезокерамики, наблюдаемое нами в серии экспериментов [7].

Таким образом, экспериментально показана возможность формирования наноструктурированного слоя, способного обеспечить защиту керамики от деградации ее функциональных свойств при кратковременных высокоэнергетических плазменных нагрузках как с точки зрения радиационной (поглощение дефектов), так и тепловой деградации.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №24-19-00716.

[1] N.Markocsan, M.Gupta, Sh. Joshi, Per Nylén, Xin-Hai Li & Jan Wigren Liquid Feedstock, J. Therm., Spray Tech., 26 (2017) 1104.

[2] Е.Е.Мухин, Е.П.Смирнова, Н.А. Бабинов, И.А. Ходунов, Р.С. Смирнов, М.С. Кулыгин., ПЖТФ, 48 (2022) 6.

[3] Е.П.Смирнова, В.Н. Климов, Е.Г. Гук, П.А. Панкратьев, Н.В. Зайцева, А.В. Сотников, Е.Е.Мухин, ФТТ, т.65 (2023) 1971.

[4] E.E. Mukhin, V.M. Nelyubov, V.A. Yukish, et al. Fusion Eng. Des., 176 (2022) 113017.

[5] А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, В.К. Гусев, ЖТФ, 90 (2020) 1028.

[6] А.В. Воронин, В.К. Гусев, Е.В. Демина, А.Н. Новохацкий, М.Д. Прусакова, Письма в ЖТФ, 40 (2014) 120.

[7] G.Yu. Sotnikova, A.V. Ankudinov, A.V. Voronin, G.A. Gavrilov, A.L. Glazov, V.Yu. Goryainov, N.V. Zaitseva, A.V. Nashchekin, R.S. Passet, A.A. Vorob`ev, A.V. Sotnikov, Ceramics, 7 (2024) 1695

[8] А. К. Бачина, О. В. Альмяшева, В. И. Попков, Журнал неорганической химии, 67 (2022) 761.

[9] Nenad Tomasic, Journal of the American Ceram. Soc., 91 (2008) 178.

[10] X. Wang, H. Zhang, T. Baba, H.Jiang, C. Liu, Y. Guan, O. Elleuch, T. Kuech, D. Morgan, J.-C. Idrobo, P. M. Voyles & I.Szlufarska., Nature Materials, 19 (2020) 992.

УПРАВЛЯЕМОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НАКЛОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
CONTROLLED NANOSTRUCTURING OF THIN FILMS BY OBLIQUE ANGLE DEPOSITION

О.С. Трушин[1], И.С. Фаттахов[1], М.М.Чебохин[1], Д.Р. Титов[1], А.А. Попов[1], Л.А.Мазалецкий[1]

O.S. Trushin[1], I.S. Fattakhov[1], M.M. Chebokhin[1], D.R. Titov[1], A.A. Popov[1], L.A. Mazaletsky[1]

[1]ЦНИТ-Ярославль, ОФТИ им. К.А. Валиева, НИЦ Курчатовский институт, ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, 150067, otrushin@gmail.com

Using electron beam evaporation, thin films of various compositions (Al, Co, Ni, Cu, Ge, SiO2) were obtained on inclined rotating Si(001) substrates. In such conditions an array of nanospirals twisted in one direction was formed. Such films are chiral metamaterials and show pronounced optical activity. Simulation of film growth processes under oblique angle deposition conditions using the Monte Carlo method showed good qualitative agreement with the experimental data.

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 [1]. Известно, что этим методом можно получать наноструктуры разной формы и размера, от наклонных нанопроволок и наноспиралей до вертикальных наноколонн [1].

Целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа процессов роста пленок различных материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков) в условиях наклонного напыления на кремниевых подложках и нахождение оптимальных условий их наноструктурирования и формирования массивов наноколонн с высоким аспектным отношением. Кроме того, в рамках данной работы изучались условия получения массивов наноспиралей при включении вращения подложки в процессе роста.

Подходящей технологией для экспериментов по наклонному напылению является электронно-лучевое испарение. Этот метод сочетает достаточно высокий рабочий вакуум и однородный поток распыляемого материала. В настоящей работе эксперименты по напылению пленок различного состава на наклонную подложку проводили на установке электронно-лучевого испарения Оратория-9. В качестве подложки использовался кусок стандартной пластины монокристаллического кремния с ориентацией (001) со слоем термического окисла толщиной 300 нм прямоугольной формы, размером 20*15 мм. Расстояние от испарителя до подложки составляло около 1 м. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Получаемые в этих условиях пленки обладали хорошей адгезией и имели гладкую поверхность.

Полученные результаты показаны на рис. 1, где представлены микроскопические изображения пленок разного состава: вид поперечного среза и вид сверху. Видно, что в данных условиях формируется наклонная волокнистая структура, состоящая из наноколонн длиной несколько сотен нанометров и диаметром от 10 до 100 нм. Их наклон к плоскости подложки составляет около 60°. Сравнение полученных картин для разных материалов показывает, что самые тонкие нановолокна (толщиной около 30 нм) формируются при напылении кобальта. При напылении Al, Ge и SiO_2 растут более широкие нановолокна (диаметром около 100 нм). При этом для пленок Ge и SiO_2 отчетливо выражен эффект уширения нановолокон с увеличением длины. Все эти наблюдения можно объяснить различием диффузионной подвижности атомов для разных материалов. Картина роста сильно изменится, если оставить тот же угол наклона подложки, но начать менять ее ориентацию по отношению к падающему на нее потоку вещества. Для этого необходимо включить вращение подложки вокруг ее нормали к плоскости. Данные эксперименты по напылению пленок различных материалов на наклонную подложку с вращением были также проделаны. Картины роста пленок разного состава при скорости вращения подложки 0.6 об/мин и угле наклона $\varphi = 85^{o}$ можно проследить на SEM изображениях, представленных на рис. 2. Как видно из анализа этих рисунков при включении вращения подложки в процессе роста пленки формируется массив наноспиралей (геликонов). Проведенные эксперименты показали, что при изменении скорости вращения изменяется шаг спирали, ее радиус и число витков на ее длине.

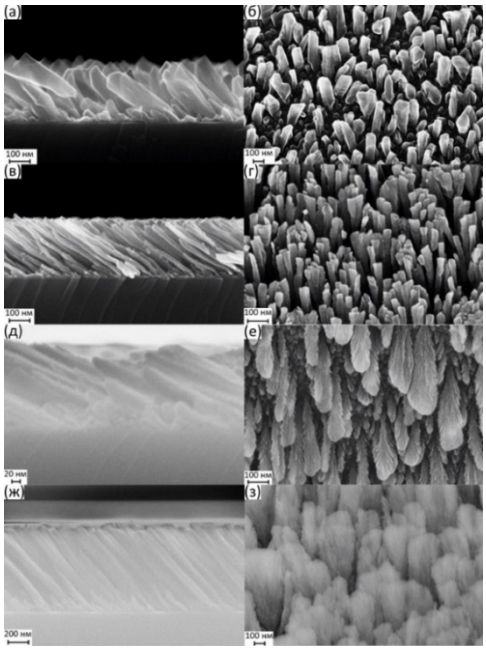


Рис.1. Микроскопические изображения пленок разного состава (панель слева вид поперечного среза, справа – вид сверху). Сверху вниз пленки: а),б) – Al; в),г, - Co; д),е) – Ge; ж)з) - SiO_2. Все пленки получены при оптимальном угле наклона 85°

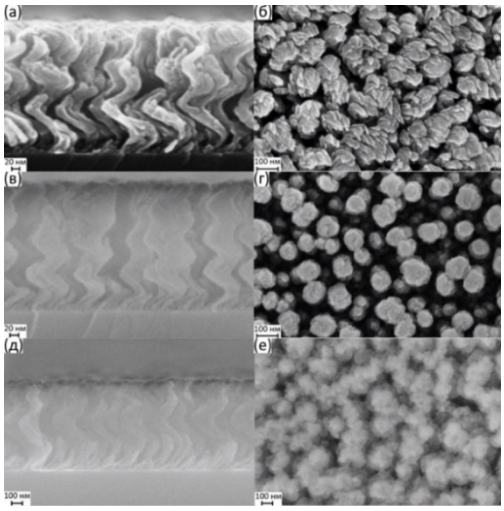


Рис.2. Микроскопические изображения пленок разного состава (панель слева вид поперечного среза, справа – вид сверху). Сверху вниз пленки: а),б) – Co; в),г, - Ge; д),е) - SiO_2. Все пленки получены при оптимальном угле наклона 85□ и скорости вращения подложки 0.6 об/мин

Для интерпретации данных экспериментов было проведено теоретическое исследование зависимости морфологии растущих пленок от условий напыления путем моделирования методом Монте-Карло. Для этого была создана программа на языке C++ реализующая модель роста тонких пленок. Максимальные геометрические размеры модели были ограничены: в плоскости подложки 300*300 нм, высота пленки до 200 нм. В процессе типичного расчета осаждалось до 10 миллионов частиц. Проведенные расчеты показали, что морфология растущей пленки в данной модели меняется с ростом угла падения частиц. При малых углах наклона растет в среднем сплошная пленка. При

больших наклонах (более 70°) наблюдается выраженное наноструктурирование пленки. При этом растут наклонные волокна диаметром несколько десятков нанометров. Эти волокна имеют тенденцию уширения к верху. На рис. 3 представлены типичные формы роста, наблюдаемые в этих условиях в модели.

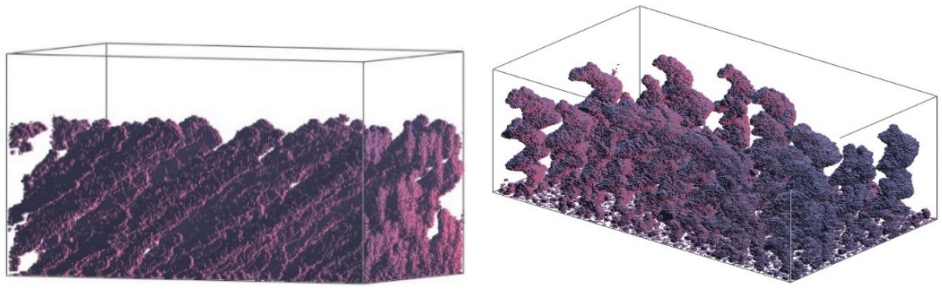


Рис.3. Виды расчетной ячейки в модели после напыления под углом 85°:
а) без вращения, б) при включении вращения

Анализ данных рисунков показывает в целом качественное согласие результатов моделирования и данных эксперимента. Таким образом, в основе наблюдаемых процессов наноструктурирования, в условиях наклонного напыления, лежат универсальные механизмы конкуренции растущих кристаллических зерен в условиях затенения соседей. Это дает возможность получать в этих условиях наноструктурированные пленки различных материалов с требуемыми функциональными характеристиками. Данная морфология может быть перспективной для применения в области наносенсорики и нанокатализа, и в качестве среды высокоплотной магнитной записи информации.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро- и наноструктур» Ярославского Государственного Университета им. П.Г. Демидова.

[1] Hawkeye M.M., Taschuk M.T., Brett M.J., Glancing Angle Deposition of Thin Films. London: John Wiley & Sons, Ltd, UK. 2014. 299 P.

[2] О.С. Трушин, И.С. Фаттахов, А.А. Попов, Л.А. Мазалецкий, Р.А. Гайдукасов, А.В. Мяконьких, ФТТ, 66(7). (2024), 1062.

[3] О. С. Трушин, И. С. Фаттахов, М. М. Чебохин, А. А. Попов, Л. А. Мазалецкий, Поверхность, 11 (2024) 32.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ОБЛУЧЕНИЯ
FEATURES OF PLASMA OXIDATION OF ZIRCONIUM ALLOYS IN VARIOUS IRRADIATION MODES

Н.О. Саввин, А.Е. Евсин, А.К. Ворона, Н.А. Пунтаков, С.С. Довганюк, Л.Б. Беграмбеков
N.O. Savvin, A.E. Evsin, A.K. Vorona, N.A. Puntakov, S.S. Dovganyuk, L.B. Begrambekov

Кафедра физики плазмы, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе, 31, Москва, Россия, e-mail: *n.o.savvin@gmail.com*

The work investigates plasma oxidation of Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys in various modes. It is shown that plasma irradiation provides multiple acceleration of alloy corrosion. Irradiation of Zr-Nb-Sn-Fe alloy under floating potential creates excess stresses in the surface oxide layer, leading to its cracking. In the anodic mode of irradiation, the oxidation rate is higher, the oxide contains fewer defects, and a correlation with the results of autoclave tests is achieved.

Коррозия циркониевых оболочек твэлов в водном теплоносителе ограничивает ресурс твэлов легководных реакторов и глубину выгорания топлива. Для решения этой проблемы предпринимаются усилия по повышению коррозионной стойкости оболочечных сплавов, что требует проведения коррозионных испытаний. Традиционные испытания, заключающиеся в выдержке образцов в водных автоклавах, отличаются большой продолжительностью, занимая многие месяцы. В связи с этим у разработчиков сплавов есть потребность в экспресс-методе, который бы позволял за короткий срок оценивать коррозионную стойкость создаваемых ими материалов.

Известно, что оксидирование металлов в кислородной плазме происходит быстрее, чем в кислороде или в парах воды [1, 2]. Ускорение коррозии достигается за счет химической активности частиц плазмы, их кинетической энергии, а также возможности создания в растущем оксидном слое электрического поля, действующего на ионы кислорода в решетке оксида и обеспечивающего их дрейф в глубину. Вместе с тем, физические принципы формирования оксидных слоев на поверхности сплавов циркония в плазме не изучались, а потому возможности применения плазменного оксидирования для ускоренных коррозионных испытаний оболочечных сплавов различного состава не

ясны. В данной работе исследовались закономерности оксидирования сплавов Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe в аргон-кислородной плазме при различных режимах облучения.

Методика экспериментов. Образцы сплавов Zr-Nb и Zr-Nb-Sn-Fe облучались в Ar + O_2 плазме разряда с накальным катодом при температуре 600°C в течение 5 ч. Ток разряда варьировался от 3 до 10 А. Облучение проводилось в двух режимах. В одном из них потенциал на облучаемые образцы не подавался, вследствие чего образцы приобретали в плазме плавающий потенциал. В этом режиме потоки электронов и ионов, приходящие на поверхность образца из плазмы, были равны. В другом (анодном) режиме плазменного облучения на образцы подавался потенциал анода, и они облучались преимущественно потоком электронов (40-60 мА/см^2).

Результаты и их обсуждение. Плазменное облучение под плавающим потенциалом обеспечило ускорение коррозии обоих сплавов в несколько раз по сравнению с выдержкой в плазмообразующем газе без зажигания разряда. С увеличением тока разряда с 3 до 10 А (плотность тока электронов и ионов на образцы возрастает с 0.2 мА/см^2 до 0.7 мА/см^2) скорость коррозии возросла примерно в 1.5 раза. Оксидные слои на поверхности сплава Zr-Nb оказались большей толщины, по сравнению с Zr-Nb-Sn-Fe, что не коррелирует с результатами автоклавных испытаний. При этом важной особенностью оксидных слоев, образованных на поверхности сплава Zr-Nb-Sn-Fe при облучении в плазме под плавающим потенциалом, является то, что в них наблюдается большое количество разрушенных участков (рис. 1). Данная особенность не характерна для оксидных слоев аналогичной толщины, образованных в водном автоклаве.

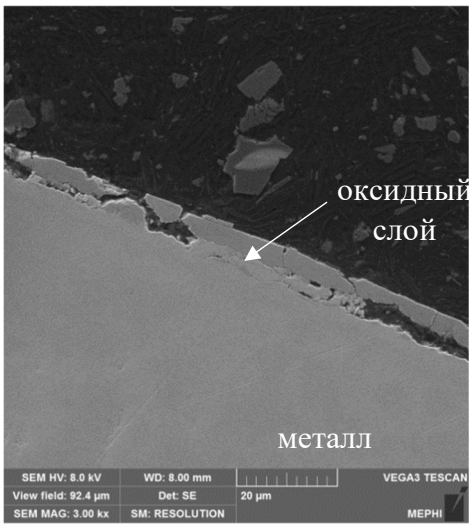


Рис. 1. Поперечный шлиф образца сплава Zr-Nb-Sn-Fe после оксидирования в плазме (3 А) под плавающим потенциалом

Эксперименты по плазменному облучению циркониевых сплавов под анодным потенциалом показали, что коррозия в этом режиме происходит в несколько раз быстрее, чем при облучении под плавающим потенциалом. С увеличением тока разряда и плотности электронного тока на образцы скорость коррозии обоих сплавов возрастает, при этом характер роста оксидных слоев на поверхности сплава Zr-Nb-Sn-Fe меняется.

При токе разряда 3 А (плотность тока электронов на образцы 40 мА/см^2) на поверхности сплава Zr-Nb-Sn-Fe образуется оксидный слой большей толщины, по сравнению с Zr-Nb, что согласуется с результатами испытаний в автоклаве. При этом внутренняя часть оксидного слоя, примыкающая к границе с металлом, оказывается сильно разрушена, а оксид в этой области нестехиометричен (рис. 2). Во внешней, стехиометрической части оксидного слоя разрушений почти не наблюдается, за исключением параллельных поверхности трещин, характерных для оксида, получаемого на поверхности данного сплава при автоклавных испытаниях.

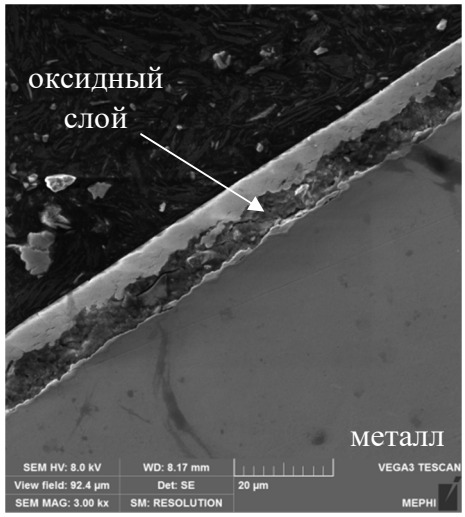


Рис. 2. Поперечный шлиф образца сплава Zr-Nb-Sn-Fe после оксидирования в плазме (3 А) в анодном режиме (40 мА/см^2)

При повышении тока разряда до 10 А (плотность тока электронов на образцы 60 мА/см^2) соотношение толщин оксидных слоев двух сплавов по-прежнему качественно коррелирует с результатами автоклавных испытаний, но при этом нестехиометрическая часть оксида на поверхности Zr-Nb-Sn-Fe существенно уменьшается, а на многих участках – полностью исчезает (рис. 3).

Было выдвинуто предположение, что характер роста оксида на поверхности сплава Zr-Nb-Sn-Fe определяется соотношением потока кислорода, проникающего в приповерхностную область, и его потока сквозь оксидный слой. Известно, что в процессе окисления сплава Zr-Nb-Sn-Fe железо и олово, входящие в его состав, выходят на границы формирующихся нестехиометрических зерен оксида циркония [3, 4], замедляя их дальнейшее окисление. По-видимому, при плазменном облучении под плавающим потенциалом ионы кислорода из плазмы, легко преодолевая поверхностный барьер, перенасыщают кислородом приповерхностную область оксида. С одной стороны, перенасыщение поверхности кислородом в совокупности с его медленным (диффузионным) транспортом в глубину позволяет нестехиометрическим зернам доокислиться до ZrO2.

С другой стороны, в оксидном слое, вероятно, возникают избыточные напряжения, в результате которых он разрушается.

В анодном режиме облучения скорость транспорта кислорода сквозь оксид воз-

растает за счет дрейфа в формирующемся в оксиде электрическом поле. В результате, напряжения в оксидном слое снижаются, а толщина оксидного слоя возрастает. Вместе с тем, из-за нехватки кислорода и его быстрого транспорта на границе с металлом появляется нестехиометрическая область значительной толщины, которая подвержена разрушениям. С увеличением тока разряда с 3 А до 10 А (и плотности тока электронов с 40 мА/см^2 до 60 мА/см^2) поток кислорода, преодолевающего поверхностный барьер, возрастает, и толщина нестехиометрической части оксида сокращается.

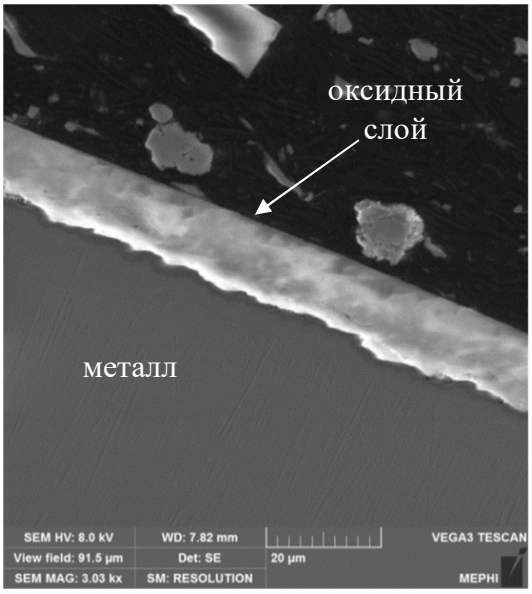


Рис. 3. Поперечный шлиф образца сплава Zr-Nb-Sn-Fe после оксидирования в плазме (10 А) в анодном режиме (60 мА/см^2)

Выводы. Установлено, что облучение циркониевых сплавов в плазме многократно ускоряет их коррозию, по сравнению с выдержкой в газовой среде. При плазменном облучении под плавающим потенциалом из-за избыточных напряжений, вызванных перенасыщением поверхности кислородом, в оксидных слоях образуется много разрушений. При облучении в анодном режиме скорость коррозии возрастает за счет дрейфа кислорода сквозь оксидный слой. При этом напряжения в оксидном слое уменьшаются, и оксид становится менее разрушенным. Установлены условия плазменного облучения в анодном режиме, при которых результаты экспериментов коррелируют с результатами автоклавных испытаний.

[1] A.T. Fromhold, Thin Solid Films 95 (1982) 297.
[2] T. Saburi, T. Suzuki, K. Kiuchi, Y. Fujii, Thin Solid Films 506-507 (2006) 331.
[3] G. Sundell, M. Thuvander, H.-O. Andren. J. Nucl. Mater. 456 (2015) 409.
[4] Y. Dong, A.T. Motta, E.A. Marquis, J. Nucl. Mater. 442 (2013) 270.

ЭФФЕКТЫ МАСКИ В ПРИПОВЕХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ МИКРОСТРУКТУР ПРИ ГЛУБОКОМ КРИОГЕННОМ ТРАВЛЕНИИ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ SF_6/O_2

MASK INFLUENCE ON THE NEAR-SURFACE REGION OF MICROSTRUCTURES MADE BY DEEP CRYOGENIC ETCHING OF SILICON IN SF_6/O_2 PLASMA

К.В. Руденко [1], А.Е. Мельников[1], А.В. Мяконьких[1]

K.V. Rudenko[1], A.E.Mel'nikov[1], A.V. Miakonkikh[1]

[1]Отделение ФТИ им. К.А. Валиева, НИЦ «Курчатовский институт»,117218 Нахимовский пр-т, 36 корп.1, г. Москва, Россия, e-mail: rudenko@ftian.ru

The experimental results of the roughness and topography of the sidewall surfaces of high-aspect microstructures formed by cryogenic plasma etching of silicon in SF_6/O_2 plasma are analyzed. Mask sensitivity process is observed for different materials of hard mask – Al_2O_3 and SiO_2. These facts is explained that mask under ion bombardment is a local source of O atoms flow on the near-mask region. A mechanism for development of the wall roughness is proposed using the modeling of anisotropic plasma etching of silicon in cryo conditions.

Анизотропный ионно-стимулированный процесс травления кремния в плазме смеси SF_6/O_2 в криогенных условиях известен достаточно давно [1] как метод формирования приборных микроструктур с большим аспектным соотношением (HAR) – глубокого травления кремния (DSE). Вызывая интерес и в настоящее время [2], в связи с уникальными возможностями получения вертикальных стенок с ультранизкой шероховатостью и формирования наноразмерных кремниевых HAR-структур [3, 4], тем не менее, он до сих пор ограничен сферой R&D, не являясь индустриальной технологией по ряду причин. В частности, термостабилизация пластины в камере при температуре (-120)÷(-100) ºС, и последующее приведение её к комнатной температуре требует времени, что снижает общую производительность. Вторая причина – достаточно узкое окно оптимальных параметров процесса, обуславливающее повышенные требования к оборудованию. При этом полимерные толстые фоторезистные маски ведут себя ненадёжно при низких температурах [5], образуя трещины. Допустимая толщина резистной маски до 1-1.5 мкм и селективность по отношению к ней ~ 100:1 ограничивает потенциал крио-DSE технологии с учетом аспектно-зависимой скорости травления микроструктур для формирования HAR-тренчей для DRAM, TSV-отверстий, структур

интегральных конденсаторов. Поэтому эксперименты идут, в основном, с металлическими (Cr, Al) и диэлектрическими (аморфный Al_2O_3, SiO_2) масками. Было установлено [5], что алюминиевые маски вследствие распыления ионами вызывают эффекты микромаскирования в окнах, а маски из хрома, хотя и позволяют получить рекордные для крио-DSE результаты [6] (тренчи с шириной 35 нм и аспектным отношением 125:1), но Cr-маски не вполне совместимы с процессами кремниевой наноэлектроники. К экзотике также можно отнести применение в качестве маски легированных ионами Ga областей кремния [7].

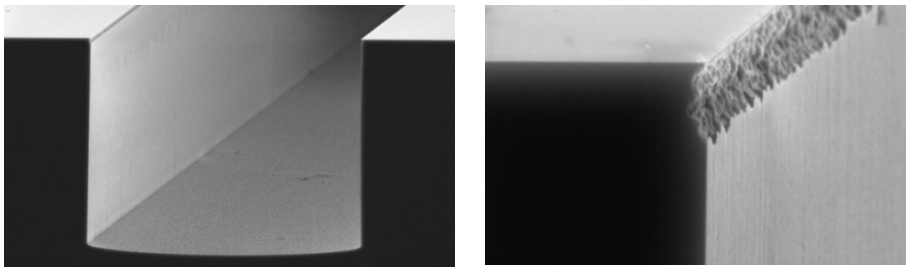
В нашем исследовании крио-DSE процессов применялись жесткие маски (HM) из Al_2O_3 (осажден методом ALD, толщина 25 нм) и термического SiO_2 (толщина 0.3 мкм), наносимые на кремниевые пластины. Формирование окон выполнялось при помощи фотолитографии с позитивным резистом S1811 и последующим вскрытием их в плазме BCl_3/O_2 (для Al_2O_3) и $CF_4/O_2/Ar$ (для SiO_2). Крио-DSE процессы проводились в двухкамерном кластере Plasmalab 100 (Oxford Instruments, UK) с ICP-источниками плазмы, одна из камер оснащена криогенной системой термостабилизации стола.

Морфологии областей структур травления кремния на боковых стенках непосредственно под маской Al_2O_3 (рис.1) и маской SiO_2 (рис. 2) оказались существенно различными при прочих равных параметрах процессов крио-DSE, обеспечивающих вертикальное травление: ВЧ-мощность, вложенная в разряд, W_{RF} = 800 Вт (2 МГц); ВЧ-мощность смещения на пластине W_{bias} = 6 Вт (13.56 МГц), соответствующая потенциалу на пластине V_{bias} = - 50 В; температура стола T_{chuck} = 110 ºC; потоки газов в камеру Fl_{SF6} = 50 sccm, Fl_{O2} = 6-8 sccm; давление P = 10 мТорр. Селективность процесса травления Si к маске Al_2O_3 оказалась более 30000:1, а к маске SiO_2 – 150:1. Масштабы СЭМ-изображений рис. 1 (*а, б*) и рис. 2 (*а, б*) попарно одинаковы.

Известно [1], что параметр анизотропии в криогенных условиях плазмохимического травления Si а плазме SF_6/O_2 обусловлен двумя факторами: в меньшей степени снижением скорости изотропного травления кремния атомами F* при T<-100 ºC, и большей – защитой стенок формируемой структуры слоем SiO_XF_Y, устойчивым при T< -75 ºC, и препятствующим реакции $Si+F^* \rightarrow SiF_4$ (g). На дне структуры, вследствие бомбардировки ускоренными ионами SiO_XF_Y подвергается распылению, что обеспечивает нормальное к поверхности продвижение профиля травления. При этом в заглубленной области тренча (рис. 3 *а*) нарушений в структуре слоя, пассивирующего стенку не наблюдается, и её шероховатость не превосходит

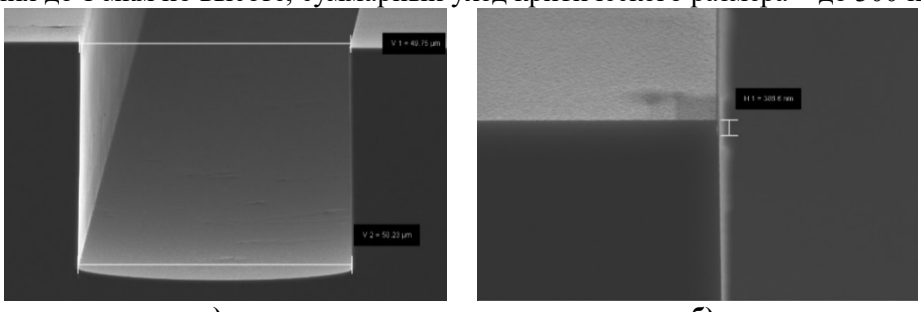
10-20 нм пик-пик, что подтверждается измерениями AFM. Дефекты, приводящие к развитию шероховатости и каверн в кремнии (рис. 3 *б*, справа) сосредоточены непосредственно под маской.

Для понимания механизмов, вызывающих наблюдаемые эффекты, было применено моделирование [8] процесса плазменного крио-DSE травления методом Монте-Карло в 1D и 2D геометрии, с представлением поверхности профиля ячейками сетки. Входные потоки частиц для модели взаимодействия частиц плазмы SF_6/O_2 с поверхностью определялись из кинетической модели объемных реакций в плазме [9], подтвержденной экспериментально.



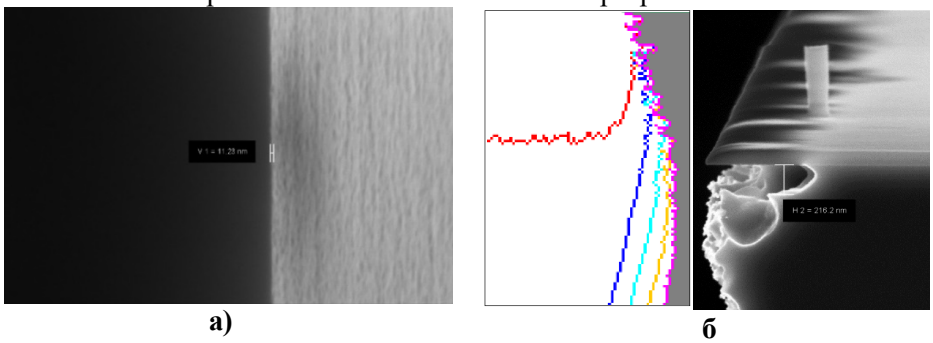
а) **б)**

Рис.1. Кремниевые тестовые тренчевые структуры, сформированные процессом крио-DSE с использованием НМ из Al_2O_3 толщиной 25 нм: (а) общее изображение тренча шириной и глубиной 50 мкм б) прилегающая к маске область с подтравом и эрозией боковой стенки кремния до 1 мкм по высоте, суммарный уход критического размера – до 300 нм



а) **б)**

Рис.2. Кремниевые тестовые тренчевые структуры, изготовленные крио-DSE процессом с использованием НМ из SiO_2 толщиной 300 нм: а) общее изображение тренча шириной и глубиной 50 мкм; б) прилегающая к маске область кремния с уходом размера менее 50 нм, шероховатость боковой стенки не разрешается



а) **б**

Рис. 3. Шероховатость боковых стенок тренчей в кремнии: а) СЭМ-изображение стенки на половине глубины (25 мкм), амплитудная шероховатость менее 20 нм как для структур с маской Al_2O_3, так и с SiO_2; б) результат моделирования развития шероховатости под маской (слева) и экспериментальное наблюдение шероховатости и каверн под маской Al_2O_3 (справа)

Калибровка модели [10, 11] на реальном эксперименте, позволила получить эффективные коэффициенты прилипания атомов F* и O*. Модель демонстрирует сосредоточение дефектов на профиле боковой стенки и их стохастическое развитие в каверны именно в области вблизи маски (рис. 3 *б*, слева). Здесь ионный поток, разрушающий пассивирующую пленку SiO_XF_Y, максимален из-за дополнительного потока ионов, приходящих из плазмы под большими углами к нормали. При этом высокий коэффициент прилипания O* к боковой стенке затрудняет его диффузионный транспорт по поверхности внутрь каверны, что позволяет локально усиливаться реакции травления Si атомами фтора, приводя к увеличению общей шероховатости.

Возникает вопрос, почему эффект эрозии вблизи маски не возникает при использовании НМ SiO_2. Обе маски являются диэлектрическими, и эффекты их зарядки должны быть сопоставимы. По нашему мнению, в случае использования SiO_2, данная маска является источником атомов кислорода, поступающим в плазму при её ионно-стимулированном травлении. Этот дополнительный поток O* в плазму составляет до 20% от поступающего в составе плазмообразующей, а локальная плотность кислорода вблизи поверхности может быть еще больше. Это явление должно стимулировать образование пассивирующего слоя на стенках у маски, предотвращая их эрозию. Здесь наблюдается аналогия с известными эффектами дополнительной пассивации стенок подповерхностных участков микроструктур в обычных (не криогенных) процессах реактивного ионного-плазменного травления с использованием фоторезистных масок и относительно больших (> 100 эВ) энергиях ускоренных ионов плазмы, распыляющих фоторезист. Детальное изучение эффектов маски в процессе крио-DSE позволило оптимизировать условия в эксперименте, и показать перспективы криотравления для изготовления структур интегральных конденсаторов [12].

Авторы благодарят М.К. Руденко за разработанную компьютерную программу [13] математического моделирования плазменного травления высокоаспектных микроструктур в кремнии в криогенных условиях.

Исследование выполнено и профинансировано в рамках гранта РНФ № 24-69-00039.

[1] R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchux, M.Boufnichel, 123001.

[2] K. Kim, Appl. Sci. Converg. Technol. 33 (2024); 108.

[3] Y. Wua, D.L. Olynick, A. Goodyear, et al, Microel. Eng. 88 (2011), 2785.

[4] H. Miao, L. Chen, M. Mirzaeimoghri, R. Kasica, H. Wen, J Microelectromech. Syst. 25 (2016), 963.

[5] L. Sainiemi and S. Franssila. Journal of Vacuum Science & Technology B 25 (2007), 801.

[6] J. Parasuraman, A. Summanwar, F. Marty, et al, Microel. Eng. 113 (2014), 35.

[7] N. Chekurov, K. Grigoras, A. Peltonen, S. Franssila, and I. Tittonen, Nanotechnology 20 (2009), 065307.

[8] М.К. Руденко. Труды ФТИАН. Т.28 /Под ред. Т.М. Махвиладзе, В.Ф. Лукичева, М.: Наука, 2019, 102.

[9] Miakonkikh A.V., Kuzmenko V.O., Efremov A.M., Rudenko K.V., Russ Microelectron. 53 (2024), 582.

[10] M.K. Rudenko, V.O. Kuzmenko, A.V. Miakonkikh, V.F. Lukichev, Vacuum 204 (2022), 111326.

[11] М.К.Руденко, А.В. Мяконьких, В.Ф. Лукичев, Нано- и микросистемная техника 25 (2023), 3-9.

[12] M.K. Rudenko, A.V. Miakonkikh, and K.V. Rudenko, J. Vac. Sci. Technol. B 42 (2024), 063201.

[13] М.К. Руденко. «Программа моделирования криогенного плазменного травления NGCES». Реестр программ для ЭВМ, Свидетельство № 2023664590 от 05.07.

СИНТЕЗ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР, ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫХ В МАТРИЦЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
SYNTHESIS OF FERROMAGNETIC ONE-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES ELECTRODEPOSITED IN NANOPOROUS ALUMINA MATRIX

Е.А. Грушевский[1], Н.Г. Савинский[1], О.С. Трушин [1], В.И. Бачурин[1],
Л.А. Шендрикова[2]
E.A. Grushevsky[1], N.G. Savinsky[1], O.S. Trushin[1], V.I. Bachurin[1],
L.A. Shendrikova[2]

[1]ЦНИТ – Ярославль ОФТИ имени К.А.Валиева НИЦ «Курчатовский институт»
Ярославль, 150067 Россия, vibachurin@mail
[2]Московский Государственный Университет, Москва, 119234 Россия

Templates made of nanoporous aluminum by electrochemical anodizing with an average size are synthesized pores with a diameter of 80 nm. Nanowires of iron, nickel, and cobalt are formed in the pores by electrochemical deposition. The structures of ferromagnets are characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The magnetic properties of the obtained ferromagnetic nanowires are studied by magnetometry of a vibrating sample.

Нанопроволоки (НП) определяются как одномерные структуры с поперечным пределом менее 100 нм. Большой интерес вызывают ферромагнитные НП, изготовленные электрохимическим осаждением в поры оксида алюминия с соотношением сторон более 1000, как потенциальные структуры для 3D магнитной памяти типа «racetrack memory» [1].

Для создания упорядоченных массивов ферромагнитных нанопроволок была разработана технология электроосаждения с использованием пористого анодного оксида алюминия (ААО) в качестве шаблона. На первом этапе алюминиевая фольга толщиной 100 мкм (99,95 %) была электрополирована в растворе, содержащем 4/4/2 по объему ортофосфорной кислоты/изопропанола/воды при 150 мА/см^2 до зеркального блеска. Затем алюминий был анодирован в два этапа при постоянном потенциале 60 В в термостатированной ячейке при 25°С с использованием источника питания АКИП 1141 в 0.5 М растворе щавелевой кислоты в качестве электролита. Процесс анодирования осуществляли в двухэлектродной ячейке, анод - алюминиевая фольга, катод - платиновая проволока при постоянном перемешивании. Продолжительность первого анодирования

составляла 60°мин, после которого сформированный оксидный жертвенный слой удаляли в смеси 1.8 % водного раствора оксида хрома и 6°% раствора ортофосфорной кислоты при температуре 80°С в течение 10°мин. Повторное анодирование для всех образцов проводили в течение 3 часов в том же составе электролита анодирования при условиях, аналогичных первому анодированию.

После второго анодирования формируется пористая пленка ПААО толщиной 75 мкм. Алюминий, оставшийся после анодирования, растворяли в растворе соляной кислоты с однохлористой медью. Барьерный слой оксида алюминия после цикла второго анодирования был протравлен в 3М H_3PO_4. Такой метод позволяет контролировать конечный диаметр пор, выдерживая мембрану в ортофосфорной кислоте в течение определенного времени после момента открытия пор [2]. На последнем этапе изготовления шаблона на нижнюю сторону шаблонов ААО был нанесен слой Ti/Ag/Cu суммарной толщиной 310 нм методом магнетронного распыления с использованием установки магнетронного распыления Alkatel SCR – 651 в едином цикле напыления.

Электрохимическое осаждение металлов в порах оксида алюминия осуществлялось в трехэлектродной термостатируемой ячейке при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Катодом (рабочим электродом) в процессе осаждения является пористый оксид алюминия со сформированным электрическим контактом, анодом - фольга никеля или стали AISI 321 (аналог 12-08Х18Н10Т). Электрод сравнения хлорсеребрянный марки ЭСр-10101 был подключен к ячейке через капилляр Луггина-Габера. Для поддержания pH использовался водный раствор соляной кислоты. pH измерялся pH-метром марки HM digital pH200. Процесс осаждения осуществлялся в импульсном потенциостатическом режиме с помощью потенциостата-гальваностата Elins «P-40x».

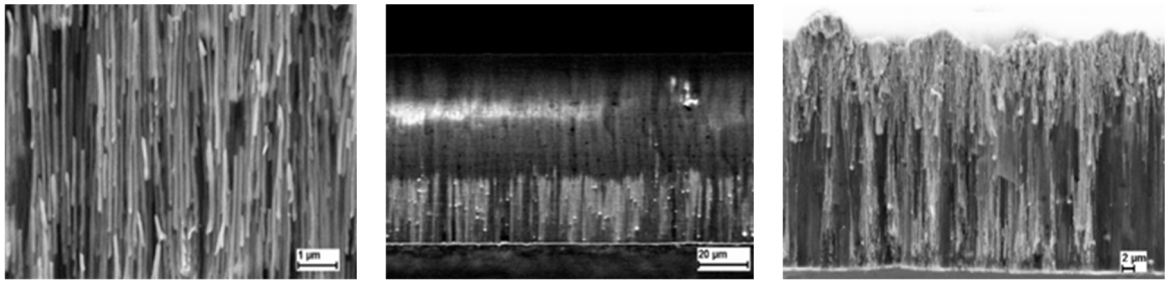
Морфология массивов нанопроволок была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) на электронном микроскопе Supra 40 с энерго-дисперсионным анализатором INCA Energy Oxford Instruments.

Магнитные свойства полученных нанопроволок ферромагнетиков исследованы с помощью магнитометрии вибрирующего образца. с использованием вибрационного магнетометра LakeShore 7407 при комнатной температуре в диапазоне изменений магнитного поля с магнитудой от –16 до 16 kOe. На рис. 1-4 представлены: поперечное сечение нанокомпозита Co/, Fe/, Ni/AAO, изображение верхней поверхности мембраны ПААО после второго анодирования. Для определения размеров пор, их диаметров и расстояний между центрами, была проведена обработка изображений с использованием

условно бесплатной программы ImageJ. Экспериментально полученные данные распределения по диаметрам пор образцов были аппроксимированы функцией нормального распределения.

Табл. 1. Режимы электрохимичского осаждения ферромагнетиков в поры оксида алюминия

№	Состав электролита (концентрация)	Потенциал осаждения мВ	Температура электролита ^{0}C	pH
никель	$NiSO_4$*$7H_2O$ 150-300г/л, $NiCl_2$*·$6H_2O$ 60-50 г/л, H_3BO_3 37-52 г/л, сахарин 3г/л	1100	50	3.7
кобальт	$CoSO_4$*$7H_20$ — 500 г/л; $CoCl_2$* $6H_2O$ — 15 г/л; H_3BO_3 — 45г/л; pH ~ 5	1100	35	3.0
железо	$FeSO_4$ *$7H_2O$ 140 г/л; K_2SO_4, 90 г/л; H_3BO_3 20 г/л; аскорбиновой кислоты 1 г/л	800	35	3.0



а) **б)** **в)**

Рис.1. Поперечное сечение массива нанопроволок никеля (Ni), осажденных в матрицу ПААО(а), поперечное сечение массива железных нанопроволок внутри матрицы ПААО, внизу яркая полоса слоя Ti/Ag/Cu (б), поперечное сечение массива Co нанопроволок внутри матрицы ПААО. Внизу яркая полоса слоя Ti/Ag/Cu (в)

Электрохимическими методами были сформированы пористые анодные окислы алюминия. Из водных растворов электролитов электрохимически сформированы нанопроволоки диаметра 80 нм длиной 25-50 мкм с аспектным отношением 300-1000 из никеля, кобальта, железа. Полученные образцы нанопроволок исследованые методами РЭМ, магнитометрии вибрирующего образца.

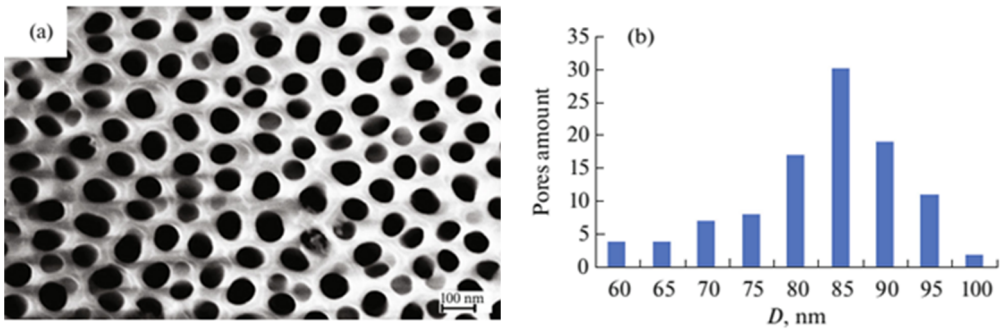


Рис.2. Изображение верхней поверхности мембраны ПААО после второго анодирования а), распределение пор после второго анодирования по диаметрам с использованием анализа программы ImageJ б)

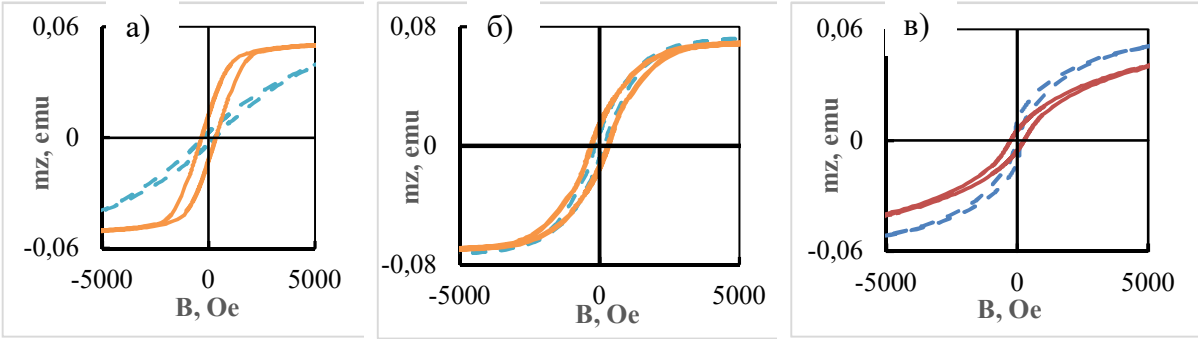


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса для Ni (а), Fe(б), Co(в) нанонитей. Сплошная линия для намагниченности вдоль оси нанопроволок, штрихованная линия для намагниченности поперек

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

[1] Stuart S. P. Parkin, Masamitsu Hayashi, Luc Thomas,Science, vol. 320 pp. 190-194 (2008);

[2] E. A. Grushevski, N. G. Savinski, O. S. Trushin, and L. A. Shendrikova, Russian Microelectronics, 2023, Vol. 52, Suppl. 1, pp. 67-70.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ОСТРОВКОВОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ С ИОННЫМ АССИСТИРОВАНИЕМ

FORMATION OF COMBINED ISLAND COATING BY MAGNETRON SPUTTERING WITH ION ASSISTED SPRAYING

И.Е. Пименов[1], С.В. Сидорова[1,2]

I.E. Pimenov[1], S.V. Sidorova[1,2]

[1]ФГУП «НАМИ», ул. Автомоторная 2, Москва, Россия, ilyapimenov2004@gmail.com

[2]МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская 5 стр.1, Москва, Россия

The technique of formation of thin-film composite coating for microelectronics devices by magnetron sputtering with ion assisted composite target is proposed. The design of a composite target with a ring insert is considered. Approbation of the technology is carried out and the composite coating is formed.

Тенденции развития электроники и микроэлектроники требуют от промышленности возможности получения более производительных, компактных, дешевых и функциональных устройств. Открытие новых и развитие существующих физических принципов заставляют разрабатывать и применять новые технологические и конструктивные подходы к формированию устройств микроэлектроники [1-4].

Одним из нововведений являются островковые тонкие пленки (ОТП), которые представляют собой несплошной слой на начальной стадии формирования до образования сплошного покрытия. Размеры островковых наноструктур (ОНС), из которых состоят ОТП, ограничены 100 нм в латеральном и вертикальном направлениях. Благодаря нанометровым размерам ОНС в них проявляются размерные эффекты (электрические, магнитные, оптические, механические и т.д.), которые привносят новые функциональные возможности в элементы устройств. Формирование таких структур можно проводить с помощью методов вакуумного осаждения, что открывает возможность формирования и композиционного покрытия с внедренными островковыми структурами.

Целью работы является разработка и апробация метода формирования композиционного слоя с островковыми наноструктурами.

Для формирования ОТП могут применяться методы термического испарения, электронно-лучевого испарения и магнетронного распыления. При методах испарения

покрытия получаются со структурами разного размера, а чистота покрытий снижается. Метод магнетронного распыления отличается возможностью получения более равномерной формируемой структуры с высокой чистотой покрытий, что необходимо для устройств микроэлектроники [1-4].

Методом магнетронного распыления возможно осаждение не только проводящих покрытий, но и диэлектрических, что открывает возможность одновременного распыления двух материалов и получения комбинированного слоя с ОНС.

Для формирования композиционного покрытия была предложена конструкция комбинированной мишени из диэлектрического материала с кольцевой вставкой из металла.

Распыление комбинированной мишени позволяет формировать на поверхности подложки островковое покрытие из материала проводника, а материал диэлектрика осаждаясь, заполняет пространство между островками. Диэлектрик формирует матрицу, а проводящий материал является наполнителем композиционной структуры. Такие покрытия могут применяться как единичный слой (рис. 1 *а*) с последующим формированием других функциональных слоев, так и массово, формируя послойно композиционную структуру (рис. 1 *б*).

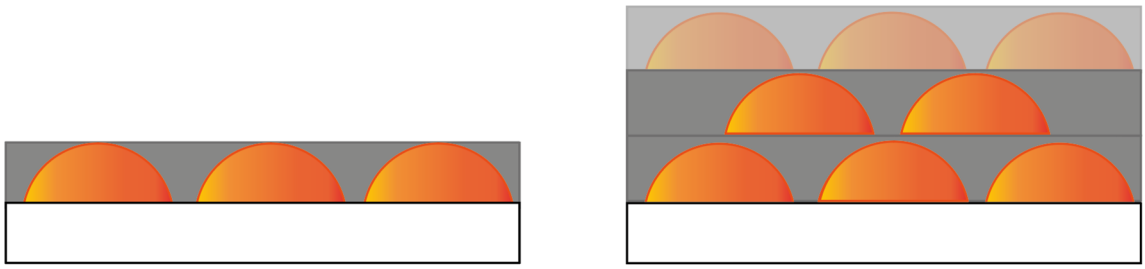


Рис. 1. Монослойные а) и многослойные б) композиционные покрытия с ОНС

В зависимости от требуемых характеристик структуры могут меняться не только материалы проводника и диэлектрика, но геометрические параметры, позволяющие изменять объемные доли материалов и размеры структур [5-12].

Для получения структуры с ОНС необходимо обеспечить их равномерный рост, так на этапе слияния зародышей сверхкритического уровня освобождается пространство для образования новых зародышей, что приведет к появлению новых островков малых размеров или срастанию новых островков с островками большого размера, что приведет к появлению островков вытянутой формы, так как сил поверхностного натяжения будет недостаточно для образования островка сферической формы. Для избежания вторичного

образования центров роста, необходимо, чтобы вновь сорбированные атомы обладали достаточной энергией, позволяющей свободно мигрировать по поверхности до присоединения к кристаллической структуре уже сформированных островков. при соблюдении таких условий будет происходить рост существующих островков, а не образование новых. Повысить энергию сорбированных атомов можно нагревом поверхности, на которой формируется островковая структура, а также ионной обработкой (ионным ассистированием).

Ионное ассистирование выбивает с поверхности атомы, что приводит к распаду критических зародышей, а на сформированные островки эффект не оказывает.

Для подтверждения предложенного метода формирования композиционного покрытия были проведены эксперименты по формированию структуры с матрицей из Al2O3 и наполнителем – островковыми слоем из Cu. Полученная структура приведена на рис. 2. Темные области – диэлектрик, а серые – медь.

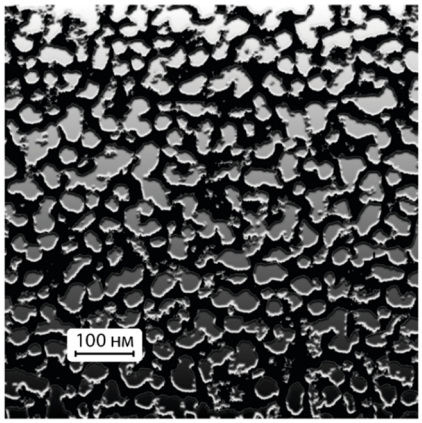


Рис. 2. Структура, полученная распылением комбинированной мишени

Сформированная структура обладает островковым слоем с островками размером 40 нм и расстоянием между островками порядка 5-10 нм.

В дальнейшем планируется отработка технологических режимов и изменение геометрических параметров структуры для формирования ОТП с островками большего диаметра. Будет проведена оценка энергетических параметров процесса ионного ассистирования и их влияние на изменение геометрии ОНС и характера роста ОТП.

[1] И.Е. Пименов, С.В. Сидорова Способ формирования островковых пленок для конденсаторов повышенной емкости [Электронный ресурс] // Вестник РВО. – 2024. – № 2(4) (25.06.2024). – Режим доступа: https://www.vestnik-rvo.ru/issues/2024-06/6104/ (дата обращения: 30.09.2024).

[2] S. V. Sidorova, I. E. Pimenov, A. D. Kouptsov Technological aspects of increasing capacitor capacitance method// BOOK of ABSTRACTS 11th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. – 2024

[3] Вендик О. Г., Зубко С. П., Никольский М. А. Моделирование и расчет емкости планарного конденсатора, содержащего тонкий слой сегнетоэлектрика //Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69. – №. 4. – С. 1-7.

[4] Вилья Н., Голосов Д. А., Нгуен Т. Д. Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления //Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2019. – №. 5 (123). – С. 87-93.

[5] Филяк М. М., Каныгина О. Н. Диэлектрические свойства анодного оксида алюминия из растворов гидроксида натрия //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – №. 1 (176). – С. 245-249.

[6] Перевалов Т. В., Гриценко В. А. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью //Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – №. 6. – С. 587-603.

[7] Емлин Р. В., Барахвостов С. В., Куликов В. Д. Анизотропия электрического пробоя в кристаллическом кварце //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 7. – С. 150-153.

[8] Ефимович Т. П. и др. Изучение электрофизических параметров пленок окислов титана применяемых при формировании мемристорных структур //Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2015. – №. 4 (38). – С. 64-67.

[9] Шурыгина В. Суперконденсаторы. Размеры меньше, мощность выше //Электроника: наука, технология, бизнес. – 2009. – №. 7. – С. 10-21.

[10] Филяк М. М., Каныгина О. Н. Электрофизические свойства анодного оксида алюминия //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – №. 9 (158). – С. 240-244.

[11] Нагайчук С. Г. и др. Изучение электрофизических свойств пленок окислов титана применяемых при формировании мемристорных структур //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – №. 12-1. – С. 129-132.

[12] Сахаров Ю. В., Ефимович Т. П. Исследование пористых пленок диоксида кремния //Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2011. – №. 2-2 (24). – С. 77-80.

РЕАЛИЗАЦИЯ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО АТОМНО-СЛОЕВОГО ТРАВЛЕНИЯ В ICP РЕАКТОРЕ: ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ НА ПОВЕРХНОСТИ

IMPLEMENTATION OF ION-STIMULATED ATOMIC LAYER ETCHING IN ICP REACTOR: INFLUENCE OF ION ENERGY DISTRIBUTION ON THE SURFACE

А.В. Мяконьких[1], В.О. Кузьменко[1], Р.Р. Халилуллин[1], К.В. Руденко[1]

A.V. Miakonkikh[1], V.O. Kuzmenko[1], R.R. Khalilullin[1], K.V. Rudenko[1]

[1]ФТИАН им. К.А. Валиева, НИЦ «Курчатовский институт», 117218, Нахимовский проспект, д. 36, корп. 1, Москва, Россия, miakonkikh@ftian.ru

Recently, a significant breakthrough in the capabilities of microstructuring has been the development of processes with an atomic scale of accuracy, in particular, atomic-layer etching. The report will highlight the possibilities of optimizing the composition of plasma components and ion energy distribution functions. The results obtained by the Langmuir probe and optical emission spectroscopy methods, as well as modelling of the ion energy distribution function will be presented.

Процессы плазмохимического травления находят широкое применение в современной микроэлектронике. При масштабировании технологических норм производства интегральных схем возникает необходимость разработки технологических процессов травления, удовлетворяющих ужесточающимся требованиям по точности, селективности, однородности. Одним из таких процессов является процесс атомно-слоевого травления (ALE), в котором циклически последовательно реализуются шаги модификации поверхности и удаление модифицированного слоя [1]. Важными характеристиками процесса атомно-слоевого травления, показывающими его качество, являются синергия и насыщение скорости травления. Последнее означает, что при увеличении длительности каждого из шагов, скорость травления в процессе не изменяется. Синергия – это явление увеличения скорости травления за счет последовательного проведения двух реакций на поверхности. По отдельности шаги модификации и активации в идеальном случае не должны приводить к травлению.

Для обеспечения высокой синергии и насыщения важно минимизировать влияние паразитного распыления нижележащего материала, не подвергшегося модификации, на шаге удаления модифицированного слоя. Такие результаты успешно демонстрируются в ионно-пучковых установках. Для интеграции процесса атомно-слоевого травления в технологический процесс производства актуальна его реализация в

высокопроизводительных технологических установках плазмохимического травления, допускающих одновременную обработку всей поверхности пластины большого диаметра. Наиболее распространенным типом плазменных широкоаппертурных источников является ректор с индуктивно-связанной плазмой, которая создается в индукционном разряде на некотором удалении от пластины, на стол с пластиной дополнительно прикладывается ВЧ напряжение, создающее напряжение автосмещения на пластине, для создания направленного потока ускоренных ионов к пластине. Контроль энергии ионов (в общем случае – ее распределения), достигающих поверхности, является важной задачей, которую необходимо решить для минимизации паразитного распыления на шаге удаления модифицированного слоя и реализации процесса ALE, обладающего высокой синергией и насыщением. При формировании напряжения автосмещения на пластине путем приложения ВЧ напряжения спектр энергии ионов, бомбардирующих поверхность, может быть достаточно широким, и функция распределения ионов по энергиям (IEDF) обычно имеет бимодальный вид. Поэтому влияние функции распределения ионов, бомбардирующих поверхность, по энергиям на скорость распыления материалов важно учитывать при разработке процесса ALE. Моделирование IEDF в свою очередь актуально поскольку позволяет понять физические механизмы лежащие в основе получения необходимой функции распределения и тем самым оптимизировать процесс атомно-слоевого травления удовлетворяющей поставленным требованиям.

Точность моделирования может быть существенно повышена за счет использования в качестве входных параметров для моделирования диагностических данных, таких как электронная температура и концентрация активных частиц [2]. Проведение диагностики при наличии обрабатываемых микроструктур [3] позволяет оценить возникающие эффекты загрузки, изменения скорости травления и другие параметры в зависимости от доли открытых окон в маске травления. Постоянно возрастающие требования к точности микроструктурирования привели к разработке процессов осаждения и травления атомно-масштабной точности (атомно-слоевое осаждение и атомно-слоевое травление), что определяет новые задачи диагностики технологических процессов. С одной стороны, необходимы методы прецизионного контроля процессов травления и осаждения на поверхности, которые могут быть реализованы с использованием метода спектральной эллипсометрии [4]. С другой стороны, в процессах атомно-слоевого травления для достижения высоких значений синергии необходимо контролировать ширину энергетического спектра ионов, достигающих поверхности образца [5].

В ходе данной работы произведено исследование того, как влияет состав плазмы на IEDF в смесях аргона с гелием и аргона с ксеноном по сравнению с газами без добавок. Результаты показали, что в каждом случае IEDF имеет типичное бимодальное распределения [6] для каждого вида ионов. Если рассматривать результаты, полученные для смеси аргона с ксеноном (рис. 1) можно заметить, что с распределение ионов аргона становиться более широким, и средняя энергия распределения увеличивается по сравнению с чистым аргоном. Распределение энергий для ионов ксенона при этом имеет среднюю энергию распределения на несколько эВ меньше по сравнению с плазмой чистого ксеноном. Это связано с тем, что энергия ионизации аргона выше по сравнению с ксеноном. Также можно обратить внимание на то, что распределение ионов ксенона более узкое по сравнению с ионами аргона это связано с различиями в массах ионизированных атомов: более тяжелые ионы ксенона требуют большего времени и энергии для ускорения, но при равенстве напряжений на слое ионы ксенона имеют меньшую скорость из-за чего их энергия усредняется при пролете через слой. Другими словами, чем больше масса иона, тем уже IEDF. Подобные результаты были также получены при рассмотрении смеси Ar/He.

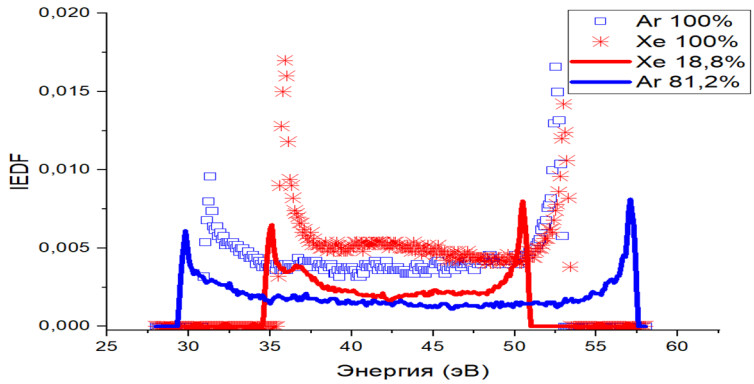


Рис. 1. Функция распределения ионов по энергиям (IEDF) в плазме смеси Ar/Xe и чистых газов при неизменных внешних параметрах разряда и напряжения смещения

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

[1] Gottlieb S. Oehrlein, Stephan M. Brandstadter et al, Future of plasma etching for microelectronics: Challenges and opportunities // J. Vac. Sci. Technol. 2024. V. 42, 041501.

[2] Miakonkikh A., Kuzmenko V., Efremov A., Rudenko K. Vacuum 200 110991 (2022)

[3] Rudenko M., Kuzmenko V., Miakonkikh A., Lukichev V. Vacuum 204 111326 (2022)

[4] Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Clemente I.E. Russ. Microel. 50 (4) 230–238

[5] Kuzmenko V., Melnikov A., Isaev A., Miakonkikh A. J. Vac. Sci. Tech. A 42 052602 (2024)

[6] Кузьменко В.О., Мяконьких А.В., Халилуллин Р.Р. В сб: Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2024). Сборник докладов Международной научно-технической конференции ИПТИП РТУ МИРЭА. Москва, 2024. С. 352-356.

INTERACTIONS BETWEEN CLOSELY ADJACENT ION TRACKS IN POLYIMIDE

Y. Gu[1], Y. Hu[1], J. Liu[1], P. Kluth[2] and J. Duan[1]

[1]Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China,
[2]Department of Materials Physics, Research School of Physics, Australian National University, Australia

The ion track-based membrane [1] shows great promise for ion separations. However, their relatively low permeance should be improved. The most direct approach to enhance permeance is to increase porosity by raising the ion fluence of swift heavy ion (SHI) irradiation. Unfortunately, higher ion fluence also increases the likelihood of track overlap, potentially creating unintended percolation pathways for non-target species. Therefore, understanding the formation mechanisms of overlapping tracks is essential for optimizing membrane performance. In this study, we investigate the interactions between closely adjacent ion tracks in polyimide using combined Monte Carlo (MC) and Reactive Molecular Dynamics (RMD) simulations, with quantitative validation from transmission electron microscopy (TEM). Ion tracks generated by SHI irradiation consist of a highly damaged core and a surrounding gel-like halo, both of which influence subsequent irradiation events. Notably, when two track cores are in proximity, a low-density region forms between them, leading to severe track deformation. Further analysis reveals that this low-density region forms through a mechanism distinct from the common outgassing process in individual track cores. Instead, it is governed by the directionally heterogeneous migration of non-gaseous components, driven by the different chemical responses of ion tracks and bulk material to thermal spikes.

[1] P. Wang, M. Wang, F. Liu, S. Ding, X. Wang, G. Du, J. Liu, P. Apel, P. Kluth, C. Trautmann, Y. Wang, Nat. Commun. 9 (2018) 569.

RADIATION EFFECT IN SIC MATERIAL INDUCED BY HEAVY IONS OF DIFFERENT ENERGY

X. Yan[1], L. Xu[1], P. Zhai[1,2,3], J. Liu[1,2,3]

[1]*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China*
[2]*State Key Laboratory of Heavy Ion Science and Technology, Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, China*
[3]*School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*

Silicon carbide (SiC) shows significant application potential in many fields, such as power devices and nuclear energy systems. Radiation resistance under extreme environments represents a critical consideration for its applications. While the latent tracks induced by swift heavy ions in SiC have not been reported, the micro-damage of single-event leakage current in SiC power devices is exceptionally significant [1]. To further explore heavy ion irradiation effects in SiC materials, experimental investigations were conducted using heavy ions with varied energies in this work.

The irradiation experiments were conducted at the Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences. Ta ions were provided by the Heavy Ion Research Facility in Lanzhou (HIRFL), and Xe ions were provided by the 320 kV Experimental Platform. The Raman spectroscopy results indicate no significant shifts in peak positions or Full Width at Half Maximum (FWHM) of SiC characteristic peaks even at the fluence of 2×10^{11} ions/cm² for 2.56 GeV Ta ion. In contrast, 4.25 MeV Xe irradiation caused gradual disappearance of Raman peaks at high fluences, indicating that structural amorphization in SiC with a critical amorphization fluence of 1×10^{14} ions/cm². Transmission electron microscopy (TEM) confirmed preserved crystallinity in Ta-ion-irradiated SiC, whereas high-fluence Xe ions induced amorphization. This work contributes to clarifying the mechanism of micro damage caused by heavy ions in SiC power devices under both of electronic energy loss and electric field conditions.

[1] X. Yan, P. Zhai, C. Yang, S. Zhao, S. Nan, P. Hu, T. Zhang, Q. Chen, L. Xu, Z. Li, J. Liu, Appl. Phys. Lett. 125 (2024) 042103.

COVALENT ORGANIC FRAMEWORK-COATED POLYIMIDE ION-TRACK-ETCHED SEPARATOR WITH HIGH THERMAL STABILITY FOR LITHIUM-ION BATTERIES

J.D. Liu[1], D.L. Cao[1], S.X. Zhang[1], H.J. Yao[1], P.F. Zhai[1], J.L. Duan[1] and J. Liu[1]

[1]Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China, e-mail: liujiande@impcas.ac.cn

Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in 3C products, electric vehicles, and grid energy storage due to their high power/energy densities and long lifespans [1]. However, thermal runaway in LIBs can lead to severe accidents involving fires and explosions, posing significant risks to human safety and property [2]. Separators play a critical role in mitigating thermal runaway [3,4]. Here, the doctor blade coating method and heavy ion track etching technology were applied to prepare Polyimide_Covalent Organic Framework (PI_COF) separator with excellent thermal stability and a long cycle life. Specifically, COF300 is simply coated on the surface of PI track-etched membrane (TEM), where TEM with straight through holes provides a rigid framework and high temperature stability to 300 ℃, which is conducive to inhibiting thermal runaway, while porous COF300 with large holes are instrumental in increasing the wettability of electrolyte, facilitating the migration of lithium ions and suppressing the growth of lithium dendrites, leading to excellent cycling performance and high-rate capacity in LIBs. The cell with PI_COF separator delivered the special capacity of 90.0 mA h g^{-1} after 1000 cycles. The PI_COF separator with high thermal stability exhibit long cycle life in LIBs, which is beneficial for improving safety and accelerating practical process in LIBs.

[1] J. Xie, J. Wang, H. R. Lee, K. Yan, Y. Li, F. Shi, W. Huang, A. Pei, G. Chen, R. Subbaraman, J. Christensen, Y. Cui, *Sci. Adv.* 4(7) (2018) eaat5168.

[2] Z. Wang, L. Zhu, J. Liu, J. Wang, W. Yan, Energ. Fuel. 36(12) (2022), 6038.

[3] X. Huang, J. Solid State Electr. 15(4) (2011), 649.

[4] Arora, P. and Z. Zhang, Chem. Rev. 104(10) (2004), 4419.

DIRECT FABRICATION OF SUB-10 NM NANOPORES IN METAL OXIDE NANOSHEETS USING SWIFT HEAVY IONS

L.J. Xu[1], R.A. Rymzhanov[2,3], P.F. Zhai[1,4], S.X Zhang[1,4], P.P. Hu[1], X. Meng[5], J. Zeng[1,4], Y.M. Sun[1,4], J. Liu[1,4]

[1]*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China, e-mail: xulj@impcas.ac.cn*

[2]*Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, Dubna 141980, Russia,*

[3]*The Institute of Nuclear Physics, Ibragimov St. 1, Almaty 050032, Kazakhstan,*

[4]*School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China,*

[5]*Electron Microscopy Centre of Lanzhou University, Lanzhou University, Lanzhou, 730000, China*

The solid-state nanopore has attracted much attention in the fields of single molecule detection, nanofluidic device and nanofiltration membranes. Many methods of solid-state nanopore fabrication have been discovered, among which the focused electron/ion-beam is perhaps the most commonly used approach to fabricate the sub-10 nm range, as the pore size and shape can be tuned by controlling the beam spot size, dwell time and position on the membrane [1, 2]. However, this method usually spends significant time and effort to create one nanopore, and which is also difficult to formation multiple nanopores at the same time. Here, we demonstrate a new method to directly fabricate size- and density-controllable sub-10 nm nanopores in metal oxide nanosheets (WO_3 and MnO_2) using swift heavy ions (SHIs) without any chemical etching process [3]. The size and creation efficiency of nanopores can be tuned by changing electronic energy loss S_e (Figure 1).

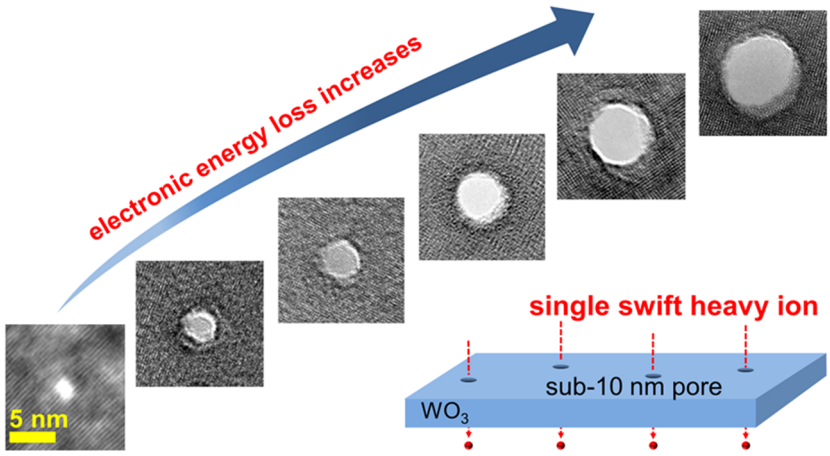


Fig. 1 Schematic diagram of nanopore formation in WO_3 nanosheets induced by SHIs

Based on the results of the thickness mapping of energy-filtered transmission electron microscopy, we found that the formation of nanopores in materials is closely related to its thickness. At the micro characteristic level, combined with molecular dynamics simulations, we propose that the nature of transient molten phase caused by SHI, such as viscosity and surface tension, are the key factors for the formation of nanopores. This method paves a way to fabricate solid-state nanopores in the materials with appropriate molten nature and thickness.

[1] J.Li, D. Stein, C. McMullan, D. Branton, M.J. Aziz, J.A. Golovchenko, Nature, 412 (2001) 166-169.

[2] K. Lee, K.B. Park, H.J. Kim, J.S.Yu, H. Chae, H.M. Kim, K.B. Kim, Adv. Mater., 30 (2018) 1704680.

[3] L.J. Xu, R.A. Rymzhanov, P.F. Zhai, S.X Zhang, P.P. Hu, X. Meng, J. Zeng, Y.M. Sun, J. Liu, Nano Lett., 23 (2023) 4502-4509.

DAMAGE FORMATION FOR LEAKAGE CURRENT DEGRADATION IN SIC SCHOTTKY DIODE BY HEAVY IONS IRRADIATION UNDER 200 V

X.Y. Yan[1,2], P.F. Zhai[1,2], C. Yang[1,2], S.W. Zhao[1,2], P.P. Hu[1,2], T. Zhang[3], Q.Y. Chen[1,2], L.J. Xu[1,2], Z.Z. Li[1,2], J.L. Duan[1,2], J. Liu[1,2]

[1]Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China,
[2]School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China,
[3]Nanjing Electronic Devices Institute, Nanjing 210016, China,
Corresponding authors: Pengfei Zhai, email: zhaipengfei@impcas.ac.cn
Jie Liu, e-mail: j.liu@impcas.ac.cn

Single-event burnout and single-event leakage current (SELC) in SiC power devices induced by heavy ions severely limit their space application, and the mechanism is still unclear [1-3]. Material damage is widely presumed to be the origin of permanent SELC degradation in SiC power device. However, the nature of material damage responsible for SELC degradation is still under debate.

In this work, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was used to characterize the radiation damage in the 1437.6 MeV 181Ta-irradiated SiC junction barrier Schottky diode under 200 V. The irradiation experiments were performed at the Heavy Ion Research Facility in Lanzhou (HIRFL) in the Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences. The amorphous damage with about 52 nm in diameter and 121 nm in length at the Schottky metal (Ti)-semiconductor (SiC) interface was observed [4]. More importantly, the atomic mixing of Ti, Si, and C in the damage site was identified by electron energy loss spectroscopy and high-angle annular dark-field scanning TEM. It indicates that the melting of the Ti-SiC interface induced by localized Joule heating is responsible for the amorphization and the formation of titanium silicide, titanium carbide, or ternary phases. These modifications at nanoscale in turn cause the localized degradation of the Schottky contact, resulting in the permanent increase in leakage current. This experimental study provides some clues to thorough understanding of the SELC mechanism in SiC diode.

[1] S. Kuboyama, C. Kamezawa, N. Ikeda, T. Hirao, H. Ohyama, IEEE Trans. Nucl. Sci. 53 (2006) 3343.
[2] C. Abbate G. Busatto, P. Cova, N. Delmonte, F. Giuliani, F. Iannuzzo, A.Sanseverino, F. Velardi, IEEE Trans. Nucl. Sci. 62 (2015) 202.
[3] A.F. Witulski, R. Arslanbekov, A. Raman, R.D. Schrimpf, A.L. Sternberg, K.F. Galloway, A. Javanainen, D. Grider, D. J. Lichtenwalner, B. Hull, IEEE Trans. Nucl. Sci. 65 (2018) 256.
[4] X. Yan, P. Zhai, C. Yang, S. Zhao, S. Nan, P. Hu, T. Zhang, Q. Chen, L. Xu, Z. Li, J. Liu, Appl. Phys. Lett. 125 (2024) 042103.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ И ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ
MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE COATING OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING AND VACUUM ARC METHOD

И.Х. Худайкулов, В.Н. Арустамов[1], В.П. Харьяков
I.Kh. Khudaykulov, V.N.Arustamov[1], V.P.Kharyakov

[1]*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, г. Ташкент, Узбекистан*
email: v.arustamov@iplt.uz

Obtaining environmentally friendly and corrosion-resistant products is one of the pressing problems of the industry. This paper examines the production of titanium nitride coatings by magnetron sputtering and vacuum arc methods, as well as the study of the layer properties. Although the layers obtained by these two methods are structurally similar, their hardness and surface charge density do not repeat each other.

Актуальной задачей является получение функциональных износостойких твердосплавных покрытий с тугоплавкими металлами, их карбидами и наноуглеродными частицами, используемых для упрочнения рабочих поверхностей деталей машин и механизмов [1]. Использование таких изделий в технологии выращивания монокристаллов и в других металлургических процессах позволяет применять инертный газ технической чистоты без дополнительной очистки. При выращивании монокристаллов магнитных сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti в огнеупорных формах с геттерным титановым покрытием дополнительного насыщения сплава углеродом и азотом не происходит. Можно классифицировать покрытия по следующим основным принципам: 1. В получении целевых покрқтия, т. е. заключается в получении износостойких [2, 3], термостойких [4], антикоррозионных [5], декоративных [6] покрытие и др. 2. Физические и химические характеристики, т.е. металлические [7], неметаллические [8], тугоплавкие [9], химостойкие [10], светоотражающие [11] и т.д. [3]. Покрытие, образующееся на поверхности, имеет фазовый характер, т.е. [12], силицидные [13], боридные [14], карбидные [15] и другие [16], формирование тонких металлических пленок системы Ti-Nb при помощи распыления металлических мишеней двумя неравномощными магнетронными

источниками с вращением карусели позволяет получать образцы одинаковой толщины с широким диапазоном соотношения элементов. Добавка Nb оказывает стабилизирующий эффект на высокотемпературную фазу титана, благодаря встраиванию атомов ниобия в ОЦК структуру Ti в процессе роста пленки. Морфология поверхности металлических пленок после отжига значительно различается, как по однородности пленок, так и по толщине получаемых оксидных структур, и зависит от соотношения атомов Ti: Nb в исходных металлических пленках [17] наилучший результат показала пленка Ti(26ат. %)Si(8,5ат %)N(65ат %), напыленная на ненагретую вращающуюся подложку, выдерживаемую при плавающем потенциале, с твердостью 29 ГПа. В [18] статьях исследуется модификация наночастиц Ni, Co, Cu и Ti под действием дугового разряда.

Однако, были изучены некоторые свойства только нитрида титана, такие как его оптические свойства [19], микротвердость [20], электропроводность [21] и др. В работе [22] Для сравнения, приведенные типичные значения для микротвердость титана и нитрида титана 170 и 2500 HV соответственно. Эти значения в значительной степени колеблются из-за обработки и микротвердости условия тестирования. Кроме того, электронная проводимость TiN зависит от наполовину заполненной d-полосой Ti. На его оптические свойства влияет сосуществование свободных электронов проводимости Ti-d и межзонных переходов N-p-Ti-d.

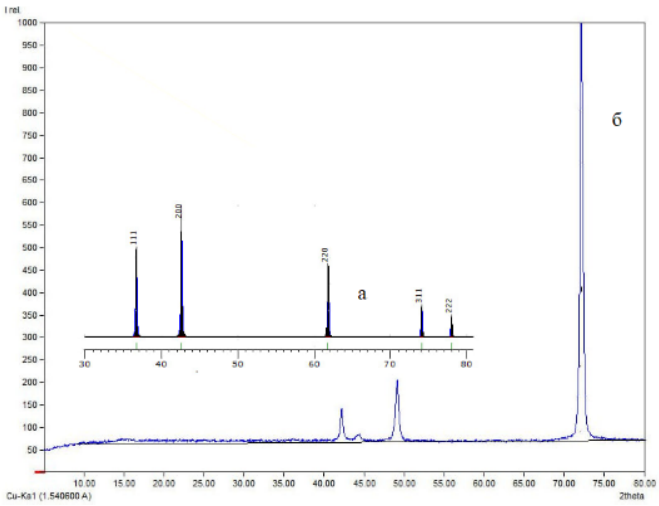
В рассмотренных работах одновременно не исследовались разные характеристики и морфология образцов, полученных магнетронным распылением и вакуумно-дуговым методом. В данной работе изучались РФА и шероховатость поверхности образцов, полученных этими двумя методами.

В данной работе после первичной очистки поверхности стекла представлены методы магнетронного распыление и вакуумно-дугового напыления. Первоначально на поверхность образца методом магнетронного распыления наносился слой нитрида титана. Магнитное поле в источнике магнетронного распыления составляет 0,8-1,0 Тл, вдув аргона осуществляется в условиях вакуума, остаточное давление 10^{-1}-10^{-2} Па. В качестве рабочего напряжения было выбрано 200-400 В. Время роста слоя образца составляло 20-30 мин.

При вакуумном дуговом разряде очистку и напыление образцов производили в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па, токе дуги 150-350 А. Температура поверхности образца в начальный момент нанесения покрытия была в пределах (473.15-523.15) К. Достижение этого значения температуры поверхности обеспечивалось вакуумно дуговыми разрядами, при токе разрядов 350 А. В режиме нанесения покрытия, ток вакуумного дугового разряда

составляла 150 А, а падение напряжение на дуговом промежутке 40 В. Осаждение покрытий на обработанную поверхность образца осуществлюсь со скоростью напыления $0.035 \cdot 10^{-6}$ м/с, толщина нанесенного покрытия составила 3-4 мкм.

На рис. 1 представлена дифрактограмма, полученная на источнике магнетронного распыления.



На дифрактограмме рис. 1 видно, что имеются 3 пика TiN, а также малоинтенсивные пики для трех разных указанных значений углов: - 2θ = 12,48, соответствует отражению от граней TiN(110); -2θ = 49, соответствует отражению от граней TiN (111) и -2θ = 73.12, соответствует отражению от граней TiN (220).

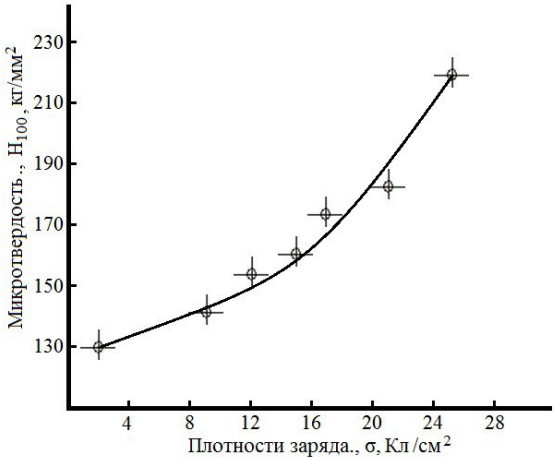
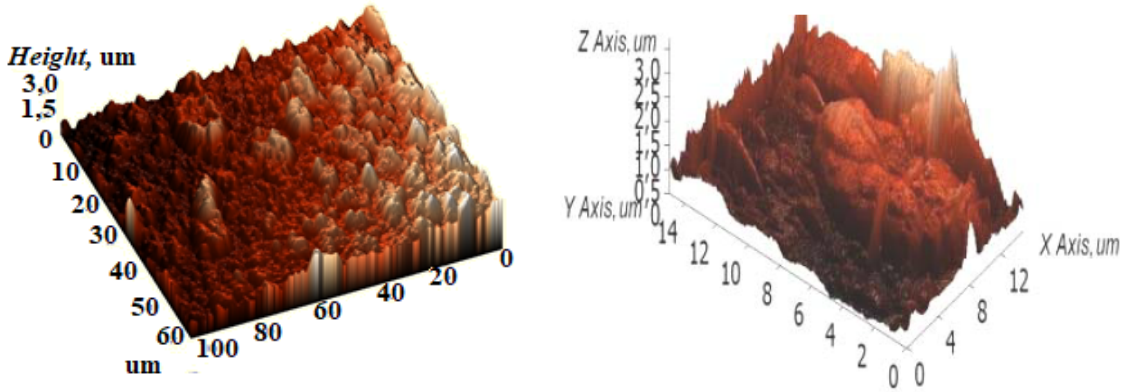


Рис. 2. Зависимость микротвердости слоя и плотности заряда, полученного методом вакуумно-дугового разряда

Из зависимости между твердостью слоя и плотностью заряда, полученной вакуумно-дуговым методом, видно, что с увеличением твердости увеличивается и поверхностная плотность заряда. Это происходит за счет заполнения ямок на поверхности по мере роста слоя и уменьшения шероховатости.

Кроме того, на рис. 3. в приведено изображение морфологии пленки титана на поверхности металла, снятое при размере 25*25 мкм. Как видно из рисунка, размер нанесенной пленки нитрид титана соответствует 1,9 нм. на этой картине наблюдались коалесценция и рост крупных агрегатов, как бы растущая медь. При этом происходит такое же слияние и рост крупных агрегатов, как и при росте меди, за счет различного зажигания дугового разряда на поверхности металла.



а) **б)**

Рис. 3. АСМ-изображение образцов, полученных двумя разными методами:
а) магнетронный метод, б) вакуумно-дуговой метод [29]

Из изображения, полученного этими двумя методами, видно, что в образце, полученном магнетронным методом, поверхность плоская и наблюдается однородность слоя. На рис. 4 *б)* можно отметить, что поверхность относительно неровная и слой имеет разную толщину.

В данной работе мы показали разницу между слоем нитрида титана, полученным с использованием магнетронного источника рассеяния ионов и вакуумно-дугового метода. Толщина полученных пленок составляет 3-4 мкм, при этом в слое, полученном манетроный методом, виден относительно плоский слой, а в слое, полученном вакуумно-дуговым методом, видна плоская поверхность. В результатах, полученных вакуумно-дуговым методом, скорость роста значительно выше, а взаимодействие атомарных атомов с поверхностью значительно выше, что обусловливает прочность слоя. Магнетронным методом можно получить плоский слой.

[1] Б.И. Михайлов. Сканирование дуговым пятном трубчатых электродов в газовихревых плазмотронах. Теплофизика и аэромеханика, 2008, том 15, № 2. С. 325-340.

[2] PalDey S., Deevi S. C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Т. 342. – №. 1-2. – С. 58-79.,

[3] Voevodin A. A., Zabinski J. S. Supertough wear-resistant coatings with ‘chameleon’surface adaptation //Thin Solid Films. – 2000. – Т. 370. – №. 1-2. – С. 223-231.

[4] Gnedenkov S. V. et al. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Т. 123. – №. 1. – С. 24-28.

[5] Cui G. et al. A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings //Progress in Organic Coatings. – 2020. – Т. 148. – С. 105821.

[6] Budke E. et al. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 112. – №. 1-3. – С. 108-113.

[7] Hill M. T. et al. Lasing in metallic-coated nanocavities //Nature Photonics. – 2007. – Т. 1. – №. 10. – С. 589-594.

[8] Remcho V. T., Tan Z. J. Peer Reviewed: MIPs as Chromatographic Stationary Phases for Molecular Recognition //Analytical chemistry. – 1999. – Т. 71. – №. 7. – С. 248A-255A.]

[9] Nwaogu U. C. et al. New sol–gel refractory coatings on chemically-bonded sand cores for foundry applications to improve casting surface quality //Surface and Coatings Technology. – 2011. – Т. 205. – №. 16. – С. 4035-4044].

[10] Mullangi D. et al. Super-hydrophobic covalent organic frameworks for chemical resistant coatings and hydrophobic paper and textile composites //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Т. 5. – №. 18. – С. 8376-8384.],

[11] Prasad K. et al. Highly reflective coatings //Int J Appl Eng Res. – 2018. – Т. 13. – №. 22. – С. 15773-15782.]

[12] Deevi S. C. Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications //Progress in Materials Science. – 2021. – Т. 118. – С. 100769.]

[13] Knittel S. et al. Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation //Surface and Coatings Technology. – 2013. – Т. 235. – С. 401-406.]

[14] Medvedovski E. Formation of Corrosion-Resistant Thermal Diffusion Boride Coatings //Advanced Engineering Materials. – 2016. – Т. 18. – №. 1. – С. 11-33.

[15] Mahade S. et al. Exploiting suspension plasma spraying to deposit wear-resistant carbide coatings //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 15. – С. 2344.

[16] Богуславский Л. З. и др. Электрический взрыв проводников для получения наноразмерных карбидов и нанесения функциональных нанопокрытий //Электронная обработка материалов. – 2019. – Т. 55. – №. 5. – С. 10-23.

[17] Беляев И. В. и др. огнеупорные Керамические изделия из чистых оксидов с геттерным покрытием //Новые огнеупоры. – 2017. – №. 11. – С. 31-33.

[18] Jiao J., Seraphin S. Carbon encapsulated nanoparticles of ni, co, cu, and ti //Journal of Applied Physics. – 1998. – Т. 83. – №. 5. – С. 2442-2448.

[19] Пацалас П., Калфагианнис Н., Кассаветис С. Оптические свойства и плазмонные характеристики нитрида титана // Материалы. – 2015. – Т. 8. – №. 6. – С. 3128-3154.

[20] Юрьев Ю. Н. и др. Свойства пленок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – №. 4-3. – С. 672-676.

[21] Шульпеков А. М., Чухломина Л. Н., Лямина Г. В. Электропроводящие композиционные покрытия на основе полимерных связующих и СВС-нитрида титана //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – №. 11-3. – С. 288-292.

[22] Lima M. S. F., Folio F., Mischler S. Microstructure and surface properties of laser-remelted titanium nitride coatings on titanium //Surface and Coatings Technology. – 2005. – Т. 199. – №. 1. – С. 83-91.

ФОРМИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

THE FORMATION OF CORROSION-RESISTANT COATINGS BASED ON TRANSITION METAL NITRIDES BY VACUUM-ARC DEPOSITION

А.В. Басалай[1], Н.Н. Черенда[2], А.Ю. Изобелло[1], В.В. Углов[2], А.А. Верещака[3], С.Н. Григорьев[4], С.И. Багаев[1]

A.V. Basalai[1], *N.N CHERENDA*2, A.Yu. Izobello[1], V.V. Uglov[2], A.A. Vereschaka[3], S.N. Grigoriev [4], S.I. Bahaev[1]

[1]*Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича 10, 220084, Минск, Беларусь, anna.basalay@mail.ru*

[2]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*

[3]*Институт конструкторско-технологической информатики РАН, 127055, Москва, Россия*

[4]*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», 127994, Москва, Россия*

Corrosion tests of (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N and (Zr,Nb)N coatings were carried out. It was established that in the potentiodynamic mode in a 3 % NaCl environment all coatings have a very low corrosion current density (~ 10^{-8} A/cm^2). In the galvanostatic mode at a constant current of 4 mA, the highest corrosion resistance is provided by the (Zr,Nb)N coating, which is preserved over the largest area of the section subjected to corrosion tests.

Металлические имплантаты активно используются в различных областях медицины (остеосинтез, стоматология, эндопротезирование и т.д.), при этом титановые сплавы являются наиболее часто используемым материалом для их изготовления [1-2]. Осаждение специальных наноструктурированных модифицирующих покрытий на поверхность имплантатов позволяет придать им необходимые свойства биологической, физической и химической инертности, добиться полного исключения возможности металлоза, увеличить стойкость поверхности к бактериальному заражению, уменьшить интенсивность коррозионных электрохимических процессов, а, следовательно,

добиться уменьшения или полного исключения аллергических и токсико-химических реакций [3-5].

Целью работы являлось исследование коррозионной стойкости и элементного состава покрытий на основе (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N и (Zr,Nb)N осажденных с различными режимами на образцы титанового сплава ВТ6.

Покрытия наносились методом вакуумного осаждения с двух металлических катодов с управляемым ускоренным движением катодного пятна в атмосфере азота. Перед осаждением проводилась ионная очистка поверхности образцов ионами Zr, сопровождаемого осаждением тонкого промежуточного металлического подслоя. Использовались следующие комбинации катодов: 50 % Zr-50 % Hf и Zr; 50 % Zr-50 % Nb и 50 % Zr-50 % Hf; 50% Zr-50 % Nb и Zr.

Испытания нитридных покрытий на коррозионную стойкость проводились на потенциостате-гальваностате AUTOLAB электрохимическим методом поляризационных кривых в стандартной трехэлектродной ячейке. Кроме того, проводились испытания в гальваностатическом режиме. В этом режиме к покрытию (аноду) подавалась постоянная токовая нагрузка силой 4 мА и регистрировалось изменение потенциала во времени. Площадь рабочей поверхности каждого покрытия составляла 1 см^2. Все испытания проводились в растворе 3 % NaCl при комнатной температуре и без конвекции. Анализ элементного состава и морфологии поверхности участков покрытий после коррозионных испытаний проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH.

На рис. 1 представлены логарифмические поляризационные кривые образцов с покрытиями (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N и (Zr,Nb)N. Плотности тока коррозии, полученные из этих кривых, показаны в табл. 1.

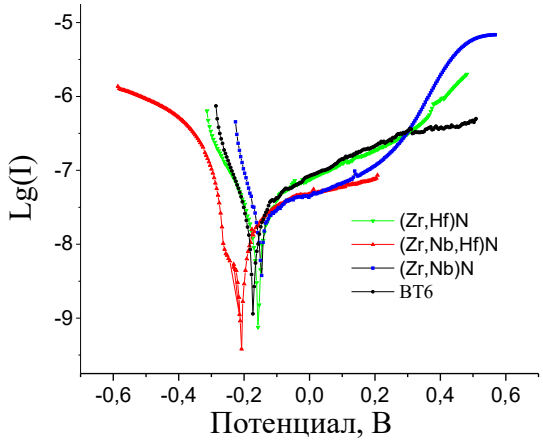


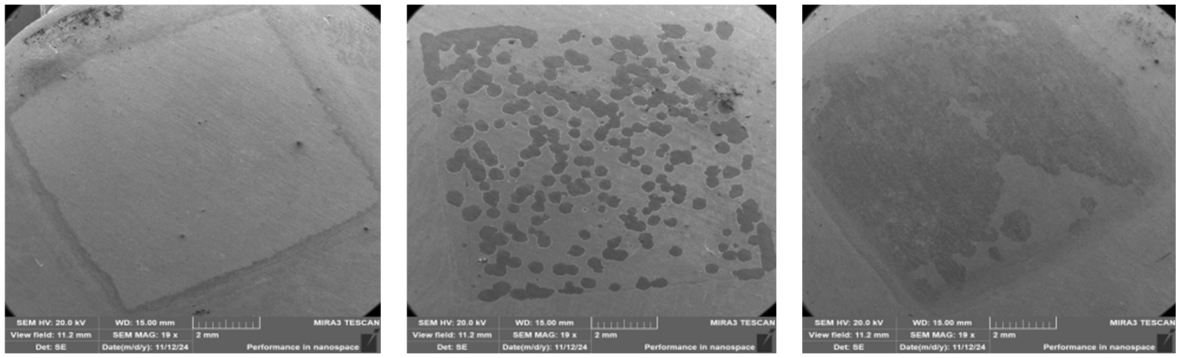
Рис. 1. Логарифмические поляризационные кривые образцов исходного сплава и с покрытиями (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N и (Zr,Nb)N

Табл. 1. Потенциал коррозии и плотность тока коррозии покрытий (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N и (Zr,Nb)N

Покрытие	Потенциал коррозии, В	Плотность тока коррозии, А/см^2
(Zr,Hf)N	-0,16	$9{,}1\cdot10^{-9}$
(Zr,Nb,Hf)N	-0,15	$9{,}4\cdot10^{-7}$
(Zr,Nb)N	-0,21	$1{,}1\cdot10^{-8}$

Как видно из приведенных данных, изменение состава покрытия более существенно влияет на потенциал коррозии, но, при этом ток коррозии остается достаточно малым. По данным вольтамперометрии наименее коррозионностойкое покрытие – (Zr,Nb,Hf)N.

Для того, чтобы определить характер разрушения покрытий (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N и (Zr,Nb)N при коррозионных испытаниях в растворе 3 % NaCl был использован гальваностатический режим. Время испытаний составляло 400 с. После этого был проведен анализ морфологии и элементного состава участков, подверженных коррозии. Результаты исследований представлены ниже (рис. 2-4).



(Zr,Nb)N **(Zr,Hf)N** **(Zr,Nb,Hf)N**

Рис.2. Изображения поверхности образцов после коррозионных испытаний

Как видно из рис. 2, наилучший результат в гальваностатическом режиме наблюдается для покрытия (Zr,Nb)N. Анализ морфологии поверхности и карты распределения элементов после коррозионных испытаний (рис. 3) позволяет сделать вывод о том, что для данного вида покрытия наблюдаются лишь небольшие участки очагов коррозии.

Для покрытия (Zr,Hf)N коррозия имеет питтинговый характер (рис. 2, 4). Очаги коррозии в плоскости поверхности имеют круглую форму и по глубине проникают на всю толщину покрытия.

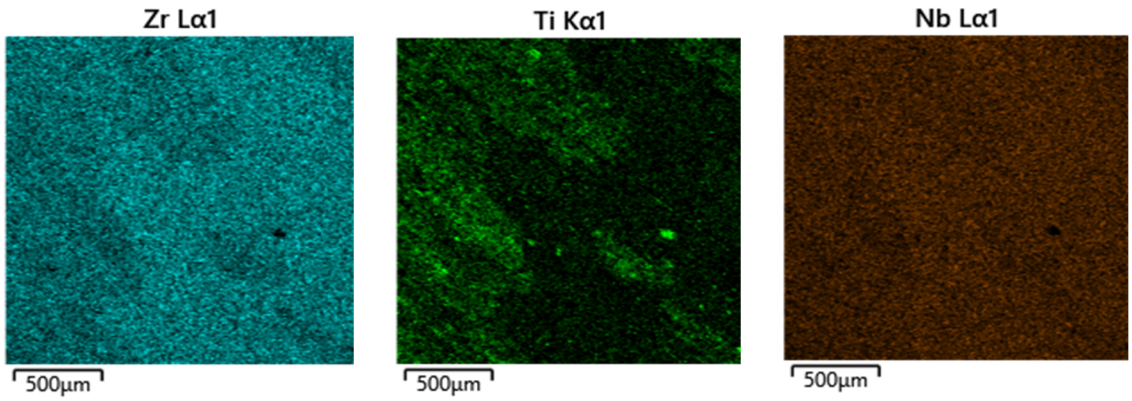


Рис. 3. Карта распределения элементов после коррозионных испытаний покрытия (Zr,Nb)N

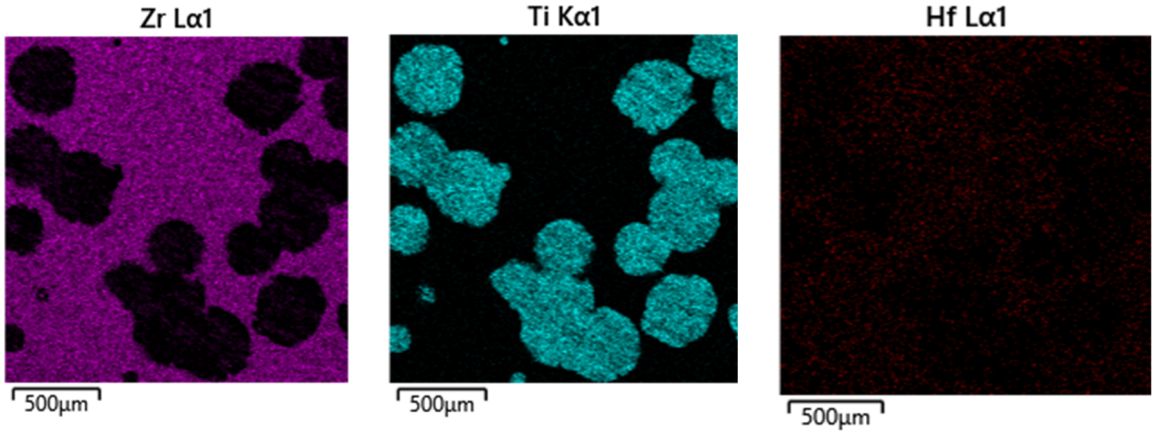


Рис. 4 Карта распределения элементов после коррозионных испытаний покрытия (Zr,Hf)N

Как вид из данных, представленных на рис. 2, 5, при коррозионных испытаниях в гальваностатическом режиме фактически по всей площади исследуемого покрытия (Zr,Nb,Hf)N остаются лишь небольшие участки содержащие элементы покрытия.

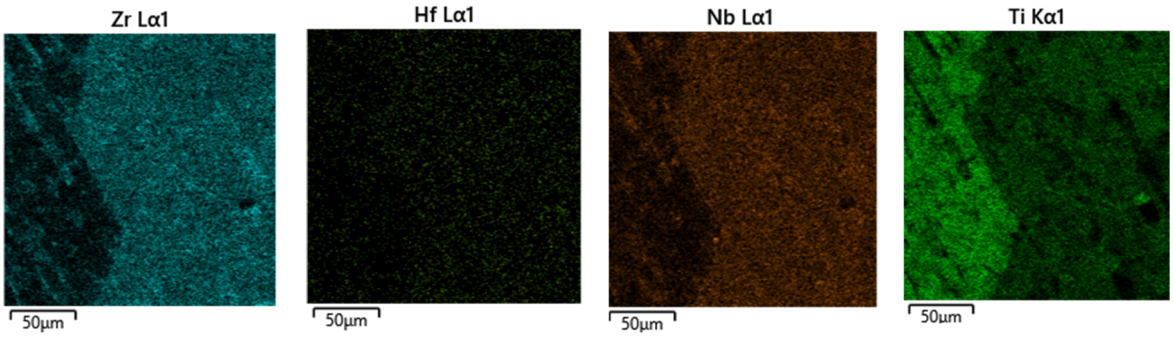


Рис. 5 Карта распределения элементов после коррозионных испытаний покрытия (Zr,Nb,Hf)N

Таким образом, проведенные коррозионные испытания покрытий на основе (Zr,Hf)N, (Zr,Nb,Hf)N и (Zr,Nb)N позволили установить, что в потенциодинамическом режиме в среде 3 % NaCl все покрытия имеют очень низкую плотность тока коррозии

(~ 10^{-8} А/см^2). В гальваностатическом режиме при постоянном токе 4 мА наиболее высокую коррозионную стойкость обеспечивает покрытие (Zr,Nb)N, которое сохраняется на наибольшей площади участка, подверженного коррозионным испытаниям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т23РНФ-228) и Российского научного фонда (проект № 23-49-10038).

[1] Q. Chen, G.A. Thouas. Materials Science and Engineering. 87 (2015) 1.

[2] M. Kaur, K. Singh. Materials Science and Engineering. 102 (2019) 844.

[3] S. Rabadzhiyska, D. Dechev, N. Ivanov, T. Ivanova, V. Strijkova, V. Katrova, V. Rupetsov, N. Dimcheva, S. Valkov. 14 (2024) 1434.

[4] A.Vereschaka, N. Cherenda, C. Sotova, V. Uglov, O. Reva, A. Basalai, A. Isobello, N. Baranova. Coatings 13 (2023) 2028.

[5] S. Grigoriev, C. Sotova, A. Vereschaka, V. Uglov, N. Cherenda. Metals 13 (2023) 718.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ ПВДФ ПРИ ЕЁ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

STUDY OF CHANGES IN THE SURFACE LAYER OF FERROELECTRIC PVDF FILM DURING ITS POLARIZATION IN GLOW DISCHARGE PLASMA

Б.А. Басов[1], К.Т. Макарова[1], Е.Л. Бурьянская[1], К.М. Моисеев[1], А.С. Осипков[1], А.А. Мальцев[3], М.О. Макеев[1]

B.A. Basov[1], K.T. Makarova[1], E.L. Buryanskaya[1], K.M. Moiseev[1], A.S. Osipov[1], A.A. Maltsev[2], M.O. Makeev[1]

[1]Лаборатория «Технологии полимерных сегнетоэлектриков», МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская д.5, г. Москва, Россия, mkt@bmstu.ru

[2]Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН, Косыгина д.4, г. Москва, Россия

The paper investigates the changes in the surface layer of a ferroelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) film during polarization in a glow discharge plasma. Structural and morphological properties of the polarized sample's surface were studied using infrared spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) techniques. The visual transformation of the PVDF film's surface during polarization over various time periods has been demonstrated.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – органический сегнетоэлектрический полимер, обладающий особыми пьезоэлектрическими свойствами, высокой химической стойкостью, хорошей термической стабильностью, отличной гибкостью и прозрачностью, что позволяет использовать его в качестве активного материала в электромеханических преобразователях, генераторах и накопителей энергии, автономных электронных устройствах, сенсорах и т. д. [1, 2]. В дополнение к пьезоэлектрическим свойствам ПВДФ обладает отличными акустическими свойствами и высокой совместимостью со многими органическими и биологическими молекулами, и тканями, поэтому представляет большой интерес для различных биомедицинских и биотехнических применений: датчики артериального давления и пульса, датчик для ультразвуковых исследований и др. [1, 3]. Немаловажным фактором такого большого интереса является и низкая стоимость производства самой пленки.

Величина пьезоэлектрических коэффициентов ПВДФ зависит от величины ее суммарного дипольного момента, который, в свою очередь, определяется количеством одинаково ориентированных электрических диполей материала. Изначально в ПВДФ электрические диполи ориентированы случайным образом, что приводит к нулевому суммарному моменту и низким пьезоэлектрическим показателям. Тем не менее, приложив к полимеру сильное электрическое поле, его диполи будут ориентироваться вдоль поля, повышая тем самым суммарный дипольный момент и пьезоэлектрические показатели. В нашей работе мы используем и исследуем новый метод поляризации пленки ПВДФ в плазме тлеющего разряда [4, 5]. Суть метода заключается помещении пленки ПВДФ в плазму тлеющего разряда и накоплении заряда на ее поверхности за счет ионизированных частиц газа остаточной атмосферы. Накопленный заряд выступает в качестве виртуального электрода, который вместе с нижним заземленным электродом создает поляризующее электрическое поле через пленку, в результате чего происходит ориентация диполей.

Взаимодействие заряженных частиц газа с поверхностью полимера неизменно приводит к различным изменениям его поверхности: структурным, морфологическим, электрическим и пр. Так, в наших предыдущих исследованиях отмечается изменение цвета поверхности образцов, контактирующей с плазмой тлеющего разряда. Одним из объяснений этого является образование в приповерхностном слое образов карбидов, полисопряженных фрагментов и кислородосодержащих групп [6].

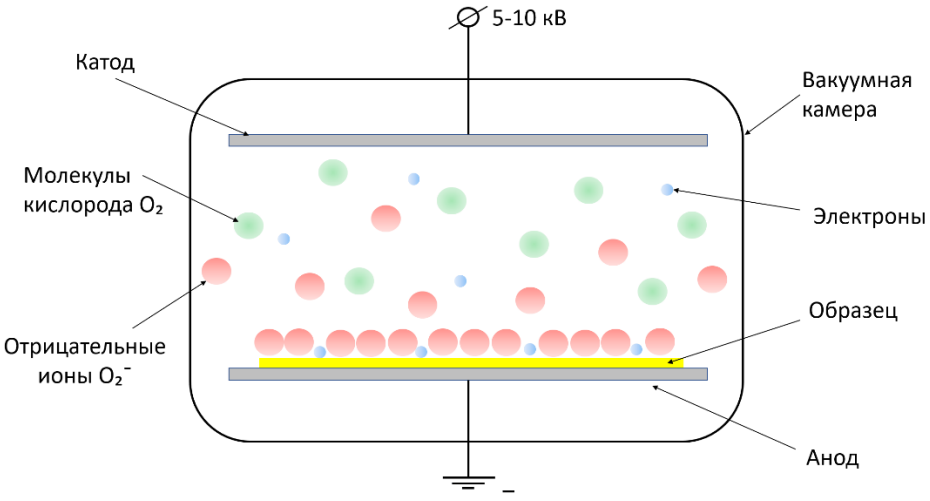


Рис.1. Принцип поляризации в плазме тлеющего разряда

Ввиду того, что метод плазменной поляризации пленок ПВДФ не исследовался ранее, на сегодняшний момент нет четкого представления о влиянии модификации поверхности пленки ПВДФ на ее пьезоэлектрические, оптические и другие свойства.

Таким образом, целью данной работы является исследование структурных и морфологических изменений, происходящих в приповерхностном слое пленки ПВДФ в процессе ее поляризации в плазме тлеющего разряда.

Процесс поляризации проводится на лабораторном стенде на базе установки плазменной обработки MPC One кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, модернизированном под процесс плазменной поляризации [7]. Для исследования используются образцы коммерческой пленки ПВДФ производства PolyK (США) размерами 20х20 мм. Образцы поляризуются в плазме тлеющего разряда при следующих режимах: напряжение поляризации U = 12 кВ, плотность тока j = 1 мА/см^2, в течение 1, 2, 3, 4, 5, 7 и 15 минут (рис. 1). Рабочее давление в камере поддерживается на уровне 1,5 Па. В качестве рабочего газа выступает остаточная атмосфера.

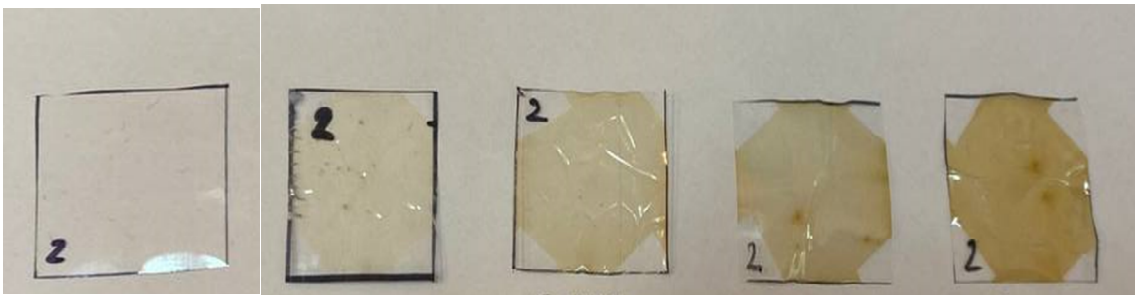
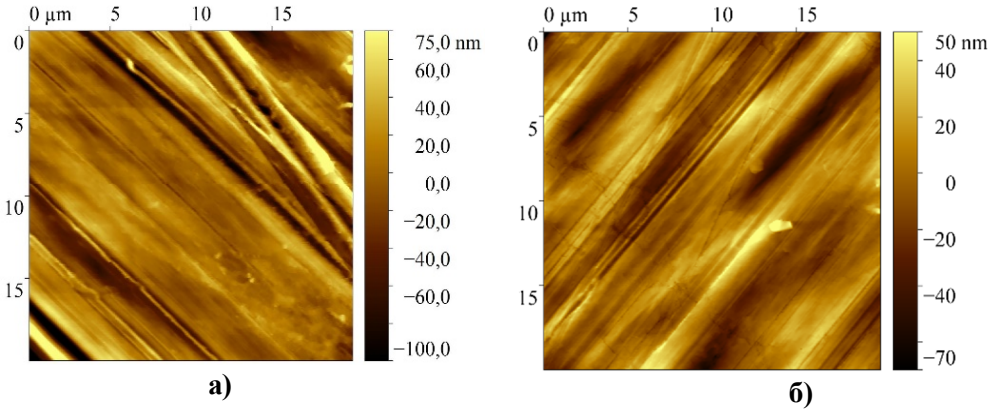


Рис. 2. Фотография образцов (слева направо): исходный образец, 2 минуты поляризации, 5 минут, 7 минут и 15 минут

Морфологические и локальные пьезоэлектрические свойства образцов до и после поляризации исследованы методами сканирующей зондовой микроскопии с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT SI, Зеленоград, Россия) с использованием кантилеверов с платиновым проводящим покрытием FMG01/Pt (Tipsnano, Таллин, Эстония). Экспериментальные данные обрабатываются с помощью программного обеспечения Gwiddion 2.63 (Czech Metrology Institute, Чехия). Структура поверхностного слоя исследована методом инфракрасного излучения в режиме неполного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-спектрофотометра Simex FT-103 (корпорация Simex, Новосибирск, Россия) в диапазоне от 4000 до 550 см$^{-1}$ с использованием насадки Simex ATR single reflection (корпорация Simex, Новосибирск, Россия) с алмазным рабочим элементом.

Пьезокоэффициент d_{33} измеряется методом Берлинкура на измерительном приборе YE2730A (Sinocera Piezotronics, КНР) при калиброванной нагрузке 0,25 Н и частоте 110 Гц в 12 точках.



а) **б)**

Рис. 3. Топография поверхности для исходной пленки а) и для образца, поляризованного в течение 10 минут б)

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSFN-2025-0004).

[1] Кочервинский, О. В. Градов, М. А. Градова, Palmarium Academic Publishing. (2021) 205.

[2] В.В. Кочервинский, М.: Успехи химии. 1994.

[3] V. Andrey, E. Koshevaya, M. Mstislav, K. Parfait, Biomaterials Science. 12 (2024).

[4] Б. А. Басов, К. Т. Макарова, К. М. Моисеев, А. С. Осипков, Пластические массы. 6 (2025) 13-15.

[5] B. A. Basov, K. T. Makarova, E. L. Buryanskaya, K. M. Moiseev, A. S. Osipkov, A. A. Maltsev, IEEE eXplore (2024).

[6] M. Piskarev, E. Skryleva, A. Gilman, B. Senatulin, A. Zinoviev, D. Syrtsova, V. Teplyakov, A. Kuznetsov, Coatings. 11 (2021) 1317.

[7] B.A. Basov, K.T. Makarova, K.M. Moiseev, A.S. Osipkov, IEEE eXplore. (2024).

ПЛАЗМОННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ТЕРАГЕРЦЕВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С МНОЖЕСТВЕННЫМИ КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ $In_xGa_{1-x}N/GaN$

PLASMON DETECTION OF TERAHERTZ RADIATION IN LED's HETEROSTRUCTURES WITH $In_xGa_{1-x}N/GaN$ MULTIPLE QUANTUM WELLS

Е.Р. Бурмистров[1,2,3], Л.П. Авакянц[1]

E.R. Burmistrov[1,2,3], L.P. Avakyants[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» 115409, Москва, Россия

[3]Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет 129337 Москва, Россия

e-mail: eugeni.conovaloff@yandex.ru, avakants@genphys.phys.msu.su

Plasmon detection of terahertz radiation is performed using LED's gallium nitride heterostructures with $In_xGa_{1-x}N/GaN$ multiple quantum wells. Grating gates with Ti/Au electrodes are used as a structure connecting the electric field of the plasmon with the field of incident terahertz radiation. Samples of heterostructures with gate periods of 1.6 and 1.0 μm are studied. Generation and detection of collective plasmon oscillations in a two-dimensional electronic system is carried out by terahertz time-domain spectroscopy.

В последние годы в качестве структуры, связывающей электрическое поле падающего терагерцевого излучения с электрическим полем двумерного (2Д)-плазмона, широко используются решетчатые затворы [1, 2]. Интерес исследователей к данным объектам обусловлен, прежде всего, возможностью решетчатых затворов, выращенных на поверхности гетероструктур, усиливать локальные плазмонные колебания, вызванные коллективной динамикой основных носителей заряда в двумерной электронной системе (2DES).

В работах [3, 4] анализируются спектры излучения светодиодных гетероструктур AlGaN/GaN с решетчатыми затворами. Обнаружено, что резонансные частоты 2Д-плазмонных мод лежат в диапазоне от 1 до 3 ТГц. Авторами экспериментально показано, что уменьшение периода от 1010 до 800 нм приводит к увеличению энергии

кванта детектируемого терагерцевого излучения с 9.9 до 16 мэВ. В связи с этим, варьирование периода затвора позволяет настраивать длину волны излучения, открывая новые перспективы для создания эффективных источников и приемников терагерцевого диапазона.

В настоящей работе объектами исследований являются светодиодные гетероструктуры с множественными квантовыми ямами (МКЯ) $In_xGa_{1-x}N/GaN$ в активной области, выращенные с использованием техники газофазной эпитаксии (MOVPE). Внешний вид и слоевая структура устройства представлены на рис. 1 *а*, *б*.

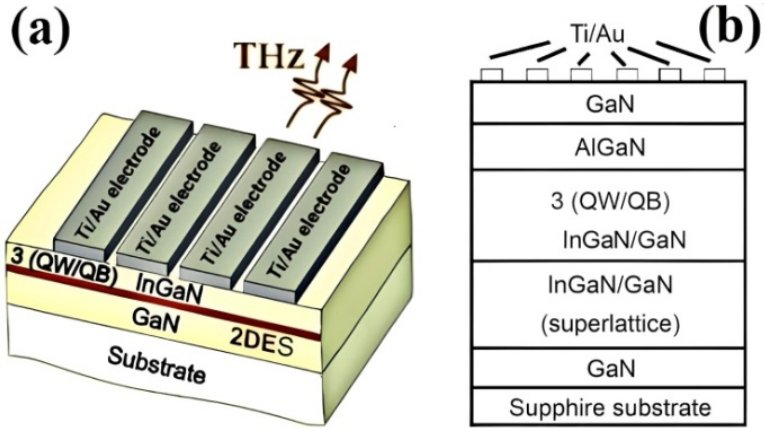


Рис.1. a) внешний вид и b) слоевая схема исследуемых гетероструктур

На подложке Al_2O_3 площадью 0.4 мм^2 и толщиной 430 мкм в кристаллографическом направлении [0001]Å первым наращивается затравочный низкотемпературный (LT – low temperature) слой LT-GaN толщиной 5 мкм, предназначенный для уменьшения рассогласования постоянных кристаллических решеток между слоями. Для улучшения структурного качества полупроводника и снижения плотности дислокаций в его слоях формируется буферная сглаживающая сверхрешётка InGaN/GaN (30 периодов квантовых ям/квантовых барьеров (КЯ/КБ) толщиной 2/2 нм). Активная область гетероструктур состоит из трех КЯ/КБ $In_xGa_{1-x}N/GaN$ толщиной 3/20 нм и 5/15 нм. Затем, следует слой AlGaN толщиной 20 нм и замыкающий слой GaN толщиной 110 нм. Методом электронно-лучевой литографии (EBL) на поверхности исследуемых гетероструктур площадью 2.5×2.5 мм^2 выращивается затвор, представляющий собой решетку из электродов на основе Ti/Au. Решетчатые затворы характеризуются шириной электродов (*A*) и расстоянием между ними (*B*). В настоящей работе исследуются гетероструктуры HS1, для которых *A*/*B* $=(0.90\pm0.03)/(0.70\pm0.05)$ мкм. Период затвора в гетероструктурах HS1 равен $P=1.60\pm0.11$ мкм. Отношение *A*/*P* является параметром заполнения решетчатого затвора *K*. В

случае исследованных гетероструктур его значение составляет $K = 0.56 \pm 0.09$ (56 %). Для $K = 0.56$ % можно считать, что возбуждается полностью «подзатворный» экранированный плазмон.

В настоящей работе наша группа использует стандартную методику THz-TDS. Генерация коллективных плазмонных колебаний в 2DES и детектирование временных форм терагерцевых импульсов во многом аналогичны методам, описанным в работе [5]. Измеряемая с помощью ячейки Голея мощность выходного терагерцевого излучения для исследуемых гетероструктур составляет 8мкВт.

На рис. 2 изображены временные профили электрического поля терагерцевых импульсов, полученные с использованием гетероструктур с МКЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$ при температуре 90 К.

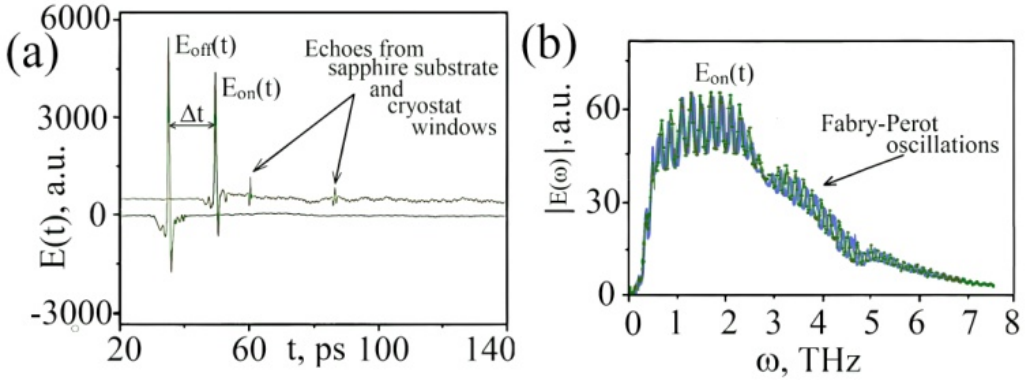


Рис. 2. a) временные профили терагерцевых импульсов, полученные с использованием гетероструктур с МКЯ $In_xGa_{1-x}N/GaN$. b) частотный спектр мощности Фурье-амплитуды

Полученные временные профили $E_{on,off}(t)$ представляют собой одноперiодное колебание электрического поля с положительными и отрицательными полуволнами. Наложение многократных отражений терагерцевого импульса от границ раздела КБ/КЯ проявилось в виде положительных полуволн. На рис. 2 (*a*) видно, что ширина каждого максимума существенно меньше расстояния между ними. Ширина главного максимума составляет приблизительно 7 пс, что эквивалентно $7 \cdot 10^3$ фс. Шаг управляемой оптической линии задержки в экспериментальной установке составляет 5 мкм (17 фс). Таким образом, временная форма $E_{on}(t)$ получена путем накопления выборки значений поля терагерцевого импульса, объем которой равен 412 точек.

Для получения информации о 2DES мы совершаем переход от временно́го представления временных форм терагерцевых импульсов к частотному, применяя преобразование Фурье

$$E(t) \to E(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (1)$$

где в частотной области сигнал $E(\omega)$ выражается через спектральную фазу $\phi(\omega)$ и Фурье-амплитуду $A(\omega)$

$$E(\omega) = A(\omega) e^{i\phi(\omega)}. \quad (2)$$

На рис. 2, *b*) представлен частотный спектр мощности терагерцевых импульсов, полученных с использованием преобразования Фурье. Видно, что в диапазоне от 1 до 5ТГц сигнал искажен наложениями осцилляций Фабри-Перо, что затрудняет наблюдение резонансов, связанных с коллективной колебательной динамикой 2DES в данной области. Резонансные частоты на рис. 2 *b*) локализованы в области от 1 до 5ТГц, что соответствует энергиям фотонов терагерцевых электромагнитных волн в диапазоне от 4 до 22 мэВ.

Поскольку условием возникновения коллективных плазмонных колебаний в 2DES является $\omega\tau > 1$, возбуждение 2Д-плазмонов предпочтительнее производить на более высоких частотах терагерцевого диапазона. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования полупроводниковых гетероструктур с решетчатыми затворами с целью оптимизации их работы в терагерцевом диапазоне частот.

Отметим, что решетчатые затворы обладают уникальными свойствами. Они открывают новые возможности не только для разработки современных фотонных устройств, но и в области оптики и нанофотоники. Следовательно, правильный выбор дизайна гетероструктур с решетчатыми затворами с целью повышения эффективности связи падающего терагерцевого излучения с коллективными плазмонными колебаниями в 2DES требует более детального изучения.

[1] V.V. Popov // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves 32, 1178 (2011).

[2] F. Schuster, D. Coquillat, H. Videlier, et al. // Optics Express 19, 7827 (2011).

[3] I. Kašalynas et al. // 2015 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), Hong Kong, China, 2015, pp. 1-1.

[4] V. Jakštas, I. Grigelionis, V. Janonis, et al. // Appl. Phys. Lett. 15, 110 (2017).

[5] Е.Р. Бурмистров, Л.П. Авакянц // ЖЭТФ 163, 5, (2023).

МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРУППОВЫХ И ОДИНОЧНЫХ ОДНОМЕРНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР
MICROMAGNETIC MODELING OF GROUP AND SINGLE ONE-DIMENSIONAL FERROMAGNETIC NANOSTRUCTURES

Е.А. Грушевский[1], Н.Г. Савинский[1], О.С. Трушин[1]
E. A. Grushevsky[1], N. G. Savinski[1], O. S. Trushin[1]

[1]ЦНИТ-Ярославль, ОФТИ им. К.А. Валиева, НИЦ Курчатовский институт, ул. Университетская, д. 21, г. Ярославль, 150067, yaregor@mail.ru

Magnetic domains and magnetization changes in ferromagnetic cylinders are classic topics in nanomagnetism. The geometry of these cylinders can produce unique effects. The high aspect ratio of these cylinders creates an anisotropic magnetic shape, which contributes to the formation of longitudinal domains. On the other hand, circular symmetry enables us to utilize less common regions where the magnetic moments are not parallel to each other but move along a circle. All these features become even more pronounced in nanoscale wires.

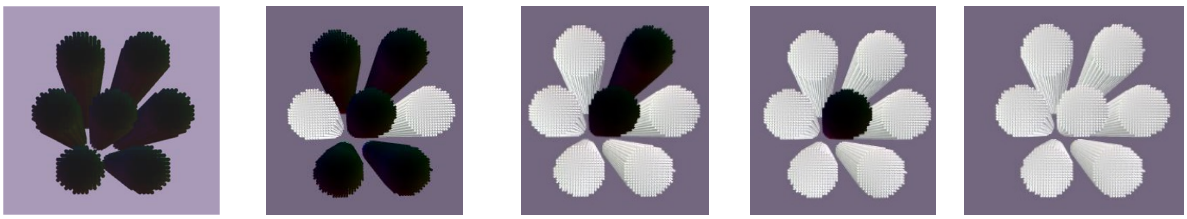
Наличие одноосной анизотропии и большой площади поверхностности определяет уникальные свойства 1D наноструктур, у которых соотношение диаметра и длины обычно 1 к 10 и выше. 1D наноструктуры обладают нетривиальными свойствами, такими как специфичные механизмы перемагничивания, одноосная анизотропия формы, а также возможность упорядочения в матрице в совокупности с комплексным магнитостатическим взаимодействием в массиве [1, 2]. Управлять свойствами магнитных наноструктур можно путем изменения их состава и геометрии. Помимо изучения индивидуальных нанообъектов важно исследовать особенности их группового поведения в ансамблях или массивах.

Цилиндрические магнитные нанопроволоки рассматриваются как строительные блоки для 3D приложений наноматериалов. Моделирование в данной работе проводилось с помощью программы с открытым исходным кодом MuMax3 [3]. MuMax3 моделирует динамику намагничивания в нано- и микромасштабных ферромагнитных структурах. Намагниченность во всех точках модели определяется статически и динамически во времени на основе уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта [4]. Программа вычисляет конечно-разностные решения на графических процессорах с поддержкой CUDA.

Массив нанопроволок кобальта в количестве 7 шт состоит из идентичных цилиндров диаметром (D = 85 нм) и длиной (L = 1 мкм). Нанопроволоки расположены в виде двумерной гексагональной упорядоченности с равным расстоянием между центрами нанопроволок (r = 110 нм). Каждая нанопроволока имеет одинаковую константу обменной жесткости ($A = 3\times10^{-11}$ Дж $м^{-1}$), намагниченность насыщения ($Ms = 1,4 *10^{6}$ А $м^{-1}$) и коэффициент демпфирования ($\alpha = 0,02$), u направление легкой оси намагничивания (0,0,1), коэффициент анизотропии $K_1 = 5,2*10^{4}$Дж/$м^{3}$. Длина обмена определяется как

$$l_{ex} = \sqrt{2A/\mu_0 M_s^2} \quad (1)$$

где μ_0 – магнитная постоянная $\mu_0 \approx 1,2566370614*10^{-6}$ Н/$А^2$, A – константа обменной жесткости, а M_S – намагниченность насыщения. Система дискретизирована на ячейки размером 5×5×5 нм, ширина которых меньше длины обмена для кобальта (4,9 нм). Тепловые эффекты не учитывались.



A **B** **C** **D** **E**

Рис. 1. Трехмерная визуализация распределение намагниченности в состоянии остаточной активности после наложения поля насыщения вдоль оси нанопроволок. Диаметры нанопроволок составляют 85 нм. Цвет указывает направление векторов намагниченности: белые вектора сонаправлены с осью z и направлены на наблюдателя, черные направлены противоположно

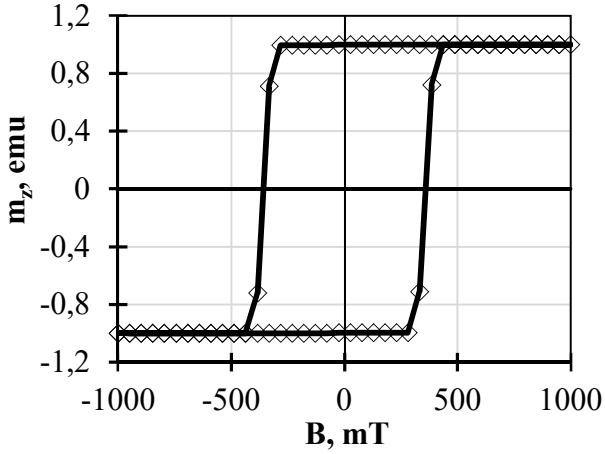


Рис. 2. Петля гистерезиса полученная для массива из 7 нанонитей кобальта

На рис. 2 представлена петля магнитного гистерезиса полученная для массива из 7 нанонитей кобальта с диаметрами 85 нм и расстояниями между центрами 110 нм.

Коэрцитивная сила полученная с помощью моделирования равняется 365 мТ и квадратность петли близка к 1. Влияние диполь-дипольных взаимодействий на процессы переключения заключается в том, что при уменьшении напряженности магнитного поля после достижения насыщения массива, нанопроволоки под действием создаваемого ими магнитостатического поля будут переключаться в критических полях, больших чем их внутренне поле переключения. При увеличении H в направлении, противоположном изначальному, магнитостатическая энергия напротив, пытается стабилизировать образовавшийся антиферромагнитный порядок намагниченности, увеличивая критические поля ещё не переключившихся вслед за полем нанопроволок. Такое поведение изменяет форму петли гистерезиса, даже если каждый элемент массива в отсутствие диполь-дипольных взаимодействий обладает квадратной петлёй.

На магнитные свойства ферромагнитной наноструктуры могут оказывать влияние полей рассеяния, создаваемые магнитными полюсами близко расположенных соседей в массиве. Характер магнитостатических полей в массиве зависит от пространственного распределения магнитных полюсов, а значит от геометрических и магнитных свойств отдельных объектов, его составляющих. Исследование и понимание магнитостатических взаимодействий в массивах является одной из основных задач при изучении магнитных свойств массивов 1D ферромагнитных наноструктур. Для понимания процессов необходимо моделирование перемагничивания как индивидуальных нанообъектов так и группового поведения как в ансамблях так и в массивах.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

[1] Fernandez-Pacheco A., Streubel R., Fruchart O., Hertel R., Fischer P., Cowburn R. P. Three-dimensional nanomagnetism // Nature Communications. – 2017. – V. 8.

[2] Proenca M. P., Rial J., Araujo J. P., Sousa C. T. Magnetic reversal modes in cylindrical nanostructures: from disks to wires // Scientific Reports. – 2021. – V. 11, № 1.

[3] Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., Van Waeyenberge B. The design and verification of MuMax3 // AIP Advances. – 2014. – V.4, 107133.

[4] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел // Ландау Л. Д. Собрание трудов в 2 т. Под ред. Е. М. Лифшица. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128; Hubert, Alex; Rudolf Schäfer. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures (англ.). – Springer, 1998. P. 557

РАЗРАБОТКА НЕЙТРАЛИЗАТОРА НА БАЗЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ
DEVELOPMENT OF A HIGH-FREQUENCY DISCHARGE NEUTRALIZER FOR ION SOURCES

В.К. Абгарян[1], Д.С. Демченко[1], А.В. Мельников[1], А.И. Могулкин[1], С.А. Хартов[2]
V.K. Abgaryan[1], D.S. Demcheko[1], A.V. Melnikov[1], A.I. Mogulkin[1], S.A. Khartov[2]

[1]НИИ Прикладной механики и электродинамики МАИ, 125080, Ленинградское ш., д.5, а/я 43, г. Москва, Россия, e-mail: revengard@yandex.ru

[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», 125993, Волоколамское шоссе, д. 4,

г. Москва, Россия

A high–frequency neutralizer (HFN) is a device necessary to compensate the charge of an accelerated ion beam of high-frequency ion sources and ion thrusters. The neutralizer can operate in two modes which can be distinguished by the connection between the anode and the collector. If the current absorbed by the collector depends on the voltage applied to the anode the so-called as an arc mode. If this is not the case, the operating mode is called as the diffusion mode. To model the work processes in the HFN, the physicomathematical model of inductive HF discharge presented in [2] was finalized.

Высокочастотный нейтрализатор (ВЧН) – устройство необходимое для компенсации положительного заряда ускоренного пучка ионов высокочастотных ионных источников (ВЧИИ) и ионных двигателей (ВЧИД). Схема плазменного ВЧ нейтрализатора приведена на рис. 1. Разрядная камера (РК) выполнена из керамики, как и сопловая пластина, которая закрывает камеру, поддерживая в ней необходимое давление рабочего тела. Для эмиссии электронов в этой пластине предусмотрена выходная апертура. При подаче переменного высокочастотного тока в медный индуктор в полости РК, вокруг которой он намотан, индуцируется переменное магнитное поле высокой частоты. Магнитное поле генерирует вихревое электрическое поле, ускоряющее электроны. Для запуска работы нейтрализатора необходима генерация первичных электронов. Соударение ускоренных электронов с атомами рабочего тела приводит

к ионизации атомов, созданию и поддерживанию плазменного образования внутри РК. В камере вдоль её стенок расположен коллектор ионов, необходимый для поддержания квазинейтральности плазмы в устройстве. Коллектор имеет форму тонкостенной обечайки с разрезом, параллельным оси нейтрализатора, что позволяет избежать протекания в нем вихревых токов. В качестве материала для коллекторов могут использоваться как металлы, так и углеродосодержащие материалы. Выбор материала влияет на потери вкладываемой в разряд мощности, расходуемой на вихревые токи. Ресурс нейтрализаторов определяется ионным распылением поверхностей, контактирующих с плазменным разрядом. В случае использования в качестве рабочего газа химически активных газов ресурс нейтрализаторов уменьшается ввиду дополнительной коррозии коллектора. Рабочее тело подается через газораспределитель, расположенный в левой части РК (рис. 1).

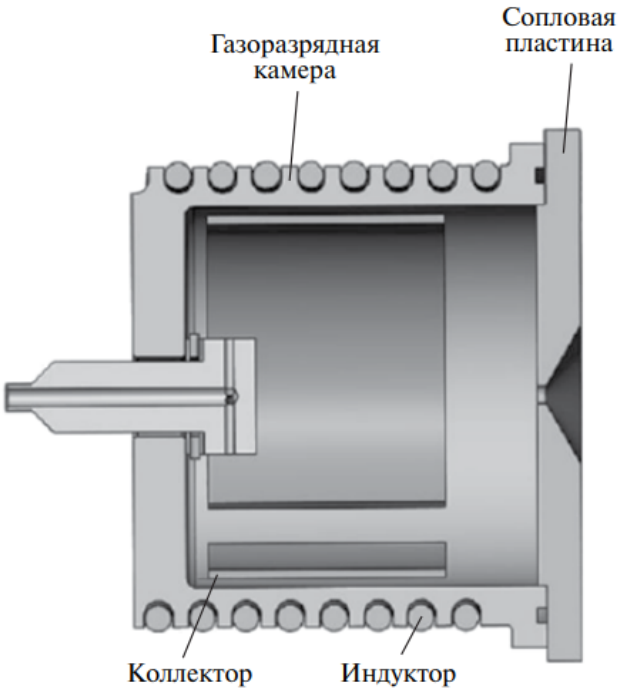


Рис.1. Конструктивная схема ВЧН [1]

Для стабильной работы ВЧИИ в технологических установках нанесения покрытий или какой-либо обработки поверхности изделий необходимо, чтобы была обеспечена полная нейтрализация объёмного заряда ионного пучка. Ввиду того, что высокочастотные источники ионов среднего типоразмера (с диаметром пучка до 200 мм) должны работать с величиной извлекаемого ионного тока до 1.2 А, ток эмиссии электронов из ВЧ нейтрализатора должен быть не менее данной величины. С целью оценки параметров ожидаемых характеристик разрабатываемого ВЧ нейтрализатора был проведён ряд физико-математических расчётов.

Для моделирования рабочих процессов в ВЧН была произведена доработка представленной в [2] физико-математической модели индуктивного ВЧ разряда. Необходимо было учесть, что для извлечения электронов из объёма плазмы потребуется возникновение избытка электронов в объёме разрядной камеры. Это обеспечивается за счёт наличия внутри РК коллектора ионов, находящегося под отрицательным потенциалом относительно «земли». Это смещение потенциала на коллекторе ионов приводит к возникновению двойного электрического слоя (слоя объёмного заряда), толщина которого будет определять собирающую площадь поверхности, с которой происходит выпадение электронного и ионного тока на коллектор.

Для расчёта использовалась осесимметричная двумерная постановка задачи, которая решалась в программном пакете COMSOL Multiphysics. Процесс моделирования можно при этом условно разделить на следующие этапы:

1. Построение упрощённой геометрии основных элементов высокочастотного нейтрализатора (ВЧН) (разрядной камеры, индуктора, коллектора, газораспределителя).

2. Внесение с учётом принятых допущений расчётных соотношений, описывающих рассматриваемые процессы в плазме (включая начальные и граничные условия).

3. Построение расчётной адаптивной сетки конечных элементов.

4. Проведение расчётов и формулирование выводов по результатам моделирования.

Начальными условиями, необходимыми для расчёта, являлись: частота $f_{ВЧ}$ и сила тока $I_{инд}$ в индукторе, температура поверхности внутренней стенки РК и коллектора T_w и массовый расход РТ $\dot{m}$.

Расчёты проводились для режима работы ВЧН с частотой тока на индукторе 13,56 МГц, массовым расходом ксенона 0,22 мг/с и вкладываемой в ВЧ разряд мощности 40 Вт.

[1] Кожевников В.В., Смирнов П.Е., Хартов С.А. Исследование катода-нейтрализатора с геликонным разрядом. Известия Ран. Энергетика 2019, №3, с 131-139.

[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/868/1/01 2010.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ, ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВЕ МЕТАЛЛА В ИМПУЛЬСНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ, С ПОВЕРХНОСТЯМИ ПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF PLASMA PRODUCED BY THE ELECTRIC EXPLOSION OF METAL IN A PULSED MAGNETIC FIELD WITH THE SURFACES OF CONDUCTORS AND DIELECTRICS

М.В. Дубков, М.А. Буробин, А.Н. Власов, В.В. Иванов, А.В. Николаев, Д.В. Левик

M.V. Dubkov, M.A. Burobin, A.N. Vlasov, V.V. Ivanov, A.V. Nikolaev, D.V. Levik

ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина», Гагарина 59/1, Рязань, Россия, dubkov.m.v@rsreu.ru

The interaction with the surfaces of conductors and dielectrics of dense plasma produced by an electric explosion of metal in a pulsed magnetic field is investigated. It was found that as the distance from the epicenter of the electric explosion increases, the density of the deposited substance on the surface of the studied substrates decreases rapidly, and the nature of the deposition has minor differences for conductors and dielectrics. It is shown that the studied materials are suitable for manufacturing an explosive chamber of a pulsed plasmatron.

В импульсном плазмотроне [1] на основе электрического взрыва металла в импульсном магнитном поле боковая стенка полуоткрытой цилиндрической камеры выполнена из диэлектрического материала, а дно камеры – из проводящего материала, при этом на поверхности стенок камеры воздействует плотная плазма в сочетании с парами металла. Процессы, происходящие при электрическом взрыве металлических проводников, включают, как правило, фазовые переходы металл – жидкость – пары металла в начальной стадии, формирование металлической плазмы при дальнейшем нагреве, образование мелких частиц и т.д. Кроме того, в рассматриваемом плазмотроне в плотной плазме продуктов электровзрыва формируется индукционный разряд за счёт вихревого электрического поля, возникающего на фронтах импульса магнитного поля, создаваемого электрически взрываемыми проводниками.

Изучению влияния магнитного поля на структуру покрытий, наносимых методом электрического взрыва проводников, посвящена работа [2], в которой проанализирован характер влияния импульсного магнитного поля на дисперсный состав частиц парогазового конденсата и морфологические особенности образованного ими медного

покрытия на никелевой основе. В настоящей работе проводятся исследования воздействия плазмы, получаемой при электровзрыве металла в импульсном магнитном поле, на поверхности проводников и диэлектриков, расположенных на различных расстояниях от эпицентра электрического взрыва металла.

Условия изучения экспериментальных образцов и методика исследования

Эксперименты по электровзрыву металла проводились на экспериментальной установке «ИНГИР-Мега-15» [3]. Ее схема приведена на рис. 1.

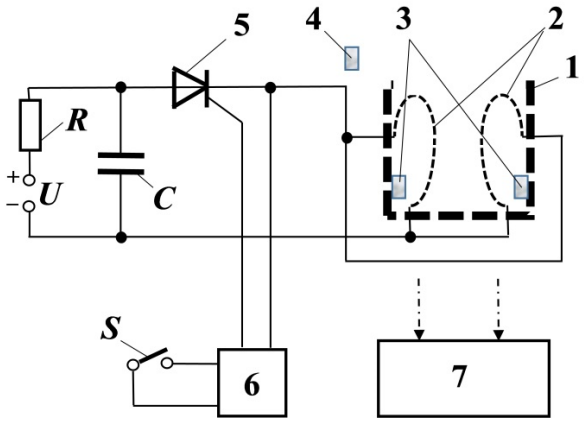


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: C – конденсаторная батарея (1 Ф), U = 400 В, R – балластное сопротивление 20 Ом, S – кнопка запуска генератора одиночного импульса, 1 – цилиндрическая полуоткрытая взрывная камера, 2 – электрически взрываемый металлический проводник (16 медных проволок диаметром 0,9 мм), 3 – исследуемые подложки в ближней зоне электровзрыва металла, 4 – исследуемые подложки в дальней зоне электровзрыва металла, 5 – тиристорная батарея, 6 –драйверы тиристоров, 7 – диагностическая аппаратура

Установка имеет источник питания с емкостным накопителем *C*, который использовался для подачи напряжения на электрически взрываемые медные проволоки 2. Эти проволоки равномерно установлены на боковой стенке взрывной камеры 1 так (рис. 2), что при протекании через них тока создавалась суперпозиция тороидального и полоидального магнитных полей с индукцией порядка 1 Тл.

Для исследования взаимодействия плазмы с поверхностями в ближней зоне электровзрыва металла на цилиндрической поверхности камеры, имеющей диаметр около 90 мм (рис. 2), устанавливались подложки 3 из различных материалов: меди, никеля, текстолита и слюды с размерами порядка 15х15 мм. Кроме того такие же подложки устанавливались на расстоянии 30 мм от открытого торца камеры для исследования взаимодействия плазмы с поверхностями в дальней зоне электровзрыва металла. Напыление продуктов электровзрыва металла проводилось в воздушной атмосфере. Процессы электровзрыва металла фиксировались диагностической аппаратурой 7 (рис. 1), включающей PC-осциллограф и быстродействующую

видеокамеру. Исследование получаемых напылений на поверхности подложек осуществлялось с помощью микроскопа.



Рис. 2. Фото взрывной камеры: 1 – цилиндрическая стенка, 2 – электрически взрываемые проводники, 3 – исследуемая подложка в ближней зоне электровзрыва металла

Результаты и их обсуждение

Процесс запускали с помощью кнопки *S* (рис. 1). Одна из типичных временных характеристик показывающая импульс тока через взрываемый проводник и представлена осциллограммами, показанными на рис. 3. Осциллограмма (1) позволяет оценить пиковый ток, он составил около 300 кА, а осциллограмма (2) показала, что момент электровзрыва произошёл примерно через 100 мкс после начала процесса.

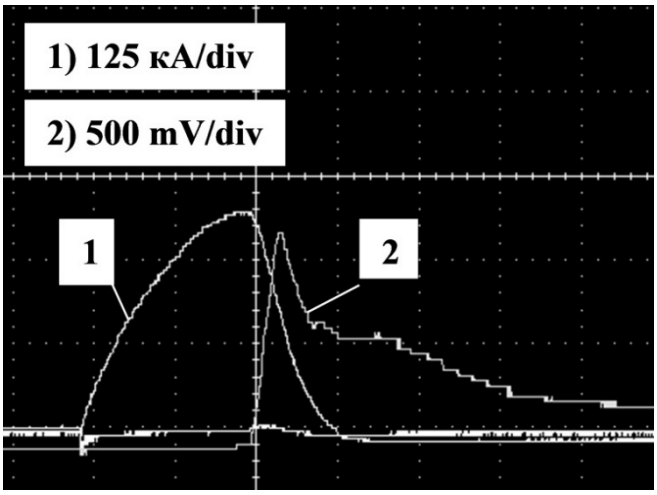


Рис. 3. Осциллограммы импульса тока через взрываемый проводник (1) и импульса светового излучения (2). Масштаб по горизонтали 50 мкс/дел

Следует отметить, что световой сигнал (2) имеет максимальное значение при наибольшей крутизне спада разрядного тока (1), что свидетельствует в пользу формирования индукционного разряда в плазме за счёт вихревых электрических полей, возникающих при быстром спаде магнитного поля.

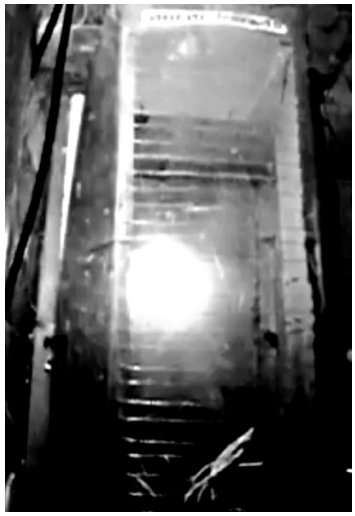
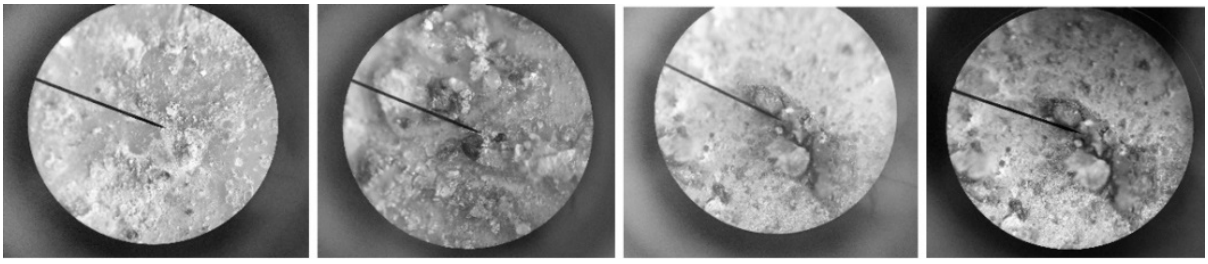


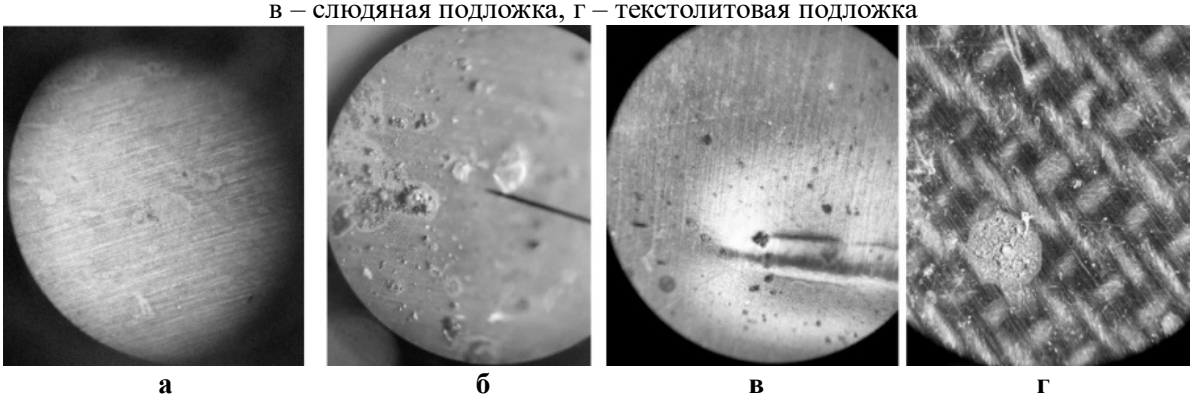
Рис. 4. Кадр видеосъёмки процесса электровзрыва металла в полуоткрытой цилиндрической камере

Процесс электровзрыва металлических проводников сопровождался ударной волной с интенсивностью звука порядка 120 дб. После электровзрыва образовывался плазменный сгусток, который отрывался от взрывной камеры и принимал форму шара (рис. 4) со временем жизни до 100 мс. Поверхности подложек после воздействия плазмы в ближней зоне показаны на рис. 5, а в дальней зоне – на рис. 6.



а **б** **в** **г**

Рис. 5. Изображение типичных участков поверхности образцов подложек, полученных в ближней зоне электровзрыва металла: а – никелевая подложка, б – медная подложка, в – слюдяная подложка, г – текстолитовая подложка



а **б** **в** **г**

Рис. 6. Изображение типичных участков поверхности образцов подложек, полученных в дальней зоне электровзрыва металла: а – никелевая подложка, б -медная подложка, в – слюдяная подложка, г – текстолитовая подложка

Как видно из рис. 5 и 6 при увеличении расстояния от эпицентра электровзрыва плотность осаждённого вещества продуктов электровзрыва на поверхности исследуемых подложек быстро падает. При этом характер напыления на поверхности подложек имеет незначительные отличия как для проводников, так и для диэлектриков. Как известно [4], эффекты, получаемые при электровзрыве, позволяют использовать его для нанесения тонких пленок и покрытий, но для нашего случая это не выглядит перспективным. Тем не менее, проведенные опыты показали, что исследованные материалы вполне пригодны для изготовления взрывной камеры импульсного плазмотрона.

Использованная в данной работе электрофизическая установка ИНГИР-Мега-15 была создана при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ, государственный контракт № 14.518.11.7002 от 19 июля 2012 г.

[1] А.Н. Власов, М.В. Дубков, Ю.В. Черкасова, А.В. Николаев, Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 78 (2021) 151-161.

[2] Г.П. Гололобов, А.Н. Власов, М.В. Дубков, М.А. Буробин, Д.В. Суворов, Е.В. Сливкин, А.С. Арефьев, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 6 (2018) 29-32.

[3] А.Н. Власов, М.А. Буробин, Ю.В. Черкасова, Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 60 (2017) 154-162.

[4] Ю.А. Котов, Н.А. Яворский, Физика и химия обработки материалов. 4 (1978) 24-28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ
RESEARCH OF OXIDE COATINGS FORMED USING ION-PLASMA TREATMENT

А.И. Камардин, А.А.Симонов, И.Ю. Кочемасов, К.Е. Васильковский
A.I.Kamardin, A.A.Simonov, I.U.Koshemasov, K.E.Vasilkovskiy

Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством, 100125, ул. Дурмон Йули, 33, Ташкент, Республика Узбекистан, e-mail kadmon@bk.ru

The parameters of two-layer coatings Zr-ZrO_2, Ta-Ta_2O_5, Cr-CrO_2 formed in the process of ion-stimulated magnetron deposition and anodic oxidation were investigated. It was shown that the adhesive strength and other parameters of coatings on glass-like materials depend on the preliminary and simultaneous action of ions during reactive deposition of coatings and oxidation.

Для формирования вакуумных функциональных покрытий, в частности металло-оксидных покрытий широко используются методы магнетронного распыления материалов и ионно-плазменные обработки [1], например, при получении защитно-декоративных покрытий [2]. Параметры покрытий определяются целым рядом физико-технологических факторов, в частности представляет интерес исследование влияния ионной обработки на различных стадиях формирования металлических и оксидных покрытий на их значимые параметры.

Для формирования металлических и оксидных покрытий использовалась вакуумная рабочая камера (рис. 1), обеспечивающая стартовую степень вакуума порядка 10^{-3} Па. В камере установлен изолированный многогранный стальной контейнер с возможностью непрерывного вращения или движения в заданном угловом секторе. На контейнер подаётся отрицательный потенциал от 10 В до 2,0 кВ. На фланцах камеры закрепляются сменные источники ионов с холодным катодом (ток разряда до 100 мА при напряжении на аноде до 5 кВ) и устройства магнетронного распыления (диаметр катода 76 или 100 мм, ток разряда до 2,5 А при напряжении до -700 В). В камеру введены 2 линии подачи рабочих газов и натекатели. Взаимное расположение устройств позволяет поводить предварительную групповую ионную (ионно-плазменную) обработку образцов, нанесение покрытий, реактивное распыление, в том числе с одновременной ионной обработкой, а также последующую ионную обработку. В качестве

обрабатываемых подложек использовались полированные кремниевые пластины КДБ-10 и ситалловые пластины СТ-50-1.

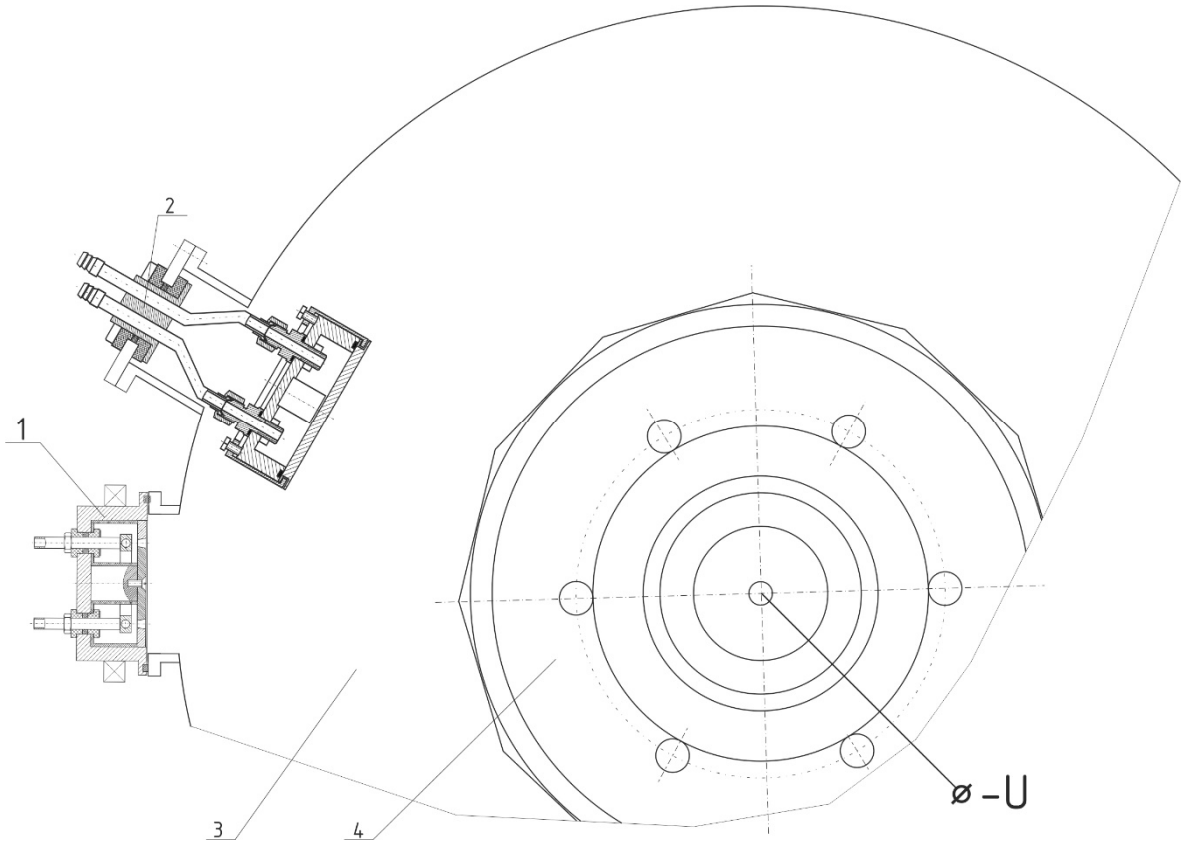


Рис.1. Взаимное расположение устройств в вакуумной рабочей камере:
1 – источник ионов с холодным катодом, 2 – устройство магнетронного распыления,
3 – вакуумная рабочая камера, 4 – вращающийся контейнер под потенциалом

Как показали исследования, при распылении аргоном катодов из Zr, Ta и Cr (ток разряда 2,0-2,5 А, давление аргона $2 \cdot 10^{-1}$ Па) скорость осаждения металлических покрытий составляет 1-2 нм/с. При подаче реактивного газа (O_2) на уровне $(2\text{-}4) \cdot 10^{-2}$ Па скорость осаждения оксидных покрытий снижается до 0,5 нм/с и ниже. Оптимальные значения натекания кислорода зависят от величины тока разряда устройства распыления. С ростом тока разряда подача кислорода может быть увеличена. При заметном росте давления кислорода скорость осаждения оксидных покрытий резко уменьшается из-за возникновения оксидной пленки на катоде-мишени.

Возникающий цветовой оттенок оксидных покрытий за счёт гасящей интерференции определяется толщиной и показателем преломления оксидного слоя. Цветовая гамма покрытий начинается со светло-бежевых оттенков и заканчивается желто-зеленым слоем, проходя различные цвета. Показатель преломления для оксида циркония составляет 2,15-2,25 в зависимости от длины волны в диапазоне 400-800 нм.

На рис. 2 представлены спектры отражения покрытия оксида циркония на алюминии под разными углами наблюдения.

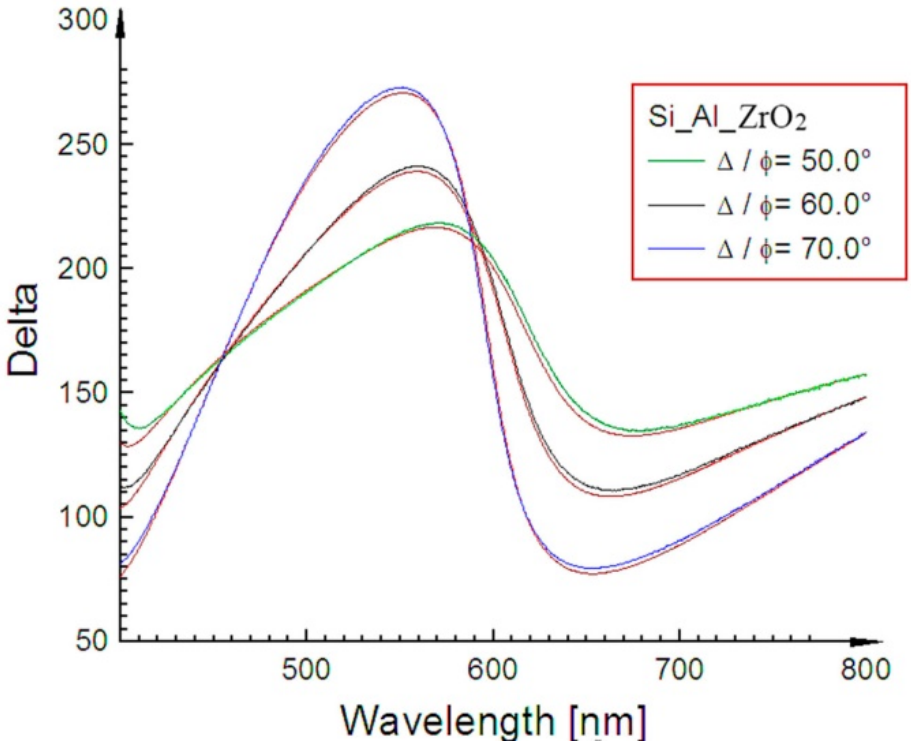


Рис.2. Спектры отражения ZrO_2 под различными углами наблюдения

Среди вариантов сочетания ионной обработки и нанесения покрытий наибольший интерес представляет предварительная ионная обработка поверхности подложек с одновременным нанесением покрытий на начальной стадии этого процесса. Затем ионная обработка прекращается, но осаждение покрытий продолжается. Подача потенциала свыше 50-60 В на контейнер обеспечивает дополнительную ионную обработку подложек. Наихудшем вариантом обработки является нанесение оксидных покрытий с последующей ионной обработкой поверхности.

Как показали исследования, пористость формируемых оксидных покрытий зависит от предварительной подготовки поверхности материала, его шероховатости и толщины оксидного покрытия. Для полированных поверхностей, предварительно очищенных химически (в кипящей перекисно-аммиачной смеси) и с использованием гидромеханической обработки поверхности пористость оксидных покрытий толщиной более 0,4 мкм не превышает 50-200 пор/см^2 (измерения по количеству пузырьков на поверхности в дистиллированной воде и напряжении 10-30 В между металлическим подслоем и внешним электродом).

Исследования показали высокую устойчивость оксидных покрытий тантала и циркония толщиной 0,3-0,6 мкм к растворителям, кислотам и щелочам. Так если слой

циркония и тантала легко разрушается (растворяется) в 2-3 % растворе плавиковой кислоты или смеси азотной и плавиковой кислот, то слой оксида остается устойчивым к этому воздействию. Кислотостойкость в целом увеличивается в сотни раз и более. Разрушение происходит только в области пор в покрытии. Это позволяет при необходимости увеличить коррозионную стойкость изделий из сталей и сплавов за счет вакуумного нанесения таких слоев.

Определённый интерес представляют механические свойства исследуемых покрытий, которые определяются комплексом предварительной химической обработки поверхности материалов, вакуумной ионно-плазменной обработкой и параметрами формируемого покрытия. Механическая стойкость покрытий (адгезионная прочность) оценивалась методом нормального отрыва приклеенных стальных стержней с площадью контакта 1 мм^2 (клей ВИАМ). В случае удовлетворительной очистки поверхности материалов (кремний, ситалл, искусственные камни), то есть при угле смачивания менее 2-3 градусов и плазменной обработке поверхности покрытия имеют адгезионную прочность 80-100 МПа (порядка 1000 кгс/см^2), причем отрыв происходит в основном по клеевому материалу.

Испытания на царапание твердым индентором (алмазная игла с радиусом скругления около 30 мкм) покрытий толщиной около 0,6 мкм также показывают значения адгезионной прочности свыше 100 МПа. При абразивном износе покрытий наблюдается постепенное изменение цвета покрытия и отслоение покрытия в отдельных зонах с пониженной адгезией (не более 1-5 % от общей площади).

В целом такие покрытия на твердых полированных материалах, в частности стеклоподобных подложках, представляют интерес для ряда практических применений, в частности в качестве защитно-декоративных покрытий и химически устойчивых слоев.

[1] Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М: Техносфера, 2007. 176.

[2] Камардин А.И. Способ получения защитно-декоративного покрытия на диэлектрических подложках. Патент РФ № 2825537, зарегистрирован 27.08.2024 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОНКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКИ, СУЩЕСТВУЮЩЕЙ НА ЧАСТИ ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА, НА ПЕРЕХОД ТЛЕЮЩЕГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

MODELING OF INFLUENCE OF THIN INSULATING FILM, EXISTING AT A FRACTION OF THE CATHODE SURFACE, ON GLOW GAS DISCHARGE TRANSITION TO ARC DISCHARGE

Г.Г. Бондаренко[1], В.И. Кристя[2], М.Р. Фишер[2]

G.G. Bondarenko[1], V.I. Kristya[2], M.R. Fisher[2]

[1]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», ул. Мясницкая, 20, Москва, Россия

[2]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 a thin insulating film on a fraction of the cathode surface. An influence of this fraction value on time of glow discharge burning to its transition into the arc discharge due to cathode heating is investigated. It is shown that the transition time has a minimum at a certain value of this fraction.

В приборах дугового разряда, таких как осветительные лампы, после их включения сначала зажигается тлеющий разряд, в котором эмиссия с катода электронов, необходимых для поддержания разряда, происходит вследствие его бомбардировки ионами, образующимися в разрядном объеме [1]. Через некоторое время температура катода в результате нагрева потоком тепла, поступающего из разряда, достигает значений, при которых возможна термическая электронная эмиссия, и разряд переходит в дуговой [2]. Срок службы таких приборов определяется процессом распыления катода ионами до перехода разряда в дуговой, так как в непрерывном режиме их работы он существенно больше, чем в режиме периодических включений – выключений [3]. Поэтому одно из направлений их усовершенствования состоит в уменьшении промежутка времени до возникновения дугового разряда, что достигается включением в состав материала электродов приборов дугового разряда оксидов металлов, таких как BaO, MgO, Al_2O_3, являющихся диэлектриками.

Эмиссионные свойства металлических катодов с тонкими поверхностными диэлектрическими пленками изучались в [4, 5] в предположении их наличия на всей рабочей поверхности катода при его температуре, близкой к комнатной, когда вклад термополевого механизма электронной эмиссии мал. Но как показано в работах [6, 7], разряд может достаточно быстро переходить в дуговой или при отсутствии диэлектрической пленки на части поверхности катода или после образования в пленке большого количества проводящих каналов в результате ее пробоя. Моделирование же характеристик тлеющего разряда в случае катода с не сплошной диэлектрической пленкой и исследование их зависимости от ее параметров до настоящего времени не проводилось.

В данной работе сформулирована модель тлеющего газового разряда при наличии на некоторой доле рабочей поверхности катода диэлектрической пленки и рассчитана зависимость времени горения тлеющего разряда до его перехода в дуговой разряд от ее величины.

Пусть на части поверхности плоского металлического катода газоразрядного прибора находится тонкая диэлектрическая пленка, толщина которой равна $H_{\mathrm{fl}} = H_{\mathrm{f}}$, а на остальной части его поверхности пленка отсутствует, т.е. $H_{\mathrm{f0}} = 0$. Будем считать, что на участках поверхности катода, характерные размеры которых равны L_k, толщина пленки равна $H_{\mathrm{f}k}$, где $k = 0,1$, а суммарные доли поверхности катода с пленкой и без пленки равны ω_1 и $\omega_0 = 1 - \omega_1$. В работах [8, 9] показано, что при наличии на катоде неоднородностей его рельефа или толщины поверхностной диэлектрической пленки нарушение однородности распределения электрического поля у катода происходит лишь вблизи таких неоднородностей. Поэтому при $H_{\mathrm{f}} \ll L_k$ это имеет место только у границ участков с пленкой. При условии же, что L_k существенно меньше длины λ_{c} перезарядки бомбардирующих катод ионов на атомах рабочего газа, т.е. при $H_{\mathrm{f}k} << L_k << \lambda_{\mathrm{c}}$, распределение всех величин в катодном слое разряда вдоль поверхности катода можно считать однородным и использовать его одномерную модель [10, 11].

В разряде катод бомбардируется ионами, плотность тока которых равна j_{i}, и с него происходит эмиссия электронов с плотностью тока $f_{\mathrm{es}}\gamma_{\mathrm{i}}j_{\mathrm{i}}$ [1], где γ_{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_f положительного заряда, создающего в пленке электрическое поле с напряженностью E_f. Когда она достигает величины порядка 10^8 В·м$^{-1}$, начинается туннелирование электронов через потенциальный барьер на границе металл–диэлектрик. При этом плотность тока термополевой электронной эмиссии j_f из подложки катода в пленку на данном участке катода и эмиссионная эффективность δ_f пленки толщиной H_f, равная отношению плотностей электронного тока вне и внутри пленки, определяются выражениями, приведенными в [12], а плотность эмиссионного тока с поверхности пленки равна $j_\mathrm{e1} = \delta_\mathrm{f} j_\mathrm{f}$. В результате возрастает эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии данного участка катода, который равен $\gamma_\mathrm{eff1} = \left(\gamma_\mathrm{ie} + \delta_\mathrm{fe}\right)/\left(1 - \delta_\mathrm{fe}\right)$, где $\delta_\mathrm{fe} = f_\mathrm{es}\delta_\mathrm{f}$, $\gamma_\mathrm{ie} = f_\mathrm{es}\gamma_\mathrm{i}$ [4].

Напряженность электрического поля E_f в пленке в установившемся режиме разряда может быть найдена из условия равенства плотности разрядного тока у его поверхности и плотности тока термополевой электронной эмиссии из металлической подложки катода в пленку, т.е. $\left(1 + \gamma_\mathrm{eff1}\right) j_\mathrm{i} = j_\mathrm{f}$, где j_i – плотность ионного тока у поверхности катода [5].

Возле участков же поверхности катода без диэлектрической пленки напряженность электрического поля равна напряженности поля E_c у поверхности катода в разряде, т.е. она на несколько порядков меньше напряженности поля в пленке. Поэтому с таких участков, кроме ионно-электронной эмиссии, может происходить только термическая электронная эмиссия, плотность тока которой j_0 увеличивается с возрастанием температуры катода [12], и так как все электроны, эмиттируемые с таких участков катода, покидают его поверхность, можно считать, что $j_{e0} = j_0$ и $\gamma_{eff0} = f_{es}\gamma_i + f_{es}j_0/j_i$. Усредненные по поверхности катода эффективный коэффициент его ионно-электронной эмиссии и плотность тока электронной эмиссии с катода при этом определяются выражениями $j_\mathrm{f} = \omega_0 j_\mathrm{e0} + \omega_1 j_\mathrm{e1}$, $\gamma_\mathrm{eff} = \omega_0\gamma_\mathrm{eff0} + \omega_1\gamma_\mathrm{eff1}$.

Зависимость температуры катода от времени может быть найдена путем решения уравнения его теплового баланса [11] на каждом шаге по времени.

Указанные соотношения определяют эмиссионные свойства катода в тлеющем разряде при наличии на части поверхности катода тонкой диэлектрической пленки.

Вычисления проводили для разряда в аргоне при его давлении $p = 2660$ Па с алюминиевым катодом с пленкой оксида алюминия толщиной 5 нм, находящейся на части ω_1 поверхности катода. Использовались значения параметров из работ [4, 5, 10].

Рассчитанные зависимости от времени плотности разрядного тока j при различных значениях ω_1 изображены на рис. 1.

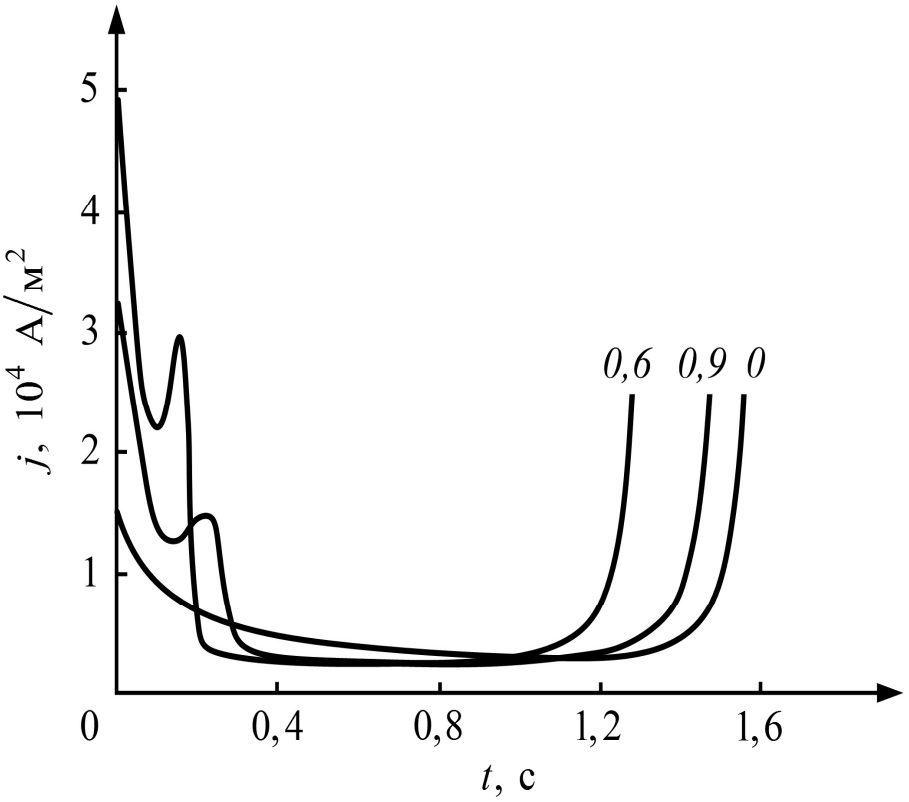


Рис.1. Зависимость плотности разрядного токаот времени горения разряда при различных величинах доли ω_1 поверхности катодас диэлектрической пленкой

Из него следует, что после зажигания тлеющего разряда, кроме ионно-электронной эмиссии со всей рабочей поверхности катода, с участков его поверхности с диэлектрической пленкой происходит также полевая эмиссия электронов из металлической подложки катода в пленку, обусловленная возникновением в ней сильного электрического поля, создаваемого положительными зарядами, накапливающимися на ее поверхности. С участков же катода без пленки полевая электронная эмиссия не происходит, так как напряженность электрического поля у катода в разряде на несколько порядков меньше, чем в диэлектрической пленке. С течением времени, в результате нагрева катода потоком тепла, поступающего из катодного слоя разряда, его температура быстро увеличивается, и полевая эмиссия электронов из подложки катода в пленку переходит в термополевую [12]. В результате, напряженность электрического поля в пленке, необходимая для обеспечения нужной для

поддержания разряда плотности электронного тока из подложки катода в пленку, начинает уменьшаться, что приводит к быстрому снижению эмиссионной эффективности пленки, к уменьшению эффективного коэффициента электронной эмиссии катода, а следовательно, и плотности разрядного тока. Поэтому нагрев катода замедляется, и если диэлектрическая пленка находится на небольшой или, наоборот, на бóльшей части поверхности катода, переход тлеющего разряда в дуговой происходит медленнее, чем в случае, когда пленка занимает примерно половину поверхности катода.

[1] Ю.П. Райзер, Физика газового разряда, Долгопрудный: Интеллект, 2009.

[2] A.I. Saifutdinov, Plasma Sources Sci. Tech. 31 (2022) 094008.

[3] S. Hadrath, M. Beck, R.C. Garner et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 163.

[4] G.G. Bondarenko, V.I. Kristya, D.O. Savichkin, Vacuum. 149 (2018) 114.

[5] Г.Г. Бондаренко, В.И. Кристя, М.Р. Фишер, Известия РАН. Сер. Физ. 88 (2024) 549.

[6] A.E. Guile, A.H. Hitchcock, J. Phys. D: Appl. Phys. 8 (1975) 664.

[7] V.A. Puchkarev, G.A. Mesyats, J. Appl. Phys. 78 (1995) 5633.

[8] J.R. Woodworth, B.P. Aragon, T.W. Hamilton, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1947.

[9] D. Kim, D.J. Economou, J. Appl. Phys. 95 (2004) 3311.

[10] В.И. Кристя, Мьо Ти Ха, М.Р. Фишер, Известия РАН. Сер. Физ. 84 (2020) 846.

[11] Г.Г. Бондаренко, В.И. Кристя, Мьо Ти Ха, М.Р. Фишер, Поверхность № 8 (2022) 25.

[12] G.G. Bondarenko, M.R. Fisher, V.I. Kristya, V. Bondariev, High Temp. Mater. Proc. 26 (2022) 17.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ И ИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОДЛОЖКИ В ВАКУУМЕ
DEVELOPMENT OF THE POSITIONING AND PROCESSING SYSTEM FOR SUBSTRATES IN VACUUM

А.Д. Купцов[1], Г.А. Дьячков[1], А.М. Руденко[1], С.В. Сидорова[1]
A.D. Kouptsov[1], G.A. Dyachkov[1], A.M. Rudenko[1], S.V. Sidorova[1]

[1]*«Кафедра Электронные технологии в машиностроении», МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., д.5, стр.1, Москва, Россия, alex-kouptsov@bmstu.ru*

The article presents a developed system for improving the uniformity of ion treatment on substrate surfaces and minimizing the thickness non-uniformity of thin film coatings during magnetron sputtering. The uniformity of treatment and application is increased by controlled and agreed upon movement of the ion source and rotation of the substrate holder. Adjusting the source-to-substrate distance without disrupting the working environment allows for a greater number of processes with higher quality indicators to be performed. By implementing translational and rotational movements, the ion treatment area is increased 9 times, and non-uniformity in magnetron sputtering is reduced to 10 %

Тонкие пленки толщиной от десятков нанометров до микрометра имеют широкое применение в современной электронике [1], медицине [2] и других областях промышленности. Они обладают уникальными свойствами, которые отличаются от свойств массивных материалов того же состава [3].

Например, в микроэлектронике тонкие пленки используются для создания проводников, диэлектриков и полупроводниковых слоев в интегральных микросхемах [4]. В оптике и фотонике тонкие пленки служат основой для создания оптических покрытий, фильтров, волноводов. Без развития технологий тонких пленок многие современные достижения в области информационных технологий, связи и медицины были бы просто невозможны.

Важным этапом в технологии формирования тонкопленочных покрытий является ионная обработка для подготовки поверхности подложки перед нанесением пленки, повышая адгезию и улучшая качество получаемого покрытия, снижая напряженное состояние на интерфейсе пленка-подложка, обеспечивая больший выход годных для изделий.

После ионной обработки подложки происходит ключевая технологическая операция – формирование тонкопленочного покрытия. Одним из наиболее распространенных методов нанесения тонких пленок является магнетронное распыление. Этот метод основан на распылении материала мишени под действием ионной бомбардировки в среде разреженного газа. Этот метод широко используется в промышленности для изготовления различных электронных компонентов, оптических покрытий и других изделий, требующих применения тонких пленок высокой равномерности [5].

Целью работы является разработка системы обработки подложки и формирования тонкопленочных слоев в вакууме с высокими показателями равномерности.

Модернизация и разработка новых конструкторских решений предполагается для вакуумной технологической камеры установки МВТУ-11-1МС, расположенной на кафедре «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана [8]. Система линейно-поступательного перемещения подложкодержателя показана на рис. 2.

На верхнем фланце вакуумной камеры находится шаговый двигатель 1, который через муфту 2 передает крутящий момент на вал в рабочей камере 4 ввода вращения 3. Конструкция линейного привода выполняет перемещение оснастки от 10 до 60 мм. Точность перемещения выполняется за счет использования передачи винт-гайка внутри конструкции двигателя. Система включает в себя металлических кожух 7, в который установлен линейный привод 6. Вся система, расположенная в вакууме, вращается вокруг своей оси для перемещения подложки 9 от одного технологического источника 10 к другому. Для герметизации системы стаканов относительно вала поступательного привода и рабочего вакуума, можно использовать уплотнение Вильсона 8 [9].

Система повышения эффективности обработки поверхности ионным источником 11 основана на использовании системы отклонения. Система автоматического регулирования обеспечивает динамическое изменение направления ионного пучка, осуществляя его сканирование вдоль оси подложки. Это позволяет увеличить площадь обработки с 5 до 45 $см^2$ при сохранении высокого уровня равномерности (90 %), что существенно повышает производительность процесса.

Конструктивно система состоит из жесткой внешней силовой рамы, закрепленной на вакуумной камере 4.

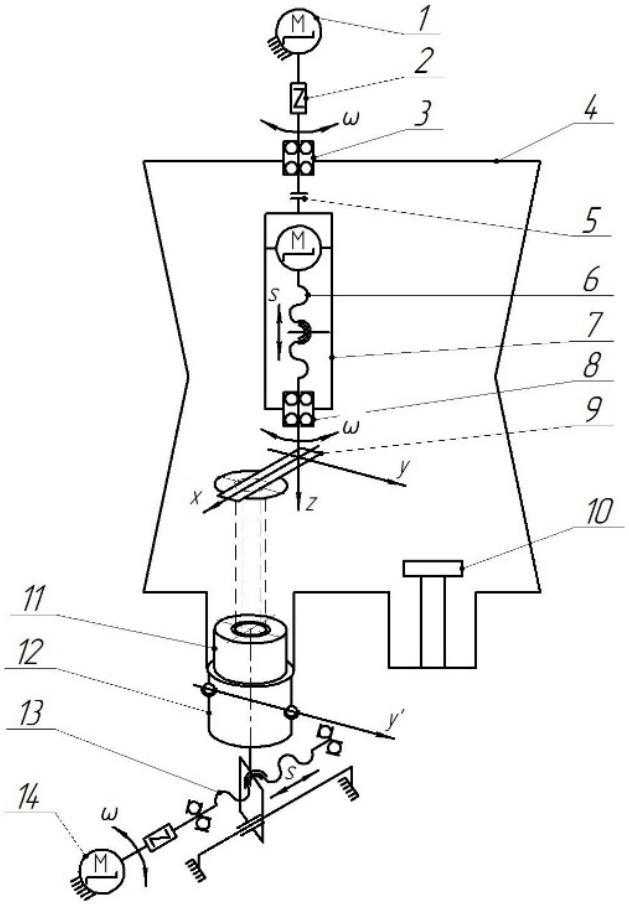


Рис.2. Схема привода перемещения подложкодержателя и поворота источника ионов

Привод вращательного движения 14 и механизм передачи типа «винт-гайка» 13 преобразуют вращательное движение в линейно-поступательное, обеспечивая перемещение системы отклонения ионного пучка. Для автоматизированного управления используются датчики концевого положения и оптический датчик для определения нулевого положения. Основным структурным элементом в данной системе является гибкий сильфон 12. Присоединительный размер сильфона – ISO 63. Габаритные размеры сильфона зависят от габаритов и присоединительных размеров источника ионов и выбираются из стандартного ряда типоразмеров DN, начиная от 100 мм. Шаг винта и винтовой передачи, составляющий 2 мм (минимальный стандартный шаг для подобных кинематических систем), минимизирует погрешность позиционирования и обеспечивает контроль скорости перемещения и наклона ионного пучка. Уменьшение шага для повышения точности и снижения дискретности наклона возможно, но потребует дополнительных затрат на изготовление нестандартных компонентов. Разработанная система позволяет повысить площадь обработки поверхности подложки (рис. 3).

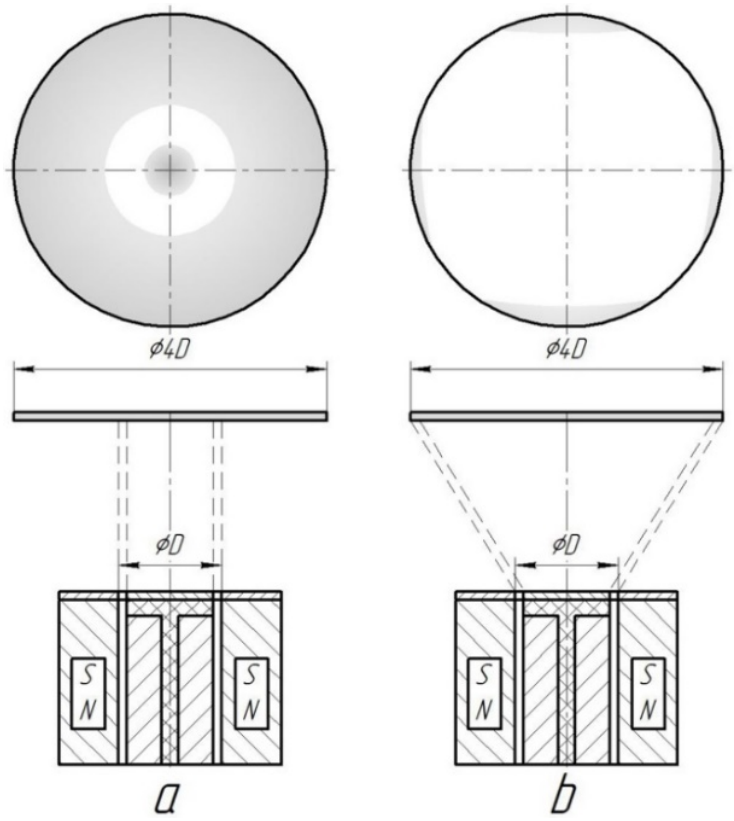


Рис.3. Зона обработки источником ионов до а) и после модернизации б)

Тестирование разработанной системы проводили с помощью предварительного нанесения на подложку методом магнетронного распыления медной тонкой пленки, которая затем удаляется с поверхности подложки ионным травлением. Центральная зона соответствует диаметру ионного столба (рис. 3 *а*) при обработке в статическом для ионного источника режиме. Добавление дополнительных перемещений позволяет расширить зону травления (рис. 3 *б*).

Предварительная оценка производительности работы источника ионов в таком режиме позволяет при неизменном времени работы модуля обрабатывать в 9 раз больше площади, чем до модернизации. Данная система позволяет расширить области применения технологического оборудования.

В результате проделанной работы предложен вариант реализации системы обработки подложки и формирования тонкопленочных слоев в вакууме с высокими показателями равномерности, достигаемыми за счет движения ионного источника и подложкодержателя, соответственно.

Возможность изменять расстояние от источника распыления до подложки без разгерметизации рабочей камеры повышает качество покрытий. Возможность вращения подложкодержателя повышает равномерность покрытий и увеличивает

производительность. Возможность перемещения источника ионов в процессе обработки подложки и покрытий на 35 % увеличивает зону обработки, снижая неравномерность.

[1] Anderson J. C. Applications of thin films in microelectronics //Thin Solid Films. vol. 12, no. 1, pp. 1-15, 1972.

[2] Wise K. D., Weissman R. H. Thin films of glass and their application to biomedical sensors //Medical and biological engineering. vol. 9, pp. 339-350, 1971.

[3] E. Acosta. Thin Films/Properties and Applications // Thin Films. IntechOpen, Nov. 17, 2021. doi: 10.5772/intechopen.95527.

[4] Myny K. The development of flexible integrated circuits based on thin-film transistors //Nature electronics. vol. 1, no. 1, pp. 30-39, 2018.

[5] Kouptsov A., Maltsev V., Sidorova S. Reduction of Residual Stresses in Aluminum Oxide Films by Ion-Plasma Methods //2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). – IEEE, 2024. pp. 1-4.

[6] Thin Film Technology (handbook). Edited by L. Maissel, R. Glang. New York. 1970. Translated from English. Edited by M. I. Elinson, G. G. Smolko. vol. 1. Moscow, "Sov. Radio", 1977, 664 p.

[7] Vasilev D. D., Moiseev K. M., Sidorova S. V. Automation of the Process of Ultrathin Two-Component Films Deposition from Two Sputtering Sources //2020 International Russian Automation Conference (RusAutoCon). IEEE, pp. 856-860, 2020.

[8] Sidorova S.V., Kouptsov A.D. Automatic Heating Technology Module // 2024 6th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). – IEEE, pp. 1-5, 2024.

[9] Nikolsky B. P. Chemist's Handbook. - Ripol Classic, 2014.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ Х12МФ ПОСЛЕ АЗОТИРОВАНИЯ В ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ПОЛЫМ КАТОДОМ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE SURFACE OF CR12MOV DIE STEEL AFTER NITRIDING IN PLASMA OF NON-SELF-SUSTAINED GLOW DISCHARGE WITH HOLLOW CATHODE

А.А. Леонов[1], Ю.А. Денисова[1], В.В. Денисов[1], В.Н. Тищенко[1], М.В. Савчук[1]

A.A. Leonov[1], Yu.A. Denisova[1], V.V. Denisov[1], V.N. Tishchenko[1], M.V. Savchuk[1]

[1]*Лаборатория пучково-плазменной инженерии поверхности, Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, г. Томск, Россия, laa-91@yandex.ru*

The paper studies the evolution patterns of the structure and phase composition of the nitrided layer of Cr12MoV die steel formed after ion-plasma nitriding in plasma of a low-pressure non-self-sustained glow discharge with hollow cathode, as well as analyzes the tribological properties of the material surface. The best tribological characteristics were obtained as a result of nitriding of Cr12MoV steel with a nitrogen content in a nitrogen-argon gas mixture of 10 %, in which a nitride layer with ε-$Fe_{2-3}N$ and γ′-Fe_4N phases is not formed.

Введение. Инструментальная сталь Х12МФ широко применяется в производстве штампов и инструментов. Срок службы изделий из инструментальной стали во многом зависит от качества и правильного выбора упрочняющей обработки поверхности. Ионно-плазменное азотирование является хорошо известным методом химико-термической обработки, обеспечивающим формирование модифицированных слоев поверхности материалов с улучшенными физико-механическими и триботехническими свойствами и широко используемым для увеличения срока службы инструментальных сталей за счет снижения скорости износа [1]. Обычно азотирование инструментальной стали характеризуется образованием двухслойной структуры, состоящей из толстой диффузионной зоны, которая покрыта тонким нитридным (белым) слоем [2]. По причине ограниченной скорости диффузии, азот накапливается в приповерхностном слое металла и происходит образование этого нитридного слоя, состоящего из нитридных фаз $Fe_{2-3}N$ и Fe_4N. Фактически, образование нитридного слоя невыгодно для трибологических применений, поскольку он состоит фаз, которые являются очень хрупкими и в процессе изнашивания этот нитридный слой быстро разрушается, образуя абразивные частицы,

что ухудшает износостойкость [3]. В тех случаях, когда изделие из штамповой стали работает при ударных нагрузках, то предпочтительно, чтобы азотированный слой имел только диффузионный слой. Изменение содержания азота в плазме тлеющего разряда при азотировании будет влиять на фазовый состав формируемого азотированного слоя и тем самым на образование хрупкого нитридного слоя. **Цель работы:** выявление закономерностей эволюции структуры, фазового состава и триботехнических свойств азотированных слоев штамповой стали Х12МФ, созданных методом ионно-плазменного азотирования, в зависимости от содержания азота в азот-аргоновой газовой смеси и от отрицательного потенциала смещения.

Материалы и методы. В качестве материала для исследования использовали закаленную штамповую сталь Х12МФ. Азотирование стали Х12МФ проводили в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом на экспериментальной установке. В качестве рабочего газа использовали азот высокой чистоты и смесь газов N_2+Ar. Исследования влияния содержания азота в азот-аргоновой газовой смеси на структуру и свойства азотированного слоя проводилось при одном и том же давлении 1 Па для следующих значений содержания азота в рабочей смеси: 100, 50, 25 и 10 %. Ток тлеющего разряда составлял несколько десятков ампер. На держатель образцов, который располагался в центре камеры, подавался отрицательный потенциал смещения Uсм (200 и 600 В) от отдельного источника питания. Температура образцов во время азотирования составляла 520 °С, время азотирования 3 ч. Нагрев и отчистка поверхности образцов осуществлялись под действием бомбардировки ионами азота и аргона. Структуру поперечного шлифа образцов после азотирования исследовали методом оптической микроскопии с помощью микровизора μVizio-MET-221. Фазовый состав азотированного слоя определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с излучением CuKα. Триботехнические испытания осуществляли на трибометре TRIBOtechnic в условиях сухого трения при возвратно-поступательном перемещении образца относительно контртела. В качестве контртела использовали шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм. Скорость перемещения образца в процессе испытания – 25 мм/с, нагрузка на шарик – 12 Н, длина трека – 5 мм, путь трения – 400 м.

Результаты и их обсуждение. При исследовании структуры поперечного шлифа стали Х12МФ (рис. 1) было выявлено, что после азотирования в смеси с содержанием азота 100 %, 50 % и 25 % модифицированный слой состоит из тонкого нитридного (белого) слоя и диффузионного слоя (рис. 1 *а*). В газовой смеси с содержанием азота

10 % (парциальное давление азота около 0,15 Па) формировался только диффузионный слой, нитридный слой отсутствовал (рис. 1 *б*).

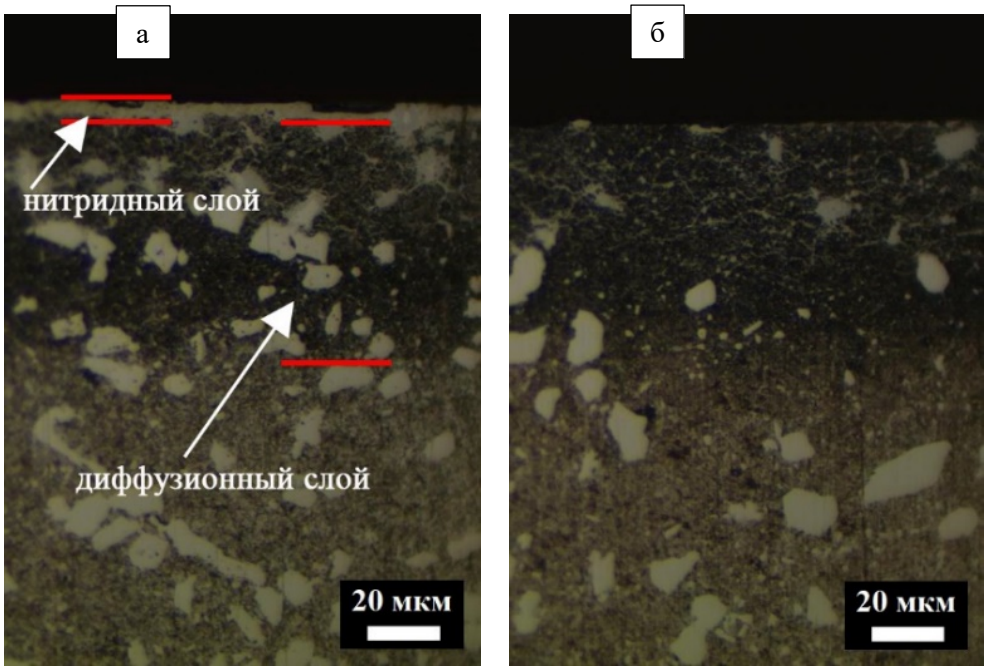


Рис. 1. Изображения структуры стали Х12МФ после азотирования при разных соотношениях азота и аргона в рабочей газовой смеси: а – N_2(100 %); б – N_2(10 %)+Ar(90 %); потенциал смещения Uсм = - 200 В

Преимуществом использования азотсодержащей плазмы при низком давлении является возможность контроля фазового состава азотированного слоя стали [4]. Рентгеновские дифрактограммы стали Х12МФ после азотирования представлены на рис. 2. Установлено, что в случае образцов с нитридным слоем, который состоит из нитридных фаз ε-Fe2-3N и γ′-Fe4N, основной фазой является ε-Fe2-3N (≈ 43 масс.%). Снижение содержания азота в газовой смеси приводит к увеличению γ′-Fe4N с 20 до 37 масс.%. Помимо ε- и γ′-фаз в поверхностном слое присутствуют еще нитриды (CrN) и карбиды (Cr7C3) хрома. Для состава газовой смеси N2(10 %)+Ar(90 %), как и было зафиксировано при исследованиях структуры стали, нитридный слой на поверхности отсутствует, формируются только твердый раствор азота в железе (α-Fe) и фазы CrN и Cr7C3 (рис. 2).

В табл. 1 представлены триботехнические характеристики стали Х12МФ до и после азотирования при разных соотношениях азота и аргона в рабочей газовой смеси и потенциалах смещения –200 и –600 В. Азотирование стали Х12МФ позволяет повысить износостойкость материала, т.е. снизить параметр износа, более чем на порядок, и снизить коэффициент трения на 19-27 %. Наиболее низкое значение параметра износа наблюдается для азотированного образца в газовой смеси N2(10%)+Ar(90 %), в котором

отсутствует нитридный слой. Вероятно, это связано с тем, что формирующийся на поверхности стали при других составах газовой смеси нитридный слой, основной фазой которого является фаза ε-Fe2-3N, очень хрупкий и в процессе изнашивания он разрушается и действует как абразив.

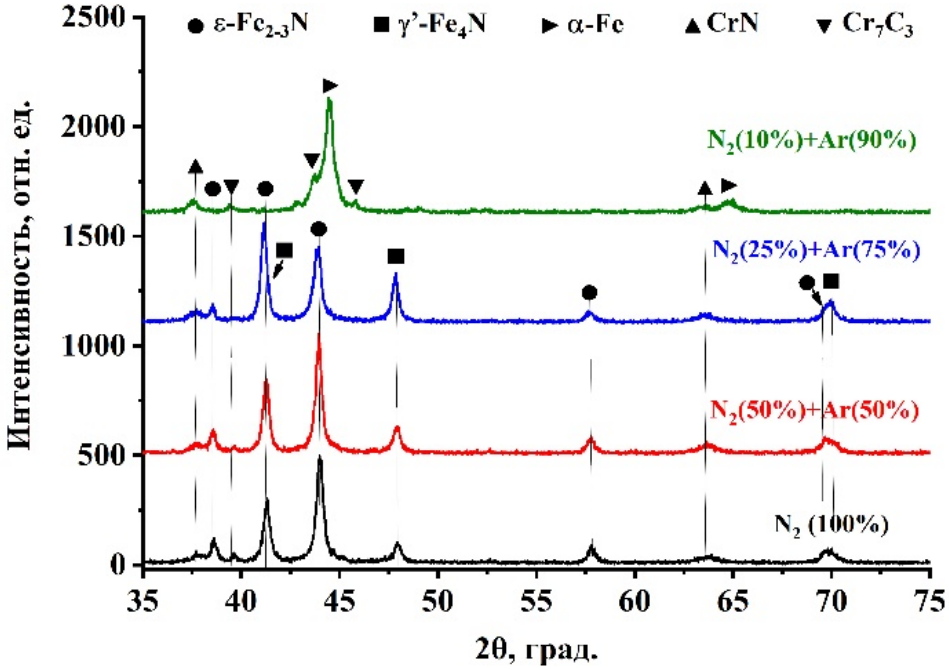


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов стали Х12МФ после азотирования при разных соотношениях азота и аргона в рабочей газовой смеси

Табл. 1. Триботехнические характеристики стали Х12МФ до и после азотирования при разных соотношениях азота и аргона в рабочей газовой смеси

Образец	Параметр износа $\times 10^{-7}$, $мм^3 Н^{-1} м^{-1}$		Коэффициент трения (μ)	
	Uсм = –200 В	Uсм = –600 В	Uсм = –200 В	Uсм = –600 В
Исходный	118	118	0,63	0,63
N_2(100%)	15,6	20,2	0,62	0,53
N_2(50%)+Ar(50%)	9,1	4,0	0,53	0,52
N_2(25%)+Ar(75%)	3,8	11,5	0,54	0,52
N_2(10%)+Ar(90%)	3,3	2,5	0,46	0,51

Заключение. Установлено, что в процессе ионно-плазменного азотирования изменяя соотношения азота и аргона в газовой смеси при низком давлении можно регулировать содержание в поверхностном слое фаз ε-$Fe_{2-3}N$ и γ′-Fe_4N, вплоть до их полного устранения. Наименьший износ поверхности стали Х12МФ наблюдается после

азотирования в плазме несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления в смеси газов N_2(10 %)+Ar(90 %), при которой на поверхности не формируется нитридный слой.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2025-0001

[1] M.H. Staia, Y. Pérez-Delgado, C. Sanchez, A. Castro, E. Le Bourhis, E.S. Puchi-Cabrera, Wear 267 (2009) 1452.

[2] J.C. Díaz-Guillén, M. Naeem, H.M. Hdz-García, J.L. Acevedo-Davila, M.R. Díaz-Guillén, M.A. Khan, J. Iqbal, A.I. Mtz-Enriquez, Surf. Coat. Technol. 385 (2020) 125420.

[3] K. Das, J. Alphonsa, M. Ghosh, J. Ghanshyam, R. Rane, S. Mukherjee, Surf. Interf. 8 (2017) 206.

[4] Yu. Denisova, A. Leonov, V. Denisov, E. Ostroverkhov, 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) (2020) 522.

УСТАНОВКА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СПЛАВОВ НА ПРОТЯЖЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

INSTALLATION FOR FORMATION OF SURFACE ALLOYS ON EXTENDED CYLINDRICAL PRODUCTS BY PULSED ELECTRON-BEAM TREATMENT OF DEPOSITED COATINGS

Н. Маджара[1], Г.Е. Озур[2], П.П. Кизириди[2], М.И. Ажгихин[1], А.А. Соловьёв[1]

N. Madzhara[1], G.E. Ozur[2], P.P. Kiziridi[2], M.I. Azhgikhin[1], A.A. Solovyev[1]

[1]Лаборатория прикладной электроники, Институт сильноточной электроники СО РАН, проспект Академический 2/3, Томск, Россия, e-mail: n.e.madzhara@gmail.com

[2]Лаборатория вакуумной электроники, Институт сильноточной электроники СО РАН, проспект Академический 2/3, Томск, Россия

The work is devoted to the creation of a laboratory vacuum unit for the study of the process of formation of surface alloys on cylindrical products by pulsed electron beam remelting of metal coatings deposited by magnetron sputtering. In contrast to traditional coating methods, surface alloys have greatly increased adhesion and reduced levels of mechanical stress due to the presence of a diffusion transition from the coating material to the substrate material.

Формирование поверхностных сплавов (ПС) из предварительно нанесённых покрытий является одним из наиболее перспективных методов улучшения функциональных свойств металлических материалов и изделий. В отличие от традиционных методов нанесения покрытий, благодаря наличию диффузионного перехода от материала покрытия к материалу подложки, поверхностные сплавы обладают резко увеличенной адгезией, пониженным уровнем механических напряжений и рядом других полезных свойств [1, 2]. Установки для формирования ПС включают в себя, как правило, источник низкоэнергетических (10-30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков (НСЭП) длительностью несколько микросекунд и магнетронные распылительные системы (МРС) для нанесения покрытий [3]. При этом электронная пушка и магнетроны располагаются на общей вакуумной камере, что позволяет формировать ПС без нарушения вакуума. Это даёт большой позитивный эффект по

сравнению со случаем, когда обработка электронным пучком и нанесение покрытий производятся на разных установках с неизбежным контактом с атмосферой.

Созданные к настоящему времени установки для формирования ПС генерируют, как правило, планарно-аксиальные НСЭП и аналогичные потоки нейтральных частиц, формирующих покрытия. Очевидно, что для обработки протяжённых цилиндрических изделий (трубы, прутки, проволока) рациональнее использовать радиально сходящиеся потоки, как электронов, так и нейтральных атомов. Одной из актуальных научно-технических проблем, где могут быть применены радиально сходящиеся НСЭП и соответствующие потоки нейтралов, является формирование защитных покрытий оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) ядерных реакторов, изготовляемых преимущественно из циркониевых сплавов или легированных сталей, для предотвращения/замедления коррозии и высокотемпературного окисления.

Схема разработанной установки для формирования поверхностных сплавов показана на рис. 1. Вакуумная камера имеет форму цилиндра диаметром 400 мм и длиной 380 мм. Откачка камеры обеспечивается форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и турбомолекулярным насосом TURBOSTAND 350i.

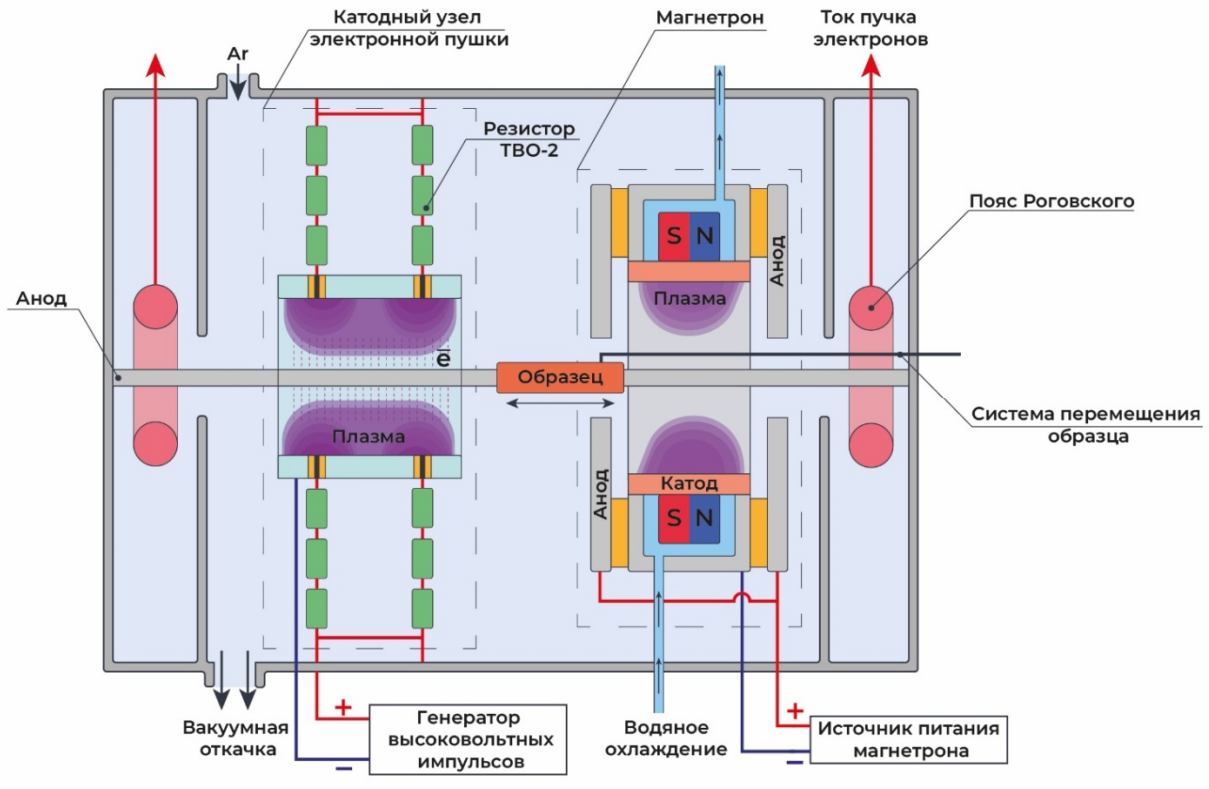


Рис.1. Схема установки для формирования поверхностных сплавов на протяжённых изделиях

Для формирования радиально сходящегося НСЭП в установке используется электронная пушка с катодным узлом со встроенными в металлический катод

резистивно развязанными дуговыми источниками плазмы [4]. Каждая секция катодного узла включает кольцевой катод из дюралюминия с внутренним диаметром 80 мм равномерно по окружности встроены 18 дуговых источников плазмы, включающих в себя керамические трубки (наружный диаметр – 4 мм, внутренний – 2 мм) и медные электроды (диаметр – 2 мм). Каждый из 18-ти электродов заземляется через резисторы ТВО-2 (три последовательно соединенных резистора с номинальным сопротивлением 750 Ом каждый). При подаче на катод импульса отрицательной полярности амплитудой 5-25 кВ от генератора высоковольтных импульсов (ГВИ) происходит пробой по поверхности торцов керамических трубок, и возникает плазма, состоящая из материалов катода (катодные пятна), керамических трубок и медных электродов, а также ионизованного десорбированного газа. Электроны, эмитируемые катодными пятнами, ускоряются в радиальном направлении к аноду и расположенному на нём образцу (подложке), формируя сходящийся пучок. Анодом служит стержень из нержавеющей стали диаметром 1 см, который заземляется с двух сторон через цанговые токосъёмы. В двухсекционном варианте катодного узла ширина автографа пучка (оплавленной области) на аноде составляет 7 см. Добавлением секций и увеличением ёмкости накопителя ГВИ эта ширина может быть доведена до нескольких десятков сантиметров.

Нанесение металлических покрытий в установке осуществляется с помощью цилиндрической МРС обращенного типа, схема которой представлена на рис. 2 *а*. У такой МРС магнитная система располагается снаружи цилиндрической мишени (катода) и распылению подвергается ее внутренняя поверхность. Это позволяет одновременно и равномерно обрабатывать детали со всех сторон. Распыляемая мишень имеет длину 34 мм и внутренний диаметр 96 мм. Магнитная система магнетрона создает одну кольцевую зону распыления, что достаточно для равномерного осаждения покрытий на участки длиной несколько сантиметров. Моделирование магнитного поля в среде Comsol 5.4 показало, что величина индукции магнитного поля на внутренней поверхности распыляемой мишени составляет 1700 Гс, что достаточно для зажигания и устойчивого горения магнетронного разряда (рис. 2 *б*). При необходимости расширения области нанесения покрытий длина распыляемой мишени и количество кольцевых зон распыления могут быть увеличены.

Установка оснащена системой перемещения цилиндрического образца (подложки) по оси системы между магнетроном и электронной пушкой, что позволяет проводить операции нанесения покрытия и его электронно-пучковую обработку без разгерметизации вакуумной камеры.

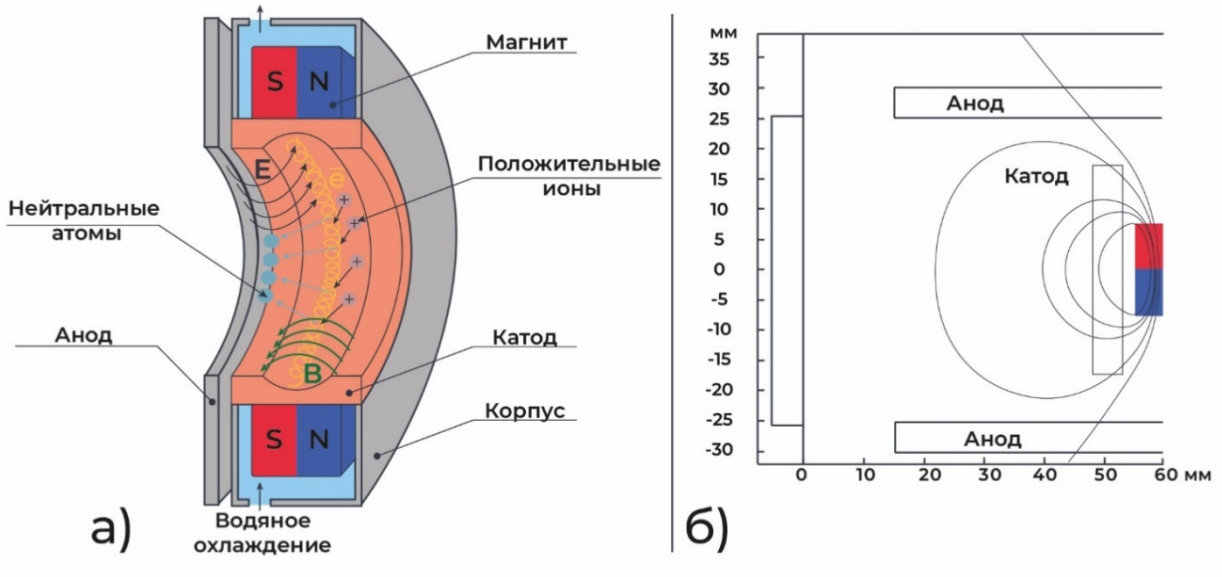


Рис. 2. Схема цилиндрической МРС обращенного типа а). Пример расчета магнитного поля в цилиндрической МРС обращенного типа б)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-29-00034.

[1] В.П. Ротштейн, Д.И. Проскуровский, Г.Е. Озур, Ю.Ф. Иванов, Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками, Новосибирск: Наука, 2019.

[2] A.V. Batrakov, A.B. Markov, G.E. Ozur, D.I. Proskurovsky, V.P. Rotshtein, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 43(3) (2008) 283.

[3] А.Б. Марков, А.В. Миков, Г.Е. Озур, А.Г. Падей, ПТЭ 6 (2011) 122.

[4] P.P. Kiziridi, G.E. Ozur, Vacuum 194 (2021) 110560.

ВОЗДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСА ФАКТОРОВ КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА НА ПОКРОВНЫЕ СТЕКЛА СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ ИСКУССТВЕННЫХ СПУТНИКОВ ЗЕМЛИ

THE IMPACT OF A COMPLEX OF FACTORS OF OUTER SPACE ON THE COVER GLASS OF SOLAR PANELS OF ARTIFICIAL EARTH SATELLITES

Р.Х. Хасаншин[1,2], С.П. Никитин[1], И.С. Кузнецов[2]

R.H. Khasanshin[1,2], S.P. Nikitin[1], I.S. Kuznetsov[2]

[1]Испытательный центр, АО «Композит», ул. Пионерская 4, г. Королев Московской обл., Россия, e-mail: rhkhas@mail.ru

[2]Кафедра физики МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская 5, Москва, Россия

The effect of the parameters of joint irradiation of K-208 glass plates with electrons, protons, and electromagnetic radiation at a pressure of 10^{-4} Pa on changes in the morphology of samples and on the occurrence of electrostatic discharges on them has been studied. The energies of the electrons ranged from 20 to 40 keV, the energy of the protons was 20 keV, and the energy flux of electromagnetic radiation corresponded to one equivalent solar energy flux. The paper presents the results of AFM examination of the surfaces of irradiated samples and their interpretation.

Взаимодействие искусственного спутника Земли (ИСЗ) с космической средой может привести к появлению разности потенциала между различными частями его поверхности. Дифференциальная зарядка в тысячи или даже десятки тысяч вольт, способна серьезно повлиять на работу ИСЗ. Такая ситуация наиболее вероятна в условиях геостационарной орбиты (ГСО), где в космической плазме преобладают электроны, а поток ионов (в основном протонов) относительно низок. Зарядка ИСЗ определяется балансом токов, падающих и покидающих его поверхность и свойствами используемых материалов. В частности, фотоэлектронная эмиссия и вторичная электронная эмиссия способствуют снижению потенциала поверхности ИСЗ, поэтому его зарядка очень чувствительна к этим эмиссионным свойствам используемых материалов. Кроме того, диэлектрические материалы могут терять часть инжектированного заряда за счет электропроводимости, которая также изменяется при взаимодействии диэлектрика с окружающей плазмой. В присутствии космической плазмы зарождаются электрические дуги способные мигрировать с одной заряженной поверхности на другую, если разность потенциалов между ними достаточно велика. В

некоторых случаях образуются устойчивые электрические дуги способные разрушить, например, солнечные батареи или другие электрические цепи.

В частности, в работе [1] показано, что разряды являются источниками основной доли эксплуатационных аномалий ИСЗ. Электростатические разряды (ЭСР) [2-4], обусловленные аккумулированием инжектированного в диэлектрик заряда, происходят, когда напряженность поля такого заряда достигает критического значения. ЭСР сопровождаются выбросом в окружающее пространство плазмы, генерацией электромагнитных импульсов, вызывающих сбой в работе бортовой аппаратуры, разрушением структуры и изменением стехиометрии материала т. д.

Процессы, протекающие при облучении стекол отдельными компонентами космической плазмы достаточно подробно представлены в научных публикациях. Так микроструктура заряженного стекла и его облучаемой поверхности изменяется, например, в результате полевой миграции ионов щелочных металлов (Li^+, K^+ и Na^+), оксиды которых добавляют в стекло для придания ему необходимых свойств. Например, при электронном облучении смещение таких ионов в область локализации отрицательного заряда приводит к высвобождению немостиковых атомов кислорода, которые скапливаются в окрестностях дефектов структуры стекла и образуют пузырьки молекулярного кислорода [5-6].

В нашей работе описаны результаты лабораторных исследований процессов сопровождающих одновременное воздействие на покровные стекла (ПС) солнечных батарей ИСЗ комплекса факторов космического пространства – совместное воздействие электронов, протонов и электромагнитного излучения (ЭМИ) в вакуумной камере. Энергии электронов 20 или 40 кэВ и протонов 20 кэВ соответствуют характерным значениям для частиц горячей магнитосферной плазмы.

Воздействию подвергались образцы ПС, изготовленные в виде пластин размерами 40×40×0.17 мм, которые получены вытягиванием из расплава стекла К-208 через валки, резкой по заданным размерам и последующим отжигом. Поверхности исходных и облученных образцов исследовались методами АСМ.

В работе [7] показано, что в прилегающей к облучаемой поверхности области, основной вклад в ионизацию газов вносят вторичные электроны, ускоренные полем накопленного в стекле заряда. При протонно-электронном облучении выход вторичных электронов сдерживается полем внедренного положительного заряда, поэтому наличие протонного компонента плазмы «подавляет» разряды [8], которые наблюдались при электронном облучении. ЭМИ при комплексном облучении стимулирует развитие

разрядов, за счет следующих дополнительных процессов: во-первых, фотоэлектроны покидающие стекло, ускоряются и ионизуют газы в области прилегающей к облучаемой поверхности; во-вторых, в результате внутреннего фотоэффекта в зону проводимости инжектируются электроны, что стимулирует развитие ЭСР.

Для экспериментов образцы ПС разделили на пять групп, которые облучали пучками разной интенсивности. Значения плотностей потоков электрнов (φ_e) и протонов (φ_p) и значения флюенсов электронов (Φ_e) и протонов (Φ_p), которыми были облучены образцы приведены в табл. 1. При этом поток энергии электромагнитного излучения соответствовал одному эквиваленту солнечной освещенности.

Табл.1. Параметры облучения образцов

№ группы	$\varphi_p \times 10^{-10}$, см$^{-2}$с$^{-1}$	$\varphi_e \times 10^{-10}$, см$^{-2}$с$^{-1}$	$\Phi_p \times 10^{-14}$, см$^{-2}$	$\Phi_e \times 10^{-14}$, см$^{-2}$
1	2.5	2.5	3.6	3.6
2	5.0	5.0	10.9	10.9
3*	3.8	10.1	8.1	23
4	3.5	11.2	7.6	24
5	3.5	15.0	7.6	32

АСМ-исследования облученных образцов показали, что при почти совпадающих значения плотностей потоков частиц ($\varphi_e \approx \varphi_p$), морфология облученной поверхности изменяется в основном за счет образования микровыступов – газонаполненных пузырьков. При этом с увеличением флюенсов облучения размеры микровыступов (диаметр основания и высота) возрастают. В качестве иллюстрации сказанного на рис. 1 и 2 приводятся АСМ-изображения облученных образцов первой и второй группы.

При облучении образцов из 3, 4 и 5 групп, когда электронная компонента в разы превышала протонную компоненту, стали происходить ЭСР. При АСМ-исследованиях на поверхностях облученных образцов помимо микровыступов были обнаружены каналы поверхностного ЭСР. Так на рис. 3 *а* и 3 *б* демонстрируются каналы разряда, глубина которых достигает до 2 нм, а ширина почти 500 нм.

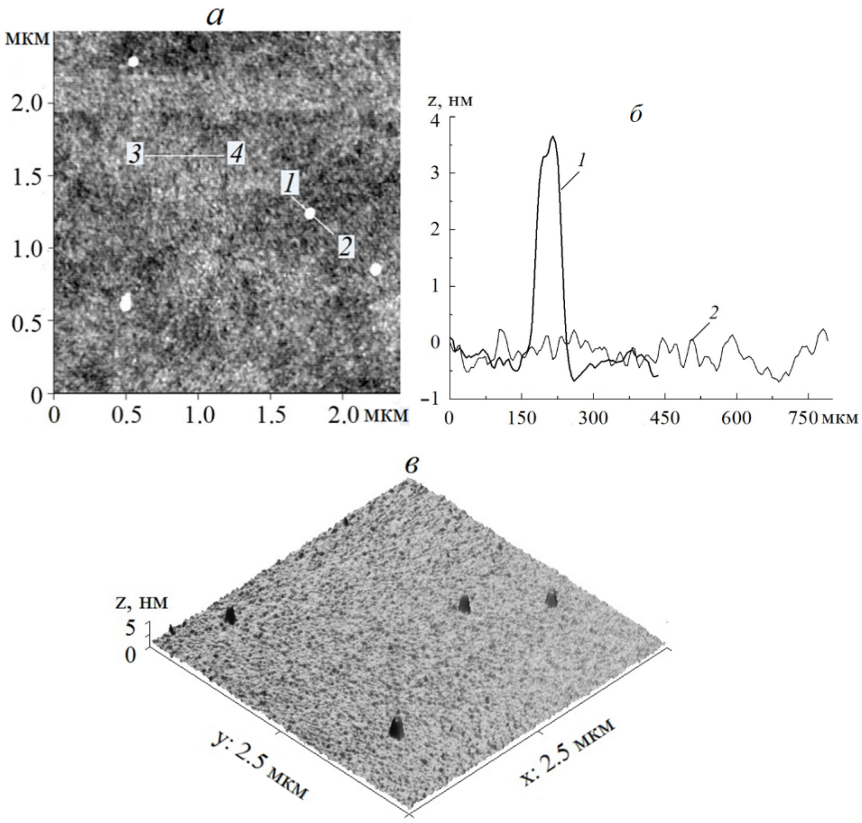


Рис. 1. АСМ-изображения фрагмента 2.5×2.5 мкм поверхности образца 1-ой группы: *а* и *б* – 2D кадр и его сечения вдоль линий 1 – 2 (*1*) и 3 – 4 (*2*) соответственно; *в* – 3D кадр

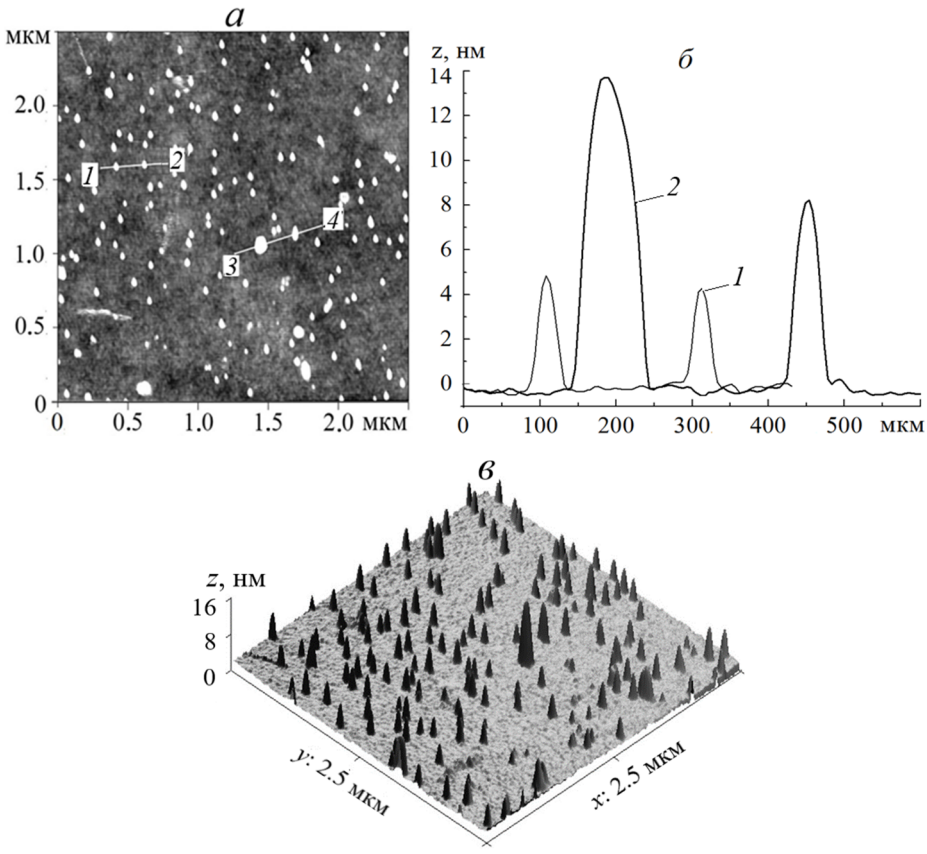


Рис. 2. АСМ-изображения фрагмента 2.5×2.5 мкм поверхности образца 2-ой группы: *а* и *б* – 2D кадр и его сечения вдоль линий 1 – 1 (*1*) и 3 – 4 (*2*) соответственно; *в* – 3D кадр

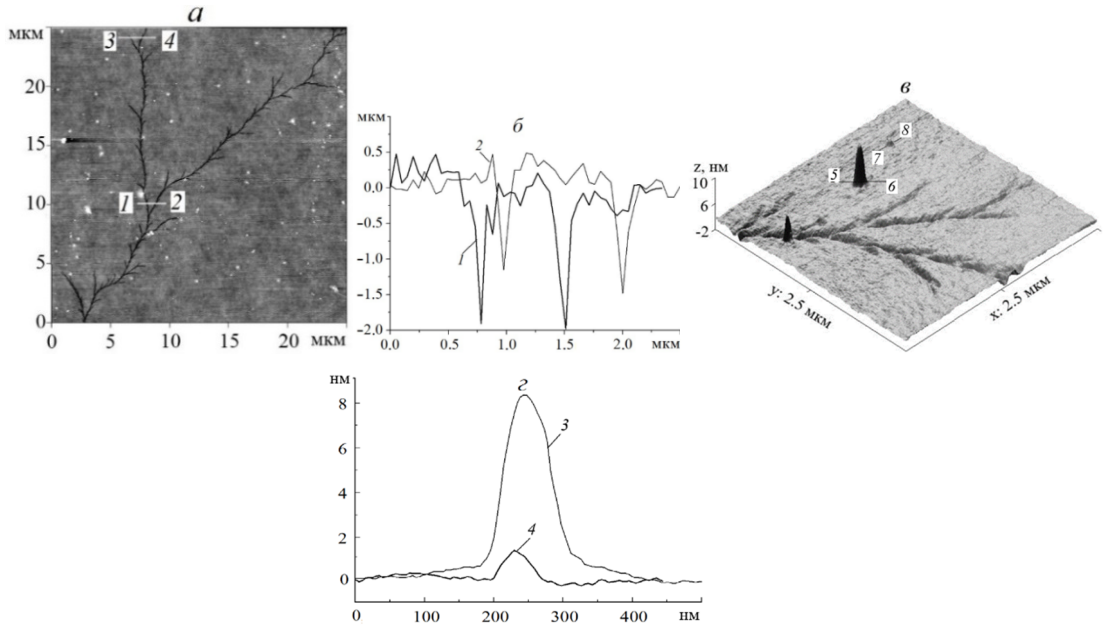


Рис. 3. АСМ-изображения фрагментов поверхности образца 4-ой группы: *а* и *б* – 2D кадр 25×25 мкм и его сечения вдоль линий 1 – 2 (*1*) и 3 – 4 (*2*) соответственно; *в* и *г* – 3D кадр 2.5×2.5 мкм и его сечения вдоль линий 5 – 6 (*3*) и 7 – 8 (*4*)

Необходимо отметить, что анализ экспериментально полученных результатов показал, что ЭСР при комплексном облучении ПС из стекла К-208 начинают происходить при соотношении плотностей потоков электронов протонов $\varphi_e : \varphi_p \approx 2{,}7$. С увеличением отношения φ_e φ_p, возрастает как частота разрядов, так и плотность разрядных каналов на облученной поверхности стекла. Помимо разрядов, развивающихся по облучаемой поверхности, в экспериментах наблюдались разряды типа: микровыступ на поверхности стекла – окружающая ионизованная остаточная атмосфера. Для интерпретации экспериментальных результатов проведены распределения в ПС температурных полей и термализованных электронов и протонов.

[1] Koons C., Mazur J. E., Selesnick R. S., et al.: The impact of the space environment on space systems. Proc. of the 6th Spacecraft Charging Confer. November 2, 1998. AFRL Scien. Center, Hanscom AFB, MA, USA, P. 7.

[2] S., Jbara O., Belhaj M., et al. // J. Appl. Phys. 2008. V.104. 093704.

[3] Guerch K., Paulmier T., Guillemet-Fritsch S., Lenormand P. // Nucl. Instr. Meth. B. 2015. V. 349. P. 147.

[4] Khasanshin R.H., Novikov L.S. // Adv. in Space Res. 2016. V. 57. P. 2187.

[5] Nadıge Ollier, Giancarlo Rizza, Bruno Boizot, and Guillaume Petite // J. of Appl. Phys. 2006. V. 99. 073511.

[6] Ollier N., Boizot B., Reynard B., et al. // Journal of Nuclear Materials 2005, vol. 340, P. 209.

[7] Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б. Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. иссл. 2016 №10, С. 14-24.

[8] H. Khasanshin, Rashid & S. Novikov, Lev. (2019). IEEE Transactions on Plasma Science. 2019. Volume: 47, No 8. P. 3796-3800.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЭРОЗИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО СПЛАВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ
OXIDATION SURFACE EROSION IN HARD ALLOYS DURING COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT

Е.А. Крутилина[1], В.И. Шиманский[1], В.М. Асташиснкий[2], А.М. Кузьмицкий[2]
E.A. Krutsilina[1], V.I. Shymanski[1], V.M. Astashynski[2], A.M. Kuzmitski[2]

[1]Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, г. Минск, 220030 Беларусь, e-mail: soldatenko@tut.by
[2]Институт тепло- и массообмена им. А.В, Лыкова Национальной академии наук Беларуси, ул. П.Бровки, 15, г. Минск, 220072, Беларусь

The increase in surface oxidation resistance of TiC-WC-Co hard alloy after pulsed compression plasma flows impact is discussed. The results showed the formation of the solid solution (Ti,W,Zr)C in the plasma modified layer when the Zr coating was previously deposited onto the surface. The barrier ZrO_2 layer around the solid solution grains protects from the oxygen penetration.

В работе обсуждается кинетика окисления композиционного твердого сплава на основе карбидов тугоплавких металлов TiC и WC, подвергнутого импульсному воздействию компрессионных плазменных потоков. Указанный тип твердых сплавов широко используется в качестве основного материала для изготовления режущего инструмента, который в процессе эксплуатации работает в условиях открытой воздушной атмосферы при повышенных температурах. В связи с этим вопрос окислительной эрозии для такого материала является весьма актуальным.

Объектами исследования в работе являлись образцы твердого сплава марки Т15К6, которые подвергались воздействию импульсных плазменных потоков с длительностью импульса 100 мкс и плотностью поглощенной энергии 35-50 Дж/см^2, обеспечивающих полное плавление компонент сплава. Формирование плазменных потоков осуществлялось в результате газового разряда в межэлектродном пространстве, происходящего в камере магнитоплазменного компрессора в остаточной атмосфере азота. После плазменного воздействия образцы отжигались в воздушной атмосфере при температуре 700 ℃ в течение 420 минут. Исследование фазового состояния проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре UltimaIV Rigaku в медном излучении. Оценка скорости

окисления проводилось на основе измерения прироста массы с точностью ±0,00005 г.

Согласно приведенным данным, прирост удельной массы за время отжига 420 минут составляет 480 мкг/мм^2 для твердого сплава в исходном состоянии и снижается до 286-312 мкг/мм^2 для образцов после плазменной обработки. В случае, когда плазменное воздействие осуществялось с предварительным нанесением покрытия циркония с целью легирования приповерхностного слоя сплава атомами циркония, прирост массы после высокотемпературного отжига снижается до 143-217 мкг/мм^2. Прирост массы происходит в результате формирования кислородсодержащих фаз в процессе высокотемпературного отжига в воздушной атмосфере.

Фазовый состав исследуемых образцов перед выполнением отжига соответствует твердому раствору (Ti,W) C и карбиду вольфрама W_2C после прямого воздействия тремя и пятью импульсами плазмы. В случае обработки системы циркониевое покрытие – твердый сплав, приводящей к плавлению и перемешиванию поверхностных слоев, происходит легирование твердого раствора (Ti,W) C цирконием, способствующее формированию многокомпонентного твердого раствора (Ti,W,Zr) C. Основными оксидными фазами, формирование которых происходит в результате отжига твердого сплава после плазменного воздействия, являются соединения WO_3, TiO_2, $CoWO_4$. В случае отжига твердого сплава, легированного цирконием, помимо указанных фаз наблюдается также выделение оксида циркония ZrO_2 с моноклинной структурой.

Известно, что прирост массы образцов в результате высокотемпературного окисления подчиняется эмпирическому закону $(\Delta m)^b = Kt$, где Δm – прирост массы на единицу площади поверхности образца; K – константа скорости окисления; t – время высокотемпературного окисления; b – показатель степени. Именно показатель степени b определяет основной механизм окисления материала. Согласно экспериментальным данным, показатель b находится в интервале 0,9-1,1 для образцов твердого сплава в исходном состоянии и после плазменной обработки. Однако дополнительное легирование поверхности сплава цирконием позволяет снизить показатель b до 0,7. Обнаруженное снижение показателя степени свидетельствует о смене основного механизма окисления, определяемым фазовыми переходами до механизма, связанного с диффузионным насыщением.

При проведении высокотемпературного отжига в первую очередь во взаимодействие с кислородом на границах зерен твердого раствора (Ti,W) C вступает кобальт и фаза W_2C с формированием вокруг зерна оболочки на основе соединения $CoWO_4$. Далее происходит формирование оксидного слоя, состоящего из TiO_2, и в последнюю очередь – образование WO_3. Такой вывод можно сделать на основании значений энтальпий образования выявленных в результате рентгеноструктурного анализа оксидных фаз, составляющих соответственно ΔH(WO3) = –836 кДж/моль; ΔH(TiO2) = –944 кДж/моль; ΔH(CoWO4) = –1142 кДж/моль).

В случае плазменного воздействия на систему циркониевое покрытие – твердый сплав цирконий растворяется в решетке твердого раствора (Ti,W) C с образованием твердого раствора (Ti,W,Zr) C и при проведении высокотемпературного отжига вокруг зерна (Ti,W,Zr) C формируется дополнительная «оболочка» на основе фазы ZrO_2, которая препятствует дальнейшему окислению внутренней части зерна твердого раствора ($\Delta H(ZrO_2)$ =–1101 кДж/моль). Схема формирования оксидных слоев представлена на рис. 1.

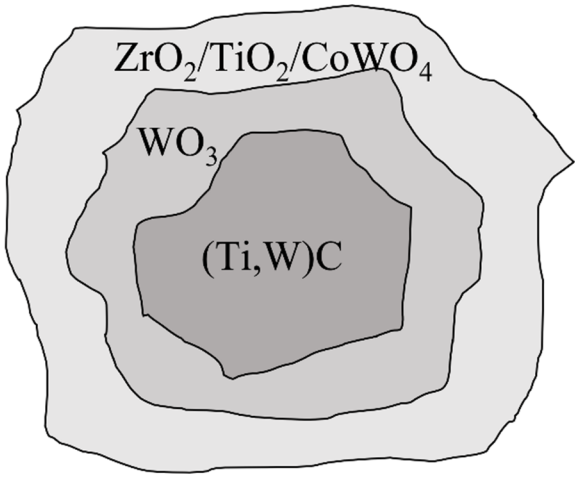


Рис.1.Схема формирования оксидных слоев в зерне твердого раствора (Ti,W)C

Таким образом, плазменное воздействие на поверхность твердого сплава WC-TiC-Co с предварительным нанесением циркония, приводящая к легированию поверхностного слоя атомами циркония, позволяет снизить скорость окисления поверхностного слоя вследствие формирования барьерного слоя на основе ZrO2 вокруг кристаллических зерен твердого раствора (Ti,W,Zr)C.

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЗАЖИГАНИЯ РАЗРЯДА В ДУГОВОМ РАЗРЯДНИКЕ
THE INITIAL STAGES OF IGNITION OF A DISCHARGE IN AN ARC ARRESTER

С.В. Николин[1], С.С. Волков[2],Т.И. Китаева[1]

S.V. Nikolin[1], S.S. Volkov[2], T.I. Kitaeva[1]

[1]АО «Плазма», ул. Циолковского, 24, г. Рязань, 390000, Россия

[2]Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

kitaeva_46@mail.ru

The initial stages of the physical processes of arc discharge ignition in an electric spark gap are investigated. The structural interrelationships between the three composite nodes of the discharge complex, the sequence of physical processes in them, and the potential for increasing the life of the arrester are determined.

Электро- и радиооборудование во многих случаях имеет токоведущие части, расположенные на уровнях выше окружающих строений и технических средств. На радиостанциях это является обязательным условием для обеспечения устойчивости приема и передачи радиосигналов. Вместе с этим антенно-фидерные устройства стационарных радиостанций являются основными приемниками атмосферного электричества, обладающего большой разрушительной силой. Особо уязвимыми для атмосферного электричества являются контактные электрические сети, особенно расположенные вне населенных пунктов, где они являются самыми высокими объектами. Рабочие проводники сетей и их опорные мачты оказываются наиболее вероятными разрядниками для атмосферного электричества и подвергаются разрушению. Разрушительные токовые нагрузки, особенно в контактных сетях, возникают и в результате техногенных аварийных ситуаций. Наиболее эффективным средством защиты являются двухэлектродные дуговые разрядники. Дуговой разрядник предназначен для защиты электрооборудования электрических сетей и оборудования промышленных предприятий, средств автоматики и управления электросиловыми комплексами, средств связи с антенными устройствами, а также автономных электроустановок от силовых электрических и магнитных импульсных воздействий, от превышения рабочего напряжения питания, от атмосферных разрядов и коротких замыканий, в целом от воздействия большого количества электрического заряда в короткие промежутки времени. Большое количество электрического заряда, выделяемое за малые длительности времени неизбежно создает в разряднике дуговой разряд,

изменяющий геометрию и состав электродов разрядника, а соответственно условия последующего срабатывания разрядника.

Целью данной работы являлось исследование физических процессов поджига и развития разряда в дуговом разряднике многоразового действия и повышение надежности защитного действия разрядника. Основные требования к разряднику обусловлены условиями эксплуатации и являются устойчивость к воздействию импульсного дугового разряда больших энергий при больших мощностях, скорость срабатывания при нарастании атмосферного или аварийного напряжения на разряднике и уменьшение расходов на техобслуживание. Для обеспечения надежности действия двухэлектродные разрядники используют в основном один раз. Такое условие вызывает необходимость постоянного контроля их готовности и оперативной замены после каждого срабатывания, что многократно превышает затраты на их изготовление. Так как разрядное (аварийное) напряжение появляется одновременно на защищаемом оборудовании и на разряднике, то постоянная времени срабатывания разрядника должна быть значительно меньше постоянной времени развития разрушительного пробоя на оборудовании, а длительность действия должна быть больше постоянной времени срабатывания защитного оборудования. Такие условия сложно обеспечить одним типом разрядников, так как энергетические воздействия, как атмосферного электричества, так и в техногенных аварийных ситуациях изменяются в широких пределах импульсных форм, в частности переднего фронта импульса, так и по величине энергии и длительности воздействия. Шунтирование маломощных воздействий на электроагрегаты осуществляется запаянными двухэлектродными разрядниками, наполненными инертным газом, обладающими достаточным быстродействием, имеющими стабильный потенциал зажигания разряда, при котором разрядник шунтирует действующее электрооборудование, направляя поражающее электричество мимо оборудования. При больших токах образуется дуговой разряд, разрушающий прибор до нерабочего состояния. Очевидно, что большие количества энергии при больших мощностях ее выделения надежнее рассеивать в приборах разового действия с воздушной атмосферой. Следует отметить, что контроль состояния разрядников на опорах контактных сетей, антенных мачтах и на зданиях промышленных предприятия является трудоемким процессом и не обеспечивает полную надежность действия разрядников из-за периодичности проверки. Для решения проблемы технического обслуживания, то есть проверки готовности (годности) и замены необходимы приборы многоразового действия. Созданный в данной работе разрядник многоразового действия

построен по принципу поджига разряда по прецизионному каналу, и перевода его в силовой канал, выдерживающий большие мощности [1]. При этом поджиг разряда и его перемещение должны осуществляться в течении времени его развития от тлеющего слаботочного до дугового разряда, способного пропускать большое количество заряда (сотни, тысячи кулон) в короткие промежутки времени (единицы мс), за время меньше времени начала разрушительного действия на оборудование аварийного напряжения. Стабильный поджиг разряда с повторяющимися характеристиками можно осуществлять только в газонаполненном запаянном приборе. Одновременно-последовательно с этим необходимо зажечь разряд в силовом канале воздушно-атмосферного дугового разрядника, время начала которого будет определяться срабатыванием газонаполненного разрядника и скорость развития не будет существенно зависеть от атмосферных условий. Таким требованиям удовлетворяет устройство поджига дугового разряда, которое содержит калиброванный газонаполненный разрядник на заданное низкое напряжение и последовательный с запаянным разрядником воздушный канал в виде поверхности и приповерхностной области высокоомного резистора.

Сопротивление резистора должно удовлетворять условиям пропускания тока газонаполненного разрядника и создания напряженности E_R на резисторе, достаточной для начала процессов продольной поверхностной ионизации на резисторе. Полное начальное напряжение зажигания на газонаполненном разряднике равно

$$U_{полн} = U_{газ.разр} + U_R = U_{газ.разр} + E_R L,$$

где $U_{разр}$ – напряжение на газонаполненном разряднике; E_R – напряженность на резисторе; L – длина резистора; U_R – напряжение на резисторе. Для зажигания самостоятельного разряда между электродами дугового разрядника необходимо резистор поместить между его электродами. В таком комплексе выделяются три разрядника: газонаполненный разрядник, высокоомный резистор с поверхностным разрядом, соединенный последовательно с газонаполненным разрядником и силовой, дуговой разрядник, соединенный параллельно с резисторным разрядником. Пусть электроды дугового разрядника выполнены концентрической сферической формы, резистор расположен радиально между ним и одним концом соединен к внешней сфере, а второй конец резистора выходит через отверстие в во внутреннем сферическом электроде, не контактируя с ним. К выводу резистора соединен газонаполненный разрядник, второй электрод которого соединен с внутренним сферическим электродом разрядника.

Начальное минимальное напряжение горения разряда в дуговом разряднике равно напряжению горения тлеющего разряда $U_{тл.дуг.разр}$ в его воздушном промежутке. При независимом развитии разряда тлеющий разряд формируется из несамостоятельного разряда с более высоким напряжением горения [2]. Поэтому при нарастании внешнего напряжения и достижении значения $U_{внеш} \geq U_{газ.разр} + U_{тл.дуг.разр}$ необходимо выполнить условие $U_R = U_{тл.дуг.разр}$, при котором на поверхности резистора появятся продольные микроразряды. При равенстве внешнего напряжения на электродах дугового разрядника и последовательной цепи газонаполненного разрядника с резистором получается соотношение $U_{внеш} \geq U_{газ.разр} + U_{тл.дуг.разр} = U_R + U_{газ.разр}$. При отсутствии тлеющего разряда напряжение на электродах дугового разрядника больше напряжения на резисторе на величину $U_{внеш} – U_R = U_{газ.разр}$. Геометрия отверстия и вывода резистора подбирается так, чтобы напряжение горения тлеющего разряда между внутренним электродом и выводом резистора было бы меньше напряжения резистора U_R при образовании микроразрядов и меньше напряжения на газонаполненном разряднике. Такие условия обеспечиваются подбором межэлектродного промежутка с помощью дополнительных пластин, соединенных с выводами резистора. При этом напряжение горения тлеющего разряда вдоль поверхности резистора по атмосфере воздуха независимо от резистора оказывается ниже напряжения горения разряда по поверхности резистора, и это является началом развития самостоятельного тлеющего разряда между сферическими электродами. Этот разряд имеет меньшее напряжение горения, чем разряд газонаполненного разрядника в сумме с поверхностным разрядом резистора, и шунтирует их. С повышением внешнего напряжения увеличивается ток разряда между сферическими электродами. Контур тока кольцевой (петлевой) конфигурации создает магнитное поле, действующее расширяющим образом на контур [3]. При малой электростатической энергии связи разряда с электродами разрядный шнур, сжатый собственным магнитным полем, перемещается в симметричное силовое положение, формируемое магнитным полем токов электрических выводов, сфер и разряда. Разрядный канал дугового разряда выводится из области зажигания в область горения и выделения большой энергии. Такой разрядник позволяет многократно пропускать токи более 10 кА и заряд до 100 Кулон в течение десятков миллисекунд. Эффективность резистора повышается поверхностной структурой с мостиковыми разрядами.

[1] Гайнутдинов К.С., Николин С.ВА., Николюкин Ю.В., Самородов В.Г. Коммутирующее устройство. Патент РФ №2366051 от 07.06.2008.

[2] В.Л. Грановский. Электрический ток в газе. М.: Наука, 1971. 543 с.

[3] В.Ф. Миткевич. Магнитный поток и его преобразования. М.: ЛЕНАНД, 2016. 360 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СПЛАВОВ Zr-Cr-Nb С ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ОКИСЛЕНИЮ

COMPRESSION PLASMA FLOWS APPLICATION FOR SYNTHESIS OF Zr-Cr-Nb ALLOYS WITH HIGH OXIDATION RESISTANCE

В.И. Шиманский[1], В.В. Абрамова[1], В.М. Асташиснкий[2], А.М. Кузьмицкий[2]

V.I. Shymanski[1], V.V. Abramova[1], V.M. Astashynski[2], A.M. Kuzmitski[2]

[1]Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, г. Минск, 220030 Беларусь, e-mail: shymanskiv@mail.ru

[2]Институт тепло- и массообмена им. А.В, Лыкова Национальной академии наук Беларуси, ул. П.Бровки, 15, г. Минск, 220072, Беларусь

The possibility of the ternary Zr-Cr-Nb alloy formation by means of compression plasma flows impact is discussed in the work. The alloys were formed with Cr and Nb coating deposition and subsequent plasma impact. The result of the alloying is the high-temperature phase of zirconium stabilization. The long-time oxidation process at the temperature 350 °C during 100 hours shows the deceleration of the oxidation process due to barrier layer of the solid solution β-Zr.

Сплавы на основе циркония активно применяются в ядерной энергетике в реакторах водо-водяного типа в качестве оболочек тепловыделяющего элемента (ТВЭЛа) из-за их высокой коррозионной стойкости, оптимальных механических свойств и низкого сечения захвата тепловых нейтронов. Однако в связи с потребностью повышения топливной кампании и радиационной безопасности атомных станций, существует необходимость разработки способов повышения устойчивости оболочек к окислению в водяном паре при высокой температуре. Самым перспективным способом модифицирования циркониевых сплавов с целью повышения коррозионной стойкости ТВЭЛов является легирование приповерхностного слоя материала различными металлами, что приводит к возникновению новых фаз, влияющих на структурно-фазовое состояние материала [1].

Сплавы Zr-Nb активно изучаются и используются в различных отраслях производства. Наиболее распространенными направлениями являются атомная энергетика и медицина, так как добавление ниобия, являющегося стабилизатором β-фазы циркония при комнатной температуре, способствует повышению коррозионной

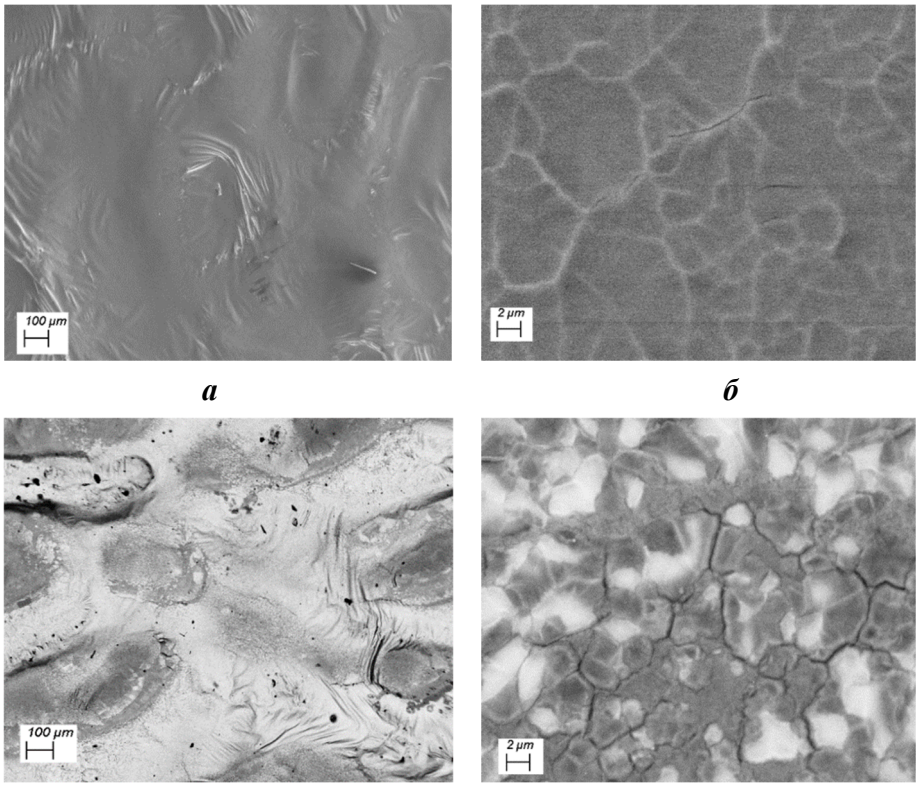
стойкости, в частности при выделении β-Nb, а также являются биосовместимыми с организмом. Добавление хрома в такие сплавы приводит к резкому снижению процессов окисления сплавов циркония, образуя защитную окалину на поверхности и препятствуя дальнейшему диффузионному насыщению циркония кислородом [2].

В данной работе рассматривается кинетика окисления на воздухе образцов циркония, легированного хромом и ниобием, и их влияние на коррозионную стойкость сформированных сплавов.

Объектами исследования в данной работе являлись образцы циркония размером 10×10 мм и толщиной 1 мм, легированные хромом и ниобием с концентрацией 0,5 ат.% Cr и 1,9 ат.% Nb в результате воздействия импульсными компрессионными плазменными потоками [3]. Плазменное воздействие осуществлялось на образцы циркония с предварительно нанесенными на поверхность покрытиями системы хром-ниобий (толщина около 2 мкм). Сформированные образцы с легированными слоями отжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 350 ºС (температуре пара в первом контуре ядерного реактора) в течение 100 часов. В работе исследовались этапы формирования оксидных фаз на поверхности сформированных систем с большим интервалом времени с целью проследить за характером коррозионных процессов. Фазовые состав сформированных слоев до и после окисления исследовался на основе рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении ($\lambda = 0{,}154178$ нм) в геометрии параллельных пучков. Элементный состав, а также морфология поверхности исследовались на сканирующем растровом электронном микроскопе LEO 1455VP с использованием микроанализатора Oxford Instruments X-Max^N 80.

Обработка поверхности высокоэнергетическими плазменными потоками проводилась при давлении остаточной атмосферы азота в камере магнитоплазменного компрессора 3 торр, напряжение на электроде составляло 4,0 кВ, расстояние от электрода до мишени было равно 10 см. Данные параметры воздействия приводят к плавлению поверхностного слоя материала и его сверхскоростной кристаллизации, результатом чего является формирование на поверхности волнообразного рельефа (рис. 1 *а*). При большем увеличении можно увидеть формирование лепестковых дендритов, появляющихся в результате сверхскоростной закалки и поверхностного азотирования (рис. 1 *б*).

В результате высокотемпературного отжига в течение 100 часов происходит растрескивание поверхности (рис. 1 *в–г*) в связи с увеличением внутренних напряжений внутри образцов и формированием оксидов на поверхности.



а ***б***

в ***г***

Рис. 1. РЭМ изображение сформированного сплава Zr-Cr-Nb до (*а–б*) и после (*в–г*) высокотемпературного отжига

Необходимо отметить наличие темных и светлых участков в дендритной структуре, соответствуют распределению оксида по поверхности. На светлых участках повышено содержание циркония, что было исследовано методом распределение элементов по линии, в то время как на темных участках преобладает кислород. Это свидетельствует о частичном покрытии поверхности оксидными фазами после 100 часов отжига, что подтверждается наличием фаз α-Zr на рентгеновских дифрактограммах (рис. 2). Сохранение α-фазы происходит на всех этапах отжига при температуре 350 °С.

Добавление ниобия и хрома в цирконий приводит к формированию и стабилизации β-Zr при комнатной температуре, максимум которого стабилизируется при угле дифракции 2θ = 51°. Необходимо отметить смещение дифракционных рефлексов β-фазы циркония в сторону меньших углов относительно табличного значения уже после 10 часов отжига, что может указывать на изменение элементного состава твердого раствора

на основе β-фазы. Данная фаза сохраняется спустя 100 часов отжига, причем распад твердого раствора на β-Nb и α-Zr не наблюдается.

Так как плазменное воздействие на образцы осуществлялось в атмосфере азота, то в приповерхностном слое сформировался нитрид циркония ZrN, о чем свидетельствует наличие дифракционного максимума (200) при угле дифракции 2θ около 39°. Полный распад нитрида происходит после 60 часов отжига. Это связано с выходом азота из приповерхностного слоя материала.

Высокотемпературный отжиг приводит к фазовым превращениям в сплаве уже после 10 часов отжига. На поверхности формируются моноклинная модификация диоксида циркония (m- ZrO_2). Необходимо отметить, что интенсивность дифракционных максимумов диоксида в сравнении α - фазой циркония небольшая, что может свидетельствовать о малой объемной доли оксида на поверхности сплава.

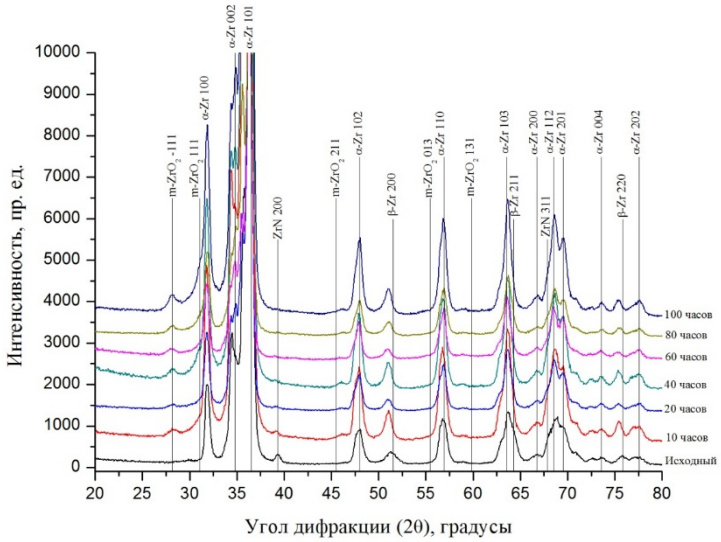


Рис.2. Дифрактограммы сплава Zr-Cr-Nb после отжига

Таким образом, легирование циркония атомами хрома и ниобия при воздействии компрессионными плазменными потоками позволяет сформировать твердый раствор на основе β - Zr, который препятствует диффузионному насыщению кислородом поверхности при отжиге при температуре 350 °C в течение 100 часов.

[1] A.S. Kuprin [at al.]. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air. J. of Nuclear Materials. 465 (2015) 400-406.

[2] M. Novak [at al.]. The effect of chromium-based coatings on corrosion behavior of alloy Zr1Nb in 70ppm Li+ water environment. J. of Nuclear Materials. 599 (2024) 155245.

[3] В. И. Шиманский. Окисление циркония, легированного хромом при воздействии компрессионными плазменными потоками. Физика и химия обработки материалов. 3 (2023) 18-32.

DIFFUSION FLUX ENHANCEMENT AND ITS PROSPECTS

D.A. Butniakov[1], I. A. Sorokin[1,2], D.V. Kolodko[1,2]

[1]*National Research Nuclear University Moscow Engineering Physics Institute, Moscow, Russia, e-mail: butnyakovda@yandex.ru*

[2]*Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch), Russian Academy of Sciences, Fryazino, Russia*

Transport of sputtered material in systems with relatively high pressure (>10 Pa) differs from ones with high vacuum conditions. Atoms experiencing multiple collisions and thermalizes on their path to any deposition surface. Resulting thickness distribution prediction could be done with well-known and widely used models based on Monte-Carlo method which is popular for magnetron sputtering systems where mean free length larger than distances between target and substrate [1, 2]. Thus, calculation time and resources would be significant for larger pressures. For example, in [3], a simple 3D model of sputtered material transport took approximately 90 minutes to calculate in a computer server with 56 cores. So, it is reasonable to use other methods for the numerical simulation of a sputtering system at pressures larger than 10 Pa, for example, the solution of partial differential equations (PDE) using finite element modeling, which was described in [4]. Furthermore, in numerical calculations of the deposition process by the diffusion equation, it is important to take into account the actual plasma system geometry and surrounding elements of a vacuum vessel, as well as the position and design of a substrate and its holder.

Mathematical model of diffusion transport has been made and experimentally verified [5] for sputtered atoms in asymmetrical hollow cathode discharge sputtering system [6]. Verification experiment consisted of depositing of tungsten onto copper substrate (15 min, p(Ar) = 40 Pa, E_{ion} = 1400 eV) placed 5 cm away from the output aperture of the sputtering system, in parallel to the planar electrodes. The thickness distribution of the films was estimated by the non-destructive method EPMA (The quantitative Electron Probe Microanalysis) [7-11] using Casino 2.4 [12] to simulate the spectra of the characteristic X-ray radiation of the coating and substrate materials. Experimental X-ray spectra were measured by scanning electron microscopy (SEM) Tescan Vega equipped with INCA X-Act Energy Dispersive X-Ray Spectroscope (Oxford Instruments).

The coating thickness increases (Fig. 1) to the edges of the substrate where curvature is positive. It is worth noting that observed effect is consistent for every conducted experiment in

a discussed sputtering system with different substrates under the various pressure conditions (all >10 Pa).

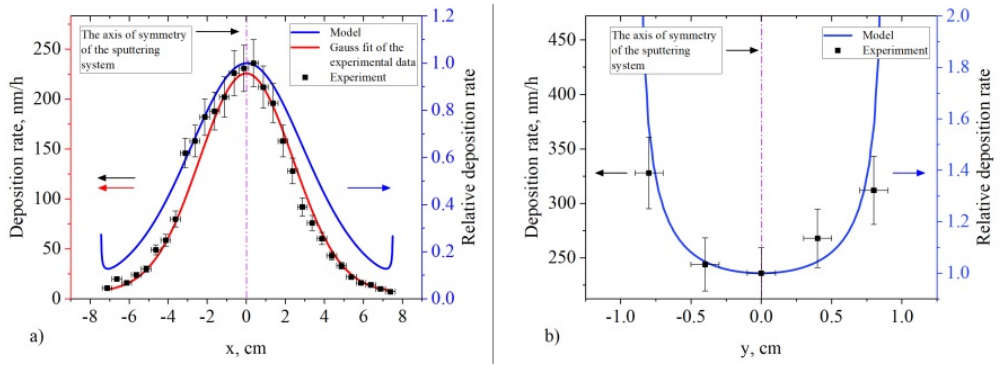


Fig. 1. a) Longitudinal profiles of the tungsten deposition rate; b) Transverse profiles of tungsten deposition rate on the substrate

The most clear and understandable explanation could be done by comparison to well-known phenomenon. Similar effect is observed near sharp edges of a charged conductor – electric field enhancement [13]. These problems are mathematically identical – there are no sources of potential (charges), $\boldsymbol{\Delta\varphi = 0}$ or there are no sources of concentration $\boldsymbol{\Delta c = 0}$. Therefore, the flux to the surface is expected to increase here, just as the electric field strength increases in an electrostatic problem.

We offer the following qualitative description of this effect (fig. 2). Particles near the edge of the substrate can move away into empty space and then return to their original place due to Brownian motion. Thus, areas with a specific concentration c are closer to the edge of the substrate than near a flat substrate. Conversely, near a concave surface, a less dense distribution of particles is expected since there are more surfaces around the particle on which to settle. The other way to explain this effect is through the solid angle occupied by the constant concentration curve. At the same time, it is worth considering that this curve is examined only at distances comparable to a few mean free path lengths. As a result, flux enhances towards any edge due to the concentration line shift closer to the substrate (since $\boldsymbol{\vec{j} \sim \nabla c}$).

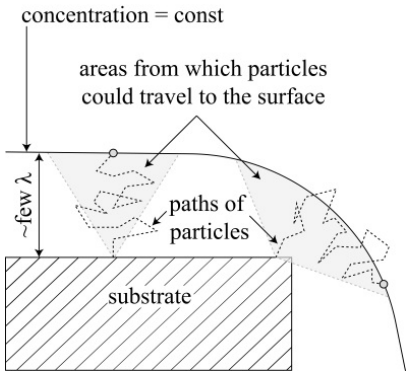


Fig. 2. Scheme of deposition process above a flat surface and near an edge

As had been said, diffusion and electrostatics solve same equations, so they have similar phenomena. The other one is connected with non-zero initial velocity of sputtered atoms. Diffusion assumes that all species in the system should be thermalized which is not satisfied in case of several eV for sputtered particles and T = 300 K for working gas. This leads to final length of thermalization after several collisions. And only after that we could consider the diffusion problem. As shown in [14-18], this thermalization process could be replaced with virtual source of particles located above the sputtered surface. There is a clear analogy with the Child-Langmuir law that limits the maximum current in the diode due to the formation of space charge [19-21]. When electrons are emitted with some initial energy, there is a virtual cathode – position with a minimum potential.

So, there is at least one effect that could be potentially used in technology. This is the diffusion flux enhancement near convex surface (or near sharp edges). It is possible to form a thin film with nonuniform, inhomogeneous and predictable thickness across all the surface of substrate. It could be used in optics or for the production of edge parts for machinery or tools.

[1] E. Särhammar, E. Strandberg, N. Martin, T. Nyberg, Int. J. Mater. Sci. Appl. 2014, Volume 3, 29.

[2] S. B. Q. Tran, F. Y. Leong, R. Hariharaputran, D. Wenjun, P. Y. Lai, D. V. Le, Vacuum 2023, 213, 112097.

[3] J. Li, Q. An, H. Fang, Appl. Surf. Sci. 2024, 646, 158914.

[4] T. Smy, L. Tan, S. S. Winterton, S. K. Dew, M. J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 1997, 15, 2847.

[5] D. A. Butnyakov, I. A. Sorokin, D. V. Kolodko, Plasma Chem. Plasma Process. 2025, DOI 10.1007/s11090-025-10550-7.

[6] I. A. Sorokin, D. V. Kolodko, Vacuum 2023, 207, 111570.

[7] W. Giurlani, M. Innocenti, A. Lavacchi, Coatings 2018, Vol. 8, Page 84 2018, 8, 84.

[8] W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, A. Lavacchi, Coatings 2019, Vol. 9, Page 79 2019, 9, 79.

[9] I. Prencipe, D. Dellasega, A. Zani, D. Rizzo, M. Passoni, Sci. Technol. Adv. Mater. 2015, 16, DOI 10.1088/1468-6996/16/2/025007.

[10] A. Pazzaglia, A. Maffini, D. Dellasega, A. Lamperti, M. Passoni, Mater. Charact. 2019, 153, 92.

[11] I. A. Sorokin, D. V. Kolodko, Thin Solid Films 2021, 737, 138937.

[12] H. Demers, N. Poirier-Demers, A. R. Couture, D. Joly, M. Guilmain, N. De Jonge, D. Drouin, Scanning 2011, 33, 135.

[13] R. Miller, Y. Y. Lau, J. H. Booske, Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 074105.

[14] J. A. Valles-Abarca, A. Gras-Marti, J. Appl. Phys. 1984, 55, 1370.

[15] I. Petrov, I. Ivanov, V. Orlinov, J. -E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol. A 1993, 11, 2733.

[16] A. G. Znamenskiĭ, V. A. Marchenko, Tech. Phys. 1997, 42, 766.

[17] A. G. Zhiglinskii, A. M. Izmailov, V. V. Kuchinskii, E. G. Sheikin, Sov. Phys. J. 1982, 25, 869.

[18] A. G. Zhiglinski, V. V Kuchinskiy, E. G. Sheikin, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiz. 1986, 56, 1718.

[19] C. D. Child, Phys. Rev. (Series I) 1911, 32, 492.

[20] I. Langmuir, Phys. Rev. 1923, 21, 419.

[21] M. S. Benilov, Plasma Sources Sci. Technol. 2009, 18, DOI 10.1088/0963-0252/18/1/014005.

THERMAL DESORPTION OF HYDROGEN FROM TITANIUM FILMS CO-DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

V. Samarov, Yu. Chernyatev, G Tarasyuk, and A,Pisarev

National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe sh. 31, 115409 Moscow, Russia

Metal hydrides are promising materials for hydrogen storage for hydrogen energy applications. This is primarily due to their safety in comparison with storage in gaseous or liquid states. Powders are mainly used as a basis for storage. However, a lot of research has been done with metal films, which allows modeling the hydrogenation and dehydrogenation processes under more defined conditions than those in working with powders. Titanium is one of the materials that has been considered in works on hydrogen accumulation and desorption. It can absorb hydrogen up to a ratio of H/Ti=2. Its disadvantage is a too high temperature of the hydrides decomposition. Most work has been done with powders, though films promise a smaller decomposition temperature. Films are usually saturated in the hydrogen gas, and there are no works on the co-deposition of hydrogen-titanium films. The present work presents first data on the dehydrogenation kinetics of thin titanium films deposited in the hydrogen gas of low pressure.

The studies were carried out in a facility, in which film deposition and programmed thermal desorption studies were carried out without exposure to the atmosphere in two chambers. One of the chambers was used for film deposition and another for thermal desorption studies. Titanium films were deposited on the substrate by magnetron sputtering. A 50:50 mixture of argon and hydrogen was used as the working gas. A silicon wafer was used as a substrate. The substrate temperature during sputtering did not exceed 50°C.

For the absolute measurement of the hydrogen flux during thermodesorption, the quadrupole mass spectrometer was calibrated. For this purpose, an external hydrogen leak was gently open into the mass spectrometer chamber, which was pumped out as it was during TDS measurements The leak was established at such a level Jm that the mass spectrometer signal in amperes Im became equal to the signal at the maximum of the thermal desorption spectrum. After that, the inlet to the mass spectrometer chamber was shut off, the hydrogen flow entered a calibration chamber with a volume of about 800 cm3, and the increase in pressure in the chamber was registered by an absolute pressure sensor, which made it possible to determine the hydrogen flux in absolute units. Thus, the hydrogen flux Jm at the maximum of the TDS was determined. The rest of the spectrum was recalculated in proportion to the Jm/Im ratio.

Fig.1 shows the spectrum of hydrogen thermodesorption from titanium film obtained by co-deposition of titanium and hydrogen. Comparison of the TDS obtained for the film with the TDS for powders known from the literature indicates the following. As for powders, desorption from the film occurs in at least two steps, possibly more steps indistinguishable in the spectrum. It is significant that desorption from films occurs at much lower temperatures than that from powders (for films the maximum temperature is about 600 K, and for powders about 600 C). This is most likely due to the fact that the film is not as dense as the crystalline material. Under our conditions, it has a granular structure. fig. 2 shows a very thick film obtained by multiple sputtering of thinner films.

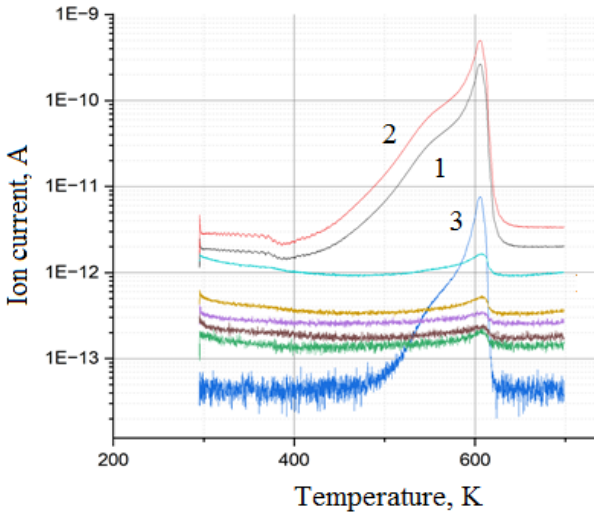


Fig. 1. Desorption from H-Ti film. The main masses 1, 2, 3 and masses 15, 16, 17, 18, 32 at background level are shown

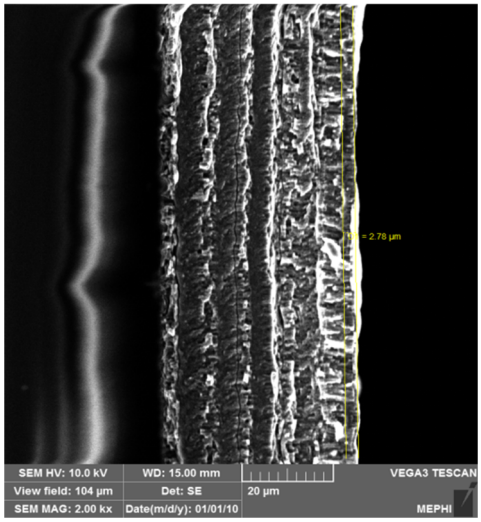


Fig. 2 A film of about 30 µm thickness obtained on a quartz microbalance sensor by sequential sputtering of a large number of thin films of different thicknesses

The amount of hydrogen in the film is estimated as the integral of the particle flux over time. In this experiment NH = $4.073 \cdot 10^{18}$ atoms.

To calculate the concentration of hydrogen atoms in the film it is necessary to measure its weight. This can be done by direct weighing, but the reliability of the results may be low due to small changes in the weight of the substrate after sputtering of the thin film, possible inaccuracy of measuring the weight of the film with and without hydrogen, and the influence of possible absorption of atmospheric gases in the film. Therefore, the weight of the film was determined from measurements of the film density, film thickness, and film area. The area of the film was 1.539 cm^2. The thickness was measured in an electron microscope on the fracture of the substrate with the film and was 270 nm. The density was estimated by energy-dispersive analysis from the X-ray intensity spectrum using the energy-dispersive analysis simulation

program Casino based on the Monte Carlo method. By varying the film density at known substrate and film materials (silicon and titanium hydride, respectively) and at known thickness, the density was found such as the ratio of silicon and titanium peaks in calculations coincided with the experimental ones. The density value obtained in this way was 4,1 g/cm^3. The density of crystalline titanium is 4.5 g/см^3. That is, the film, as expected, had a lower density, which is due to its structure. The mass of the film, therefore, was – $170.4 \cdot 10^{-6}$ g, and the number of Ti atoms was NTi = mfilm/matom = $2.14 \cdot 10^{18}$ at.

So, the hydrogen concentration in the titanium film was NH / NTi = 1.90, which is close to the stoichiometric dihydride TiH2. Thus, co-deposition of titanium films with hydrogen allows to obtain films with a high hydrogen content, and hydrogen desorption from such films occurs at much lower temperatures than from crystalline powders, which is extremely important for practical applications.

The question of hydrogen desorption mechanisms is essential. Fig. 3 shows the hydrogen-titanium state diagram. The phase diagram shows the regions of existence of dihydride (δ phase), monohydride (β phase), pure hydrogen solution (α phase), and regions of phase coexistence. Also fig. 3 shows the curves of the dependence of the amount of hydrogen remaining in the film on the heating temperature that were obtained from the TDS curve. Similar curves known for crystalline titanium dihydride are shown for comparison. From these curves it is possible to understand how the phase state of the initial sample consisting mainly of titanium dihydride (δ phase) changes during heating. With increasing temperature, the dihydride is rather stable up to temperatures of about 200°C for the film, and for the crystalline sample it is rather stable up to about 400°C. Below these temperatures, a small amount of the δ phase nevertheless decomposes, and hydrogen from the solution quickly escapes into the vacuum, which is seen in the TDS spectrum as a sluggish low-temperature shoulder below about 500 K. After that, the dihydride decomposition starts more intensively, while the hydrogen concentration in solution remains small, and the δ phase remains as the predominant one in the samples, and the dissolved hydrogen quickly escapes into vacuum. As the temperature further increases, the system passes to the state of coexistence of dihydride and monohydride, and then to pure monohydride (β phase). By this point, a little more than a half of the initial hydrogen remains in the sample. The hydrogen that escapes in the TDS between about 500 K and about 600 K corresponds to these transitions. After the formation of the pure β phase, its decomposition is very rapid with the appearance of a large amount of dissolved hydrogen, which leaves the sample in the main peak of the TDS at 600 K. The concentration of hydrogen in solution is high, which corresponds to the coexistence of α and β phases in the

concentration range H/Ti = 0.1-0.6. After the complete decomposition of the monohydride, the dissolved hydrogen remaining in the sample slowly leaves the sample as the temperature increases.

The nature of hydride decomposition in crystalline samples is the same, but occurs at higher temperatures

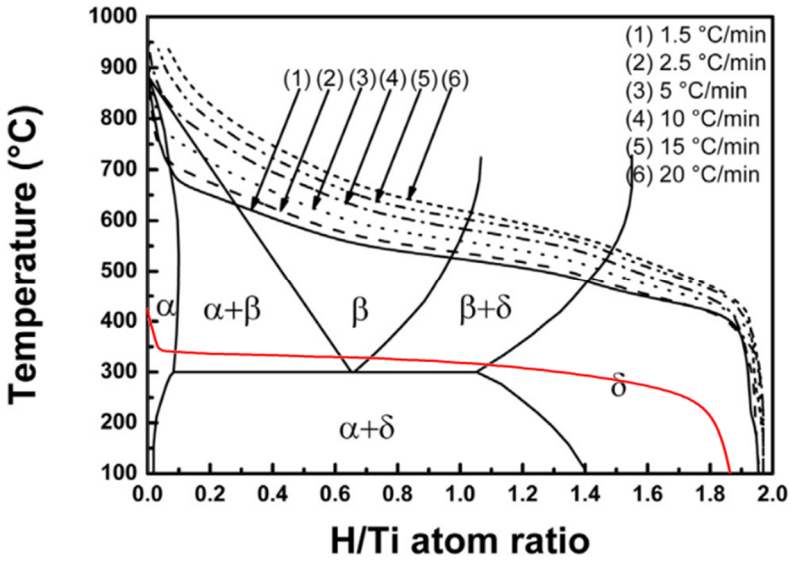


Fig. 3. Phase diagram of hydrogen-titanium and curves corresponding to the states occurring during heating of samples. The red line is the curve obtained for the film. Interrupted lines 1-6 are typical curves for a crystalline sample

Thus, the work shows that

[1] Co-deposition of titanium and hydrogen films allows to obtain titanium dihydride with the ratio close to stoichiometric one

[2] Hydrogen desorption from hydrogenated co-deposited films occurs at lower temperatures than from crystalline powders saturation in gas.

[3] The decomposition of titanium dihydride films while heating follows the chain δ→(β+δ)→β→(β+α)→α.

Секция № 6. Ионное облучение в биологии и медицине

Section 6. Ion irradiation in biology and medicine

ИМПУЛЬСНЫЕ УСКОРИТЕЛИ ЛЕГКИХ ИОНОВ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВА ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ

LIGHT IONS PULSE ACCELERATORS OF NANOSECOND DURATION AND THE PROSPECT OF THEIR APPLICATION IN NUCLEAR MEDICINE

Г.Е. Ремнев[1], М.В. Журавлев[1], В.А. Рыжков[1]

G.E. Remnev, M.V. Zhuravlev, V.A. Ryzhkov

Томский политехнический университет, г. Томск

Импульсные ускорители легких ионов наносекундной длительности с энергией до 10^7 эВ можно рассматривать как новый эффективный инструмент для использования в области ядерной медицины. Для ускорителей данного типа характерен высокий темп ускорения ионов 5×10^5 эВ/см для прямых методов ускорения ионов и $(1\text{-}3)\times10^6$эВ/см для коллективного метода ускорения ионов Высокий темп ускорения заряженных частиц определяет сравнительно малые размеры рабочей камеры, радиационной защиты и сниженные требования к вакуумным условиям.

В докладе приводятся результаты экспериментальных НИР в направлении синтеза ультракороткоживущих изотопов медицинского назначения. На лабораторных вариантах импульсных ускорителей легких ионов исследована возможность синтеза ультракороткоживущего изотопа ^{11}C при воздействии коллективно ускоренного импульсного пучка дейтронов на бор содержащую керамическую мишень, реакция $^{10}B\ (d, n)^{11}C$.

Обосновывается возможная перспектива расширенного практического использования данного типа ускорителей не только в диагностических, но и в терапевтических целях. Последнее связывается с генерацией импульсных потоков нейтронов на основе пучков протонов и дейтерия. Импульсный характер воздействия ионов высокой средней мощности на мишень определяет дополнительные специальные требования к ней.

При финансовой поддержке РНФ, проект № 23-19-00614 (https://rscf.ru/project/23-19-00614/).

СООТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ МОРФОЛОГИЕЙ ПОКРЫТИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ НА ЭЛЕКТРОДАХ, ЁМКОСТЬЮ ИХ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И НАЧАЛЬНЫМ РЕЛЬЕФОМ ПОДЛОЖКИ

CORRESPONDENCE BETWEEN THE MORPHOLOGY OF COATINGS CREATED BY PLASMA METHODS ON ELECTRODES, THE CAPACITY OF THEIR DOUBLE ELECTRIC LAYER AND THE INITIAL RELIEF OF THE SUBSTRATE

О.И. Обрезков[1], М.Ю. Нагель[1,2], Ю. В. Мартыненко[1,3], Б.И. Хрипунов[1], О.Л. Шутьев[1], С.Л. Шевчук[1], Ю.В. Капустин[1], Ю.И. Рукина[1,3], С.Н. Кочетов[1,2] ,Ф.В. Трубин[1]

O.I. Obrezkov[1], M.Y. Nagel[1,2], Yu.V. Martynenko[1,3], B.I. Khripunov[1], O.L. Shutiev[1], S.L. Shevchuk[1], Yu.V. Kapustin ,Yu.I. Rukina[1,3], S.N. Kochetov[1,2], F.V. Trubin[1]

[1]ОППТ ОПТ ККЯТЭТ НИЦ «Курчатовский институт», пл. Курчатова 1, Москва, Россия

[2]Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный (МО), Институтский переулок, д. 9

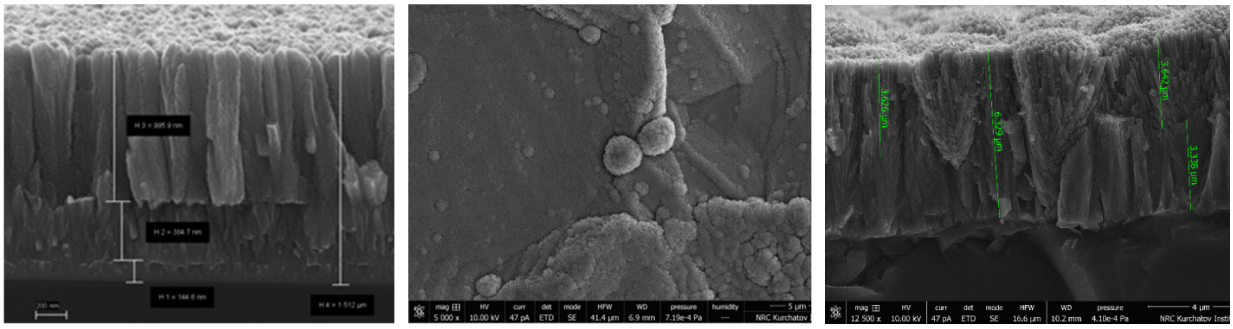
[3]Лаплаз, НИЯУ МИФИ, Каширское ш. 31, Москва, Россия

The electrodes of pacemakers and supercapacitors should have a maximally developed surface to increase the capacity of the double electric layer (DEL). This is usually achieved by applying coatings with a columnar structure. It is shown that the treatment of the substrate with sandblaster, laser, or helium plasma with a regime similar to that used to obtain the structure of a metallic «fuzz» increases the capacity of the DEL and accelerates its depolarization.

Высокая ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС), образующегося на границе электрода с электролитом, важна для ряда приложений, в частности, производства электродов кардиостимуляторов и суперконденсаторов [1, 2]. Как правило это достигается с помощью создания на электродах покрытий с развитым рельефом поверхности. Одним из наиболее эффективных способов создания таких покрытий является магнетронное напыление – оно позволяем получать покрытия с глубоким столбчатым рельефом (см. рис. 1 *а*) [3].

Варьирование условий осаждения: давления и состава газа в камере, а также температуры подложки и потенциала смещения на образец позволяет влиять на морфологию покрытия: толщину столбов и размер пор между ними. Однако подобное

варьирование условий осаждения позволяет увеличить ёмкость ДЭС всего лишь в 2-3 раза при фиксированной толщине столбчатого покрытия, что наблюдалось, например, в [2].



а) **б)** **в)**

Рис. 1. Столбчатое покрытие TiN на образец электрода кардиостимулятора, полученное методом магнетронного напыления. а) – на гладкой подложке, б, в)- на подложке с начальными неровностями, созданными механической обработкой

Для электродов суперконденсаторов важна статическая ёмкость, которая увеличивается с ростом толщины покрытия. Для электродов кардиостимулятора важна ёмкость в переходном процессе подачи кардиоимпульса (порядка мс), которая существенно зависит от времени и напряжения ДЭС [3] и может быть много меньше статической ёмкости. В её формировании, по-видимому, участвует только верхняя часть структуры покрытия [4]. Для разных задач необходимо уметь получать покрытия с принципиально разной морфологией: для электродов суперконденсаторов важна статическая ёмкость и, соответственно, способность покрытия накапливать заряд в порах рельефа по всей его толщине, а для покрытий кардиоэлектродов – способность быстро создать высокую ёмкость ДЭС в переходном процессе подачи импульса стимуляции и обеспечить быструю деполяризацию ДЭС после импульса. Это требует увеличения площади вершин рельефа, доступной для быстрого формирования ДЭС и ширины полостей между столбами покрытия и может быть реализовано созданием участков подложки с радиусом кривизны меньшем или сравнимым с длиной столбов L и более быстрым ростом покрытия на них, что должно приводить к образованию расходящихся столбов и росту кустообразных и глобулярных структур, изображенных на рис. 1, *б*) и 1, *в*).

Создание на подложке неровностей указанного размера обеспечивает преимущественный рост покрытия на них с расходящимися столбами,–причём угол расхождения формируется как за счет геометрических факторов, так и, возможно в результате расщепления растущего кристалла, вызванного напряжениями материала. Методом создания неровностей может быть механическая (пескоструйная), химическая

(травление), лазерная обработка, воздействие гелиевой плазмой с режимами, аналогичными используемым для получения структуры металлического «пуха» [5].

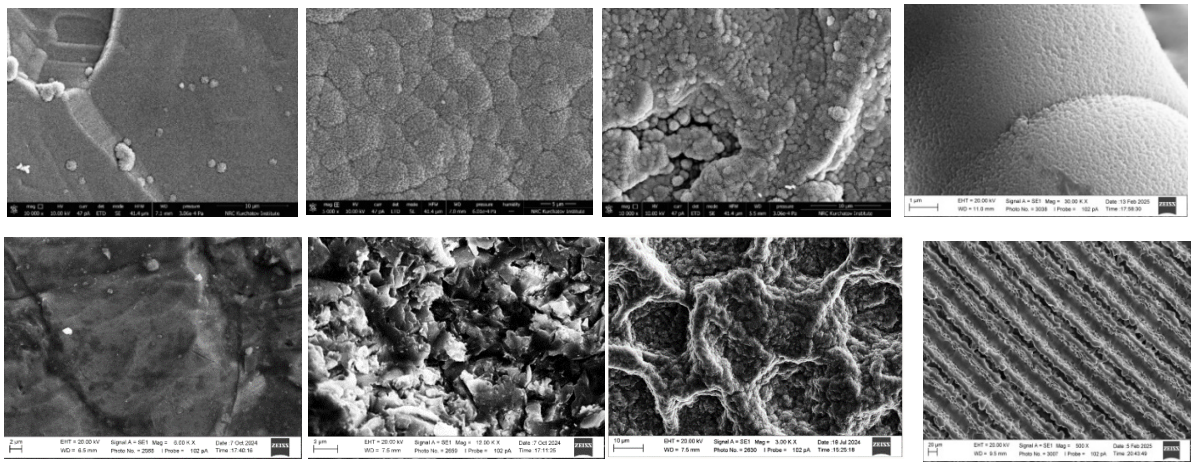
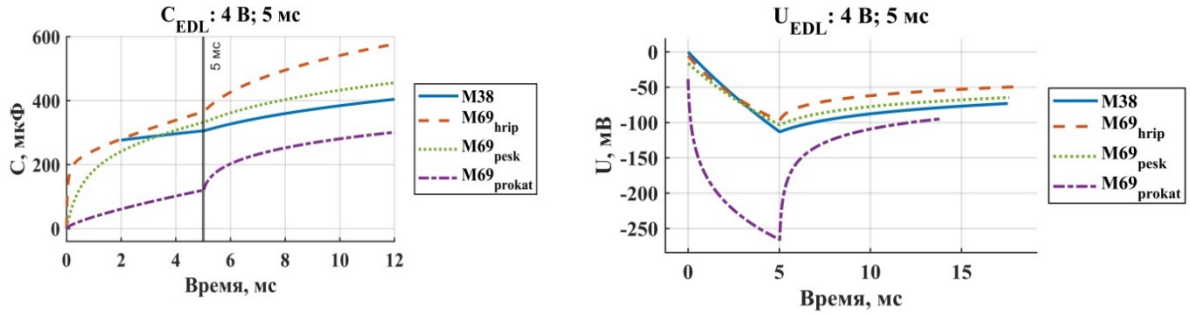


Рис. 2. Микроскопия поверхностей исследуемых образцов с разной подготовкой подложки. Внизу – обработанная подложка Ti, сверху, над ней – покрытие TiN, полученное на этой подложки. Слева направо: Ti прокат, пескоструйная обработка, обработка гелиевой плазмой, лазерная обработка

На рис. 2 показаны структуры предварительно обработанной подложки и полученных на этих подложках покрытий. Видно, как рельеф подложки микронного размера покрывается столбчатой структурой. Образующая структура сочетает развитость рельефа подложки и расходящихся столбов. Кроме того, появляются, особенно после плазменной обработки, глобулы, также покрытые расходящимися столбами. Они могут образовываться на изломах подложки.

Сравнительные измерения ёмкости покрытия кардиоэлектрода с различной начальной подготовкой подложки и последующим нанесением покрытия магнетронным методом (при фиксированных условиях) при подаче модельных прямоугольных импульсов длительностью 5 мс и амплитудой 4 В показаны на рис. 3.



а) б)

Рис. 3. Сравнение ёмкостей (а) и остаточных поляризаций ДЭС (б) для покрытия электродов с различной начальной подготовкой подложки. Штриховая линия-плазменная обработка, точки - пескоструйная обработка, точки со штрихами - прокат. Сплошная линия – референсное покрытие большой толщины с предварительной пескоструйной обработкой подложки

Из рис. 3 видно, что предварительная пескоструйная и, особенно, плазменная обработка подложки привели к существенному увеличению ёмкости ДЭС покрытия. Увеличение ёмкости приводит к уменьшению напряжения в конце импульса и, соответственно, к более низкой поляризации после импульса, что особенно важно для кардиостимулятора, работающего в режиме «автозахвата», который позволяет автоматически регулировать настройку кардиостимулятора.

[1] М. Шальдах, Электрокардиотерапия, СПб: «Северо-Запад», 1992.

[2] N. Sun, D. Zhou, W. Liu, A. Li, Y. Su, P. Jiang, Y. Zou, S. Shi, F. Liu, Journal of Power Sources. 489(2021), 229406.

[3] О.И. Обрезков, М.Ю. Нагель, Ю.В. Мартыненко, Ю.И. Рукина, Успехи прикладной физики. 11(2023), № 5, 455.

[4] О.И. Обрезков, Ю.В. Мартыненко, М.Ю. Нагель, О.Л. Шутьев, С.Л. Шевчук, Ю.И. Рукина, В.Е. Мисников, С.Н. Кочетов, М.А. Бажин, Д.И. Минаев, А.Б. Мищенко, Т.В. Чурина, Вопросы атомной науки и техники, сер. Термоядерный синтез. 47(2024), 98.

[5] Yu. V. Martynenko, M.Yu. Nagel, Plasma Physics Reports. 38(2012), 996.

ВЧ-МАГНЕТРОННЫЕ БИОПОКРЫТИЯ: СТРУКТУРА, КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА, МЕДИЦИНСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
RF-MAGNETRON BIOCOATINGS: STRUCTURE, CORROSION PROPERTIES, MEDICAL APPLICATIONS

Ю.П. Шаркеев[1,2], К.А. Просолов[1], К.С. Попова[1], Т.Д.Джамбулова[2]
Yu.P. Sharkeev, K.A. Prosolov, K.S. Popova, T.D. Dzhambulova

[1]*Лаборатория физики наноструктурных биокомпозитов, ИФПМ СО РАН, Академический пр. 2/4, Томск, РФ,* sharkeev@ispms.ru
[2]*Инженерная школа ядерных технологий, ТПУ, Ленина пр. 30, Томск, РФ*

An RF magnetron sputtering to deposit advanced biocoatings – including multi-layer systems engineered to regulate the biodegradation of magnesium alloys – represents a promising frontier in both materials science and biomedical engineering. The demonstrated ability of these coatings to significantly reduce corrosion activity paves the way for the development of safe, durable implants that meet the rigorous standards of modern medicine and physiology.

Модификация поверхности медицинских имплантатов – быстро развивающаяся междисциплинарная область науки, которая объединяет материаловедов, физиков, биологов и медиков. Улучшение медицинских имплантатов с точки зрения их биосовместимости, гемосовместимости, антибактериальных свойств, остеоинтеграции и остеоиндукции – основное направление современных исследований. Вышеперечисленные свойства определяют желаемый биологический ответ организма на внедренный имплантат, клетки должны адгезировать на поверхности и функционировать должным образом для обеспечения успеха приживления имплантата без осложнений. Для улучшения перечисленных свойств применяют различные методы модификации поверхности имплантатов. Одним из успешных способов является физическое осаждение тонких многокомпонентных покрытий из паровой фазы (метод PVD).

Одним из методов PVD является магнетронное распыление керамических, металлических, композитных мишеней для формирования тонких плотных покрытий различного элементного и фазового составов, реализующих комплекс биологических, механических и физических свойств. В случае использования мишени из

непроводящих керамических материалов, применяют высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление.

Возникновение бактериальной инфекции при оперативном хирургическом вмешательстве, связанном с установкой имплантата, остается актуальной проблемой современной медицины. Для решения данной проблемы предложено применять антибактериальные кальцийфосфатные покрытия, которые обеспечат необходимое количество биодоступного фосфата кальция для ускоренного лечения костных дефектов. Добавки в виде ионов цинка или меди придают местный антибактериальный эффект покрытию [1]. Реализован метод ВЧ магнетронного распыления кальцийфосфатов, легированных цинком, медью, серебром и другими элементами, обеспечивающих долговременный антибактериальный эффект и прочную остеоинтеграцию имплантатов с костной тканью.

Магниевые сплавы, обладая высокой биосовместимостью и способностью стимулировать регенерацию тканей, характеризуются, однако, высокой скоростью коррозии в агрессивной биологической среде. Это приводит к преждевременному растворению материала, что ограничивает срок службы таких изделий в качестве временных имплантатов. В связи с этим нами предложен подход к получению многослойных систем покрытий, направленных на снижение скорости биорезорбции подложки и обеспечение устойчивости конструкции, а также приданию новых функциональных свойств. Применение трехслойного покрытия, состоящего из кальцийфосфатного (КФ) слоя, полимерного биорезорбирующего слоя на основе сополимера полимолочной и полигликолиевой кислот (PLGA) и защитного слоя, полученного методом ВЧ магнетронного распыления оксида циркония (ZrO_2), позволяет добиться синергетического эффекта, где каждый компонент выполняет свою специфическую функцию. КФ слой обеспечивает биологическую активность, стимулируя рост костной ткани, а его структура в аморфном состоянии, полученная в результате микродугового оксидирования, способствует равномерному высвобождению ионов кальция и фосфора. Промежуточный слой из PLGA значительно улучшает адгезию между КФ слоем и верхним оксидным покрытием, одновременно служа барьером для проникновения биологических жидкостей к магниевой подложке, что существенно снижает скорость коррозионных процессов. Верхний защитный слой из оксида циркония обладает высокой химической инертностью, создавая барьер для агрессивных сред и предотвращая миграцию ионов с поверхности имплантата, а также улучшает механические свойства поверхности.

Наши исследования показали, что изменение мощности ВЧ источника, давления в камере, расстояния от мишени до подложки и времени процесса осаждения приводит к значительным изменениям в морфологии и микроструктуре слоев на основе ZrO_2 и PLGA. Увеличение мощности и времени осаждения, как правило, приводит к формированию более плотных и менее пористых слоёв, что способствует снижению скорости коррозии за счёт уменьшения числа путей для проникновения электролита в случае ZrO_2, но на ряду с этим ведет к увеличению радиационных дефектов, повышению температуры поверхности и изменению молекулярной массы PLGA, что негативно сказывается на параметрах композита. В связи с этим, особое внимание в наших исследованиях уделялось оптимизации параметров модификации поверхности полимерного слоя в условиях плазмы ВЧ-магнетронного разряда. Модификация полимеров в данных условиях сопряжена с риском возникновения радиационных дефектов, которые могут негативно сказаться на механических свойствах и биосовместимости материала. Для минимизации таких эффектов были разработаны режимы, предусматривающие поддержание температуры ниже температуры стеклования PLGA но при этом, способствующих образованию тонкого функционального слоя с оптимальной толщиной [2]. Это позволило значительно улучшить адгезионные свойства и обеспечить устойчивость интерфейсов между слоями, что в свою очередь способствует снижению электрохимической активности поверхности и замедлению процессов коррозии магниевых сплавов в физиологической среде.

Практическая значимость разработанного подхода подтверждается результатами коррозионных испытаний в моделируемых биологических условиях, где образцы, покрытые трехслойным композитом, демонстрировали значительно более низкую скорость биоразложения по сравнению с образцами, имеющими однослойные покрытия или незащищённую поверхность.

Таким образом, метод ВЧ-магнетронного распыления для нанесения биоинертных и биоактивных покрытий на поверхность различных имплантатов и каркасов, изготовленных из металлов, керамики и полимеров, эффективен для использования в медицинских целях. А применение магнетронного распыления для формирования биопокрытий, в том числе посредством разработки трехслойных систем для управления биодеградацией магниевых сплавов, представляет собой перспективное направление в материаловедении и биомедицинской инженерии. Доказанная эффективность данных покрытий в снижении коррозионной активности открывает новые возможности для

создания безопасных и долговечных имплантатов, соответствующих современным требованиям медицины и физиологии.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-13-00359.

[1] Prosolov K. Lastovka V., Khimich M., Glukhov I., Kashin A., Luginin N., Sharkeev Yu. Influence of Cu Substitution on the Properties of Hydroxyapatite Targets and Deposited Coatings //Coatings. 2023. Т. 13. № 8. С. 1410.

[2] Prosolov K., Lastovka V., Luginin N., Khimich M., Kashin A., Eroshenko A., Sedelnikova M., Sharkeev Yu. Synergistic Effects of Sr-CaP and ZrO2 Coatings on the Corrosion Behavior of Magnesium Alloy for Implant // Applications Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques (в печати).

NONEQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE AR PLASMA OF RF AND UHF DISCHARGES: A TOOL FOR MODIFYING THE PHYSICOCHEMICAL AND STRUCTURAL PARAMETERS OF ORGANIC POLYMERS ON CHITOSAN'S FILMS EXAMPLE

V.V. Andreev[1], A.V. Artemyev[1], I.A. Barykov[1], E. I. Grudiev[1], S.A. Dvinin[1,2], A.V. Kalashnikov[1], A.S. Kritchenkov[1], D.V. Chuprov[1]

[1]*RUDN University, Miklikho-Maklaya St., 6, Moscow, Russia, chu_d@mail.ru*

[2]*Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia*

INTRODUCTION

Nowadays, promising applications have emerged in the field of plasma modification of surfaces, such as cleaning, sterilization, modification and coatings for biomedical applications. For these purposes, the functions of biomaterial surfaces are frequently controlled by their contact to biological materials. These functionalities are often used to improve the polymer biocompatibility to obtain a selective control of the biological response. RF and UHF discharges are, beside their fundamental interest, widely used for many applications of plasma processing. Linear plasma devices offer a cost-effective method to perform Plasma Material Interactions (PMI) research to understand critical material issues for any purposes of biomedical application [1, 2]. The proposed a pilot experiment of RAPIRA (Resonant Accelerated Plasma Installation Research & Application) for the development of components, operational regimes and control systems for the linear plasma device that is planned to have the capability to perform such PMI research.

This paper briefly reviews recent work done under low-pressure conditions with chitosan's films. The results of this line of research have direct implications in the areas of physicochemical and structural parameters of organic polymers modifications. To achieve the relevant plasma conditions, high-density plasmas are produced with a helicon source. The so-produced low temperature helicon plasma is then additionally heated with waves in the electron cyclotron resonance frequency domains or each of the plasma generation methods is used in researches separately to determine the optimal degree of impact

EXPERIMENTS & MODELLING

The linear magnetized plasma multistage device RAPIRA was used as a test bed to address anticipated research and development issues associated with RF(Helicon) and UHF

(ECR)-discharges and establish the physics basis for investigation of Plasma Material Interactions (PMI).

The ECR and Helicon setups is parts of the RAPIRA device, which is a cylindrical, linearly magnetized plasma experiment. Fig. 1 shows a schematic drawing of RAPIRA indicating the position of the Helicon and the ECR parts. Installation is a 4.2 m long hybrid stainless steel - quartz vacuum volume. The diameter of the quartz tube is 7 cm, while stainless-steel receiving chamber is of the 0.72 m inner diameter, 2.0 m long.

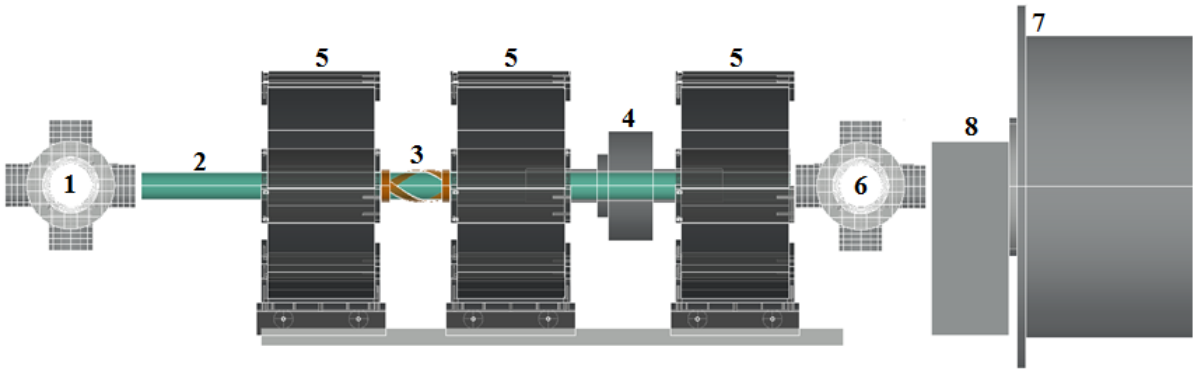


Fig. 1. Multistage device RAPIRA

Vacuum volume including stainless-steel receiving chamber **7**, quartz tube **2** and system of gas feeder **1** (Fig.1) was evacuated down to a base pressure of 10^{-5} Torr by tandem of turbomolecular pump and a rotary pump connected to receiving chamber. Argon gas (*Ar; H_2; N_2; He; Kr*) was fed into the chamber using a mass-flow controller, typical values of pressure during operation lay in the 10 mTorr range. Pressure was monitored using Pirani and ionization gauges. This paper presents the results of processing chitosan films with a Argon plasma flow generated only by a UHF source.

The COMSOL suite has been applied to calculate the electrodynamic properties of the microwave and helicon discharge with the selected excitation systems (half-wave helicon antenna 160x75, 13.56 MHz, cylindrical TE_{111} resonator, 2.45 GHz). The simulations showed reasonable agreement with the measured parameters of RF and UHF systems for plasma with helicon and electron cyclotron heating (ECR).

UHF discharge (ECR SOURCE)

ECR plasma sources are known to provide very high ionization efficiencies due to the resonant transfer of microwave energy to the electrons [3]. The experiments with UHF-discharge have been carried out on the part of RAPIRA, which is sketched in Fig. 1. The UHF-cavity **4** excited by a microwave source in pulsed or continuous operation mode immersed in static magnetic field produced by coils **5** which allows to keep induction within

cavity's volume up to 1500 Gs and variable longitudinal gradients of magnetic field no less 25 Gs/cm. A 2.45 GHz magnetron (Muegge MX3000D-160KL) delivers up to 3 kW of microwave power, which is coupled via a rectangular-to-coaxial waveguide transition into the cavity. The coaxial adapter, waveguide and the cavity were matched. When the cavity is in resonance UHF-power reflection is very small. But if the cavity is loaded by plasma, power reflected from the cavity comes back to the circulator where it can be measured correctly. The use of a circulator with a cooled load virtually removes restrictions on the level of reflected power. The pulse durations of the microwave source can vary widely from 1 s to continuous operation. The cavity is excited by the TE_{111} oscillation mode, which is optimal for generating electron cyclotron resonance plasma under typical conditions.

RF discharge (HELICON SOURCE)

RF discharge Helicon - type are known to efficiently produce high density plasmas [4] and have been exploited as a high-density plasma tool for any PMI. Helicon waves are known as whistler waves, a low-frequency wave, where ω is below plasma frequency ω_p, in between lower hybrid frequency and the electron cyclotron frequency ω_{ce}. Helicon discharge has high ionization efficiency and with lower RF power 1-2 kW relatively fully ionized plasma $n \geq 10^{13}\ cm^{-3}$ can achieve.

The experiments employed half-wavelength right-helical antenna **3** collinear with the DC magnetic field coils **5** (fig.1). The RF antenna emits the 13.56 MHz frequency, and nominal power is about 1000W (RF generator ENI OEM-6) with standard inductive load matching circuit. The power adjustment range is 100-750 W. Depending on the conditions of wave energy absorption in the generated plasma, the reflected power is approximately 2 % to 20 % of the incident power. The duration of the RF source pulses is limited by the heating of the current-carrying parts and the quartz tube and is a few seconds with a duty cycle of about 10-20. The helicon antenna immersed between coils of the electromagnet generates electromagnetic waves effective absorbed by plasma. Required magnetic field produced by coils **5** (fig.1) which allows to keep induction within antenna's volume up to 1500 Gs and variable longitudinal gradients.

Materials

For plasma flow treatment, polymer biocompatible biodegradable films based on natural (chitosan, pullulan, gelatin) and synthetic (polylactide) polysaccharides are produced with the possibility of adding inorganic fillers (0.1-5 % of layered double hydroxide Mg2+/Fe3+ or commercially available montmorillonite). Polymer and composite films are produced by pouring molding solutions into Petri dishes, followed by drying at room temperature at either

60 °C, or 90 °C in a dry oven. Purified water (GF XV) is used as a solvent, and if chitosan is present in the molding solution, a 1 % aqueous solution of acetic acid is used.

To accumulate statistical data on the results of plasma treatment, a lot of six film samples was simultaneously loaded into the receiving chamber. The samples were mounted on a mechanical carousel system that ensured precise positioning of the sample under the plasma flow.

The RAPIRA-Experiments is equipped with a large diagnostic suite. Tabl. 1 gives an overview of the diagnostics used.

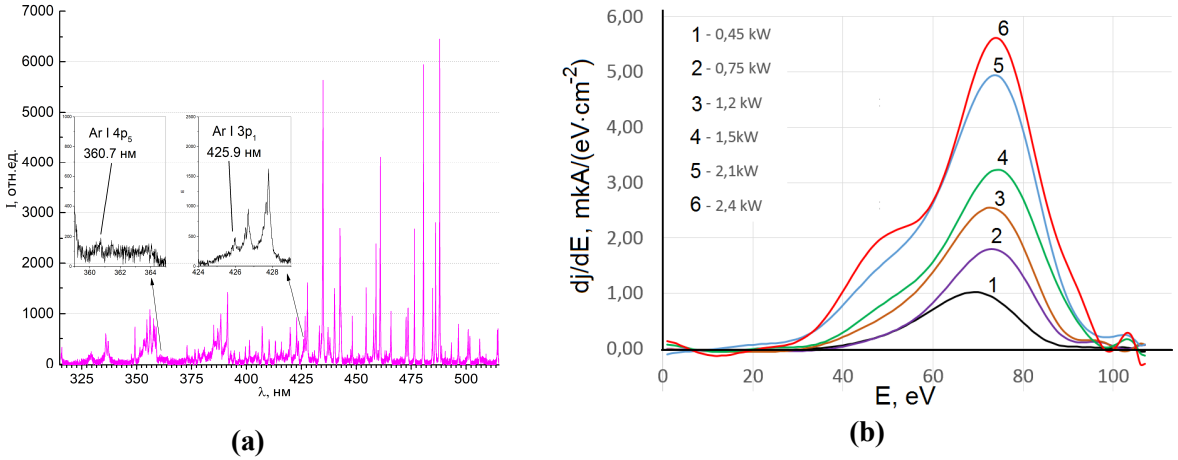
RESULTS AND DISCUSSION

In the main operating modes of the installation, measurements of the plasma flow parameters were carried out in the area of its transportation and in the area of landing on the substrate. Typical results are shown in fig. 2. The EOS gives an estimate (fig. 2 *a*) of the electron concentration, relative to the line intensities of 360.7 nm and 425.9 nm. The average concentration in argon plasma at 1200 W of incident microwave power is $3.4 \cdot 10^{10}$ cm^{-3}.

Tabl. 1. Summary of RAPIRA-Experiments Plasma & Physicochemical Diagnostics

PLASMA DIAGNOSTICS	PHYSICOCHEMICAL DIAGNOSTICS
Falling and reflected power measurements UHF, RF	Contact angle
Distributer pressure measurements	Swelling (%)
Double Langmuir probes (T_e, n_e)	Solubility (%)
Retarding field analyzer probe (ion, electron EDF)	Tensile strength (MPA)
Faraday cup (beam measurements)	Elongation at break (%)
Optical emission spectroscopy (T_e, n_e)	IR- spectroscopy(cm^{-1})

Based on the results of measurements with a retarding field analyzer probe (fig. 2 *b*), an estimate of the ion concentration density in the flow in the area of the sample location was obtained $7.5 \cdot 10^{8}$ cm^{-3}.



(a) **(b)**

Fig. 2. Typical EOS spectrum with marked lines for density analysis (a) and the energy distribution of ion current density in the sample location region with variations in microwave power (b)

The measured parameters make it possible to verify and supplement numerical models for their use as a tool for optimizing the operating modes of the stand.

CONCLUSION

In summary, chitosan coatings can be successfully processed by different plasma with or without additional coupling agents and can be useful for physicochemical and structural parameters modifications of organic polymers. The analysis showed the presence of changes on the surface and in the structure of the polymer. Research will continue in the direction of varying the parameters of the operating modes in order to optimize the impact.

The research was carried out within the State Assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSF-2025-0001)

[1] H.Y. Zhanga, F. Cleymanda, et.al. Carbohydrate Polymers 93 (2013) 401– 411

[2] Shih-Hang Chang∗, Chin-He Chian Applied Surface Science 282 (2013) 735– 740

[3] S. Gammino, L. Celona, et.al. Rev. Sci. Instrum. 81, 02B313 (2010);

[4] F. F. Chen Physics of Plasmas, vol. 3, no. 5, pp. 1783–1793.

ФРАГМЕНТАЦИЯ ДНК ФАГА ЛЯМБДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ЭКСПОНИРОВАНИИ В КОНТЕЙНЕРАХ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МКС

FRAGMENTATION OF LAMBDA PHAGE DNA UNDER THE INFLUENCE OF COSMIC RADIATION DURING PROLONGED EXPOSURE IN CONTAINERS ON THE OUTER SURFACE OF THE ISS

И.Б. Алчинова[1], М.В. Полякова[1], С.А. Харин [2], К.О. Иноземцев[2], М.Ю. Карганов[1]

I.B. Alchinova[1], M.V. Polyakova[1], S.A. Kharin[2], K.O. Inozemtsev[2], M.Yu. Karganov[1]

[1]Лаборатория физико-химической и экологической патофизиологии ФГБНУ «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии», Балтийская ул.,8, Москва, Россия. alchinovairina@yandex.ru

[2]ФГБУН Государственный научный центр Российской Федерации - Институт медико-биологических проблем Российской академии наук (ГНЦ РФ-ИМБП РАН), Хорошевское шоссе 76 А, Москва, Россия

As part of the Biorisk space experiment, containers containing a dry preparation of Lambda phage DNA were exposed on the outer skin of the ISS for a long time (815 and 1179 days). After returning to Earth, the samples were dissolved and subjected to the action of restrictases (BsuR I and Sse9 I), followed by electrophoresis in agarose gel. With increasing exposure time and, accordingly, the absorbed dose (from 614 mGy in the 1st session to 750 mGy in the 2nd session), differences in the size and number of fragments for flight and control samples increase.

Сложный многокомпонентный состав ионизирующего космического излучения (КИ) обуславливает многообразие наблюдаемых радиобиологических эффектов, которые могут быть связаны с дополнительными радиационными рисками для космонавтов, длительное время пребывающих на борту Международной космической станции (МКС) [1]. Биологическое действие слабоионизирующего компонента КИ (в основном, высокоэнергетических протонов и электронов с малыми значениями линейной передачи энергии - ЛПЭ) может реализоваться в значительной степени посредством образования свободных радикалов, образующихся из молекул воды. В то же время, быстрые тяжелые ионы (БТИ) из состава галактических космических лучей с большими значениями ЛПЭ (также, как и более медленные осколки ядер,

образующиеся в биологической ткани под действием высокоэнергетических протонов и нейтронов) могут оказывать непосредственное воздействие на ДНК [2, 3]. Наибольшими значениями ОБЭ обладают сильноионизирующие тяжелые ионы с величинами ЛПЭ от 100 до 200 кэВ/мкм в воде [4], которые наблюдаются в потоках заряженных частиц КИ на борту МКС [5]. В живой клетке после радиационного повреждения, активируются механизмы репарации, которые могут частично восстанавливать произошедшие разрывы молекулы ДНК [2]. Для более точной оценки и описания радиобиологического эффекта представляется необходимым исключить эффект репарации после облучения, ввиду чего в качестве объекта исследования должна быть выбрана чистая и сухая ДНК. Предварительные результаты экспонирования на борту МКС сухих клеток лимфоцитов человека и костного мозга мышей показывают заметную степень фрагментации ДНК при воздействии относительно малых доз КИ: поглощенной дозы от 50 до 370 мГр, эквивалентной дозы от 100 до 710 мЗв [5]. Более перспективным объектом исследования представляется ДНК фага Лямбда, для которой ранее были выполнены только наземные модельные эксперименты на ускорителе тяжелых ионов [6].

Материалы и методы исследования. В рамках космического эксперимента «Биориск» проводилось длительное экспонирование на внешней обшивке МКС специализированных контейнеров, содержащих, в том числе препарат ДНК фага Лямбда № D11 (ООО «СибЭнзайм», РФ). При подготовке к космическому полету раствор ДНК с концентрацией 500 мкг/мл наносили на тонкую полимерную пленку в количестве 60 мкл. Образцы высушивали на воздухе и герметизировали в стерильной упаковке. Контрольный материал хранили на Земле в лабораторных условиях. Специализированные контейнеры были доставлены на МКС и установлены на внешней поверхности. Контроль поглощенной дозы КИ осуществлялся предварительно отобранными по чувствительности детекторами термолюминесцентными монокристаллическими ДТГ-4 (Ангарский филиал ООО «ЦЕНТРОТЕХ-ИНЖИНИРИНГ», РФ). По истечении времени экспозиции ($1^{ый}$ сеанс – 815 сут, $2^{ой}$ сеанс – 1179 сут) полетные образцы были доставлены на Землю и переданы в лабораторию для исследования. Образцы смывали с пленки 60 мкл воды, концентрацию ДНК в препаратах оценивали по оптической плотности раствора при 260 нм по отношению к воде на спектрофотометре NanoDrop 1000 (Thermo Scientific, США). Образцы обрабатывали рестриктазами BsuR I и Sse9 I (ООО «СибЭнзайм», РФ) в соответствии с рекомендациями производителя. Электрофоретическое разделение

полученных после рестрикции фрагментов проводили в 1,5 % агарозном геле в TBE-буфере, нанося на лунку по 600 нг ДНК. Параметры тока I = 0,02 А; U = 65 В. Длительность электрофореза составляла 2 ч 20 мин. Окраску геля проводили бромистым этидием. Обработку полученных изображений проводили с использованием программного обеспечения GeneTools (Gene Tools, LLC, США) и пакета анализа данных программы Microsoft® Excel. Определение размеров визуализируемых фрагментов проводили, ориентируясь на картину разделения оснований маркера ДНК Step 100 Long DNA Ladder (ООО «Биолабмикс», РФ).

Считывание термолюминесцентных детекторов проводили на установке «HARSHOW-3500» (Thermo Scientific, США) по методике, описанной в работе [7]. Проводилась послеполетная индивидуальная калибровка детекторов каждой летной партии на иррадиаторе Thermo Electron Corporation (Thermo Scientific, США) модели 2210 с источником $^{90}Sr/^{90}Y$. Величина отпущенной дозы составила: 560 ± 60 мГр (в воде).

Статистическую обработку данных по светимости проводили с помощью стандартного пакета программы «Statistica 8» (ЗАО «Статсофт Раша», РФ). Использовали U-критерий Манна-Уитни. Значимыми считали различия при $p < 0,05$. Данные на графиках представлены в виде средних значений.

Результаты и обсуждение. Обработку электрофореграмм и представление результатов осуществляли по методике, описанной в работе [6] с небольшими модификациями. Количественная оценка вклада светимости фрагмента ДНК в общую светимость всех фрагментов (y) в зависимости от его размера (x), несмотря на сложную форму денситограммы, может быть в первом приближении представлена моделью $y = a*x^2 + k*x + b$, в результате МНК аппроксимации исходных данных. Результат аппроксимации для каждого набора данных представлен на рис. 1.

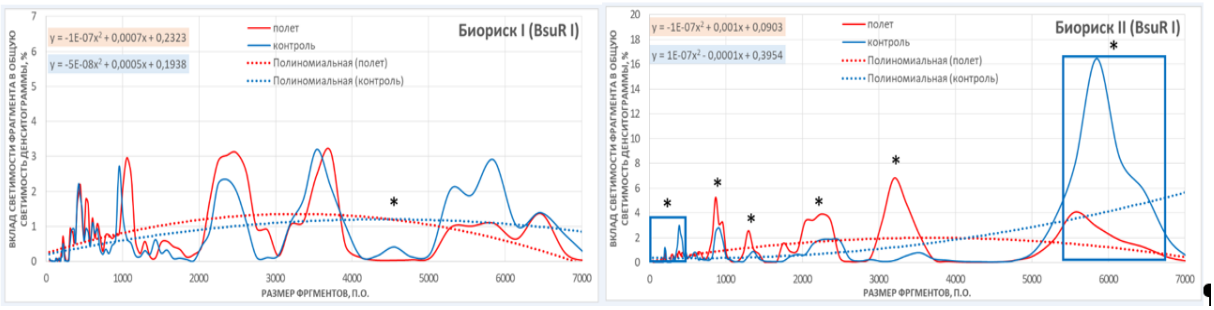


Рис. 1. Денситограммы фрагментов ДНК фага Лямбда после обработки рестриктазой BsuR I. Приведены усредненные данные из 10 электрофоретических разделений. Слева – 1 сеанс, справа – 2 сеанс. * $p<0.05$

Видно, что с увеличением времени экспозиции и, соответственно, величины поглощенной дозы КИ (от 614 мГр в 1ом сеансе, до 750 мГр во 2ом сеансе), возрастают различия в размерах и количестве фрагментов для полетных и контрольных образцов. Аналогичные пропорциональные изменения в светимости фрагментов ДНК наблюдались ранее для лимфоцитов человека и клеток костного мозга мышей в герметичном отсеке МКС [5], и в модельных экспериментах с ДНК фага Лямбда на ускорителе тяжелых ионов [6].

Основной пробел в современном понимании биологического действия БТИ на структуру ДНК связан, по нашему мнению, с отсутствием адекватных моделей, описывающих физические, химические и биологические процессы, развивающиеся во временном интервале, начинающемся с фемтосекунд после пролёта иона и ограниченных нанометрической областью, окружающей траекторию частицы [6].

В то же время, полученные данные в дальнейшем позволяют построение искомой зависимости «доза-эффект» и соответствующей математической модели радиобиологического эффекта, что являются критическим для космической радиобиологии [8].

Работа выполнена в рамках ГЗ ФГБНУ «НИИОПП» «Оценка физиологического баланса организма при воздействии экстремальных факторов среды» (FGFU-2025-0003). Работа ГНЦ РФ-ИМБП РАН выполнена в рамках Программы Фундаментальных научных исследований РАН (FMFR-2024-0035; FMFR-2024-0036).

[1] Shavers M., Semones E., Tomi L., Chen J., Straube U., Komiyama T., Shurshakov V., Li C. Rühm, W. Space agency-specific standards for crew dose and risk assessment of ionising radiation exposures for the International Space Station. Z Med Phys. 2024 34(1):14-30. https://doi.org/10.1016/j.zemedi.2023.06.005

[2] Averbeck D., Salomaa S., Bouffler S., Ottolenghi A., Smyth V., Sabatier L. Progress in low dose health risk research: Novel effects and new concepts in low dose radiobiology. Mutat Res Rev Mutat Res. 2018 776:46-69.

[3] Shafirkin A.V., Grigoriev Y.G., Ushakov I.B. Shurshakov V.A. Biological Effectiveness of Fast Neutrons and Accelerated Multicharged Ions for Derivation of a New Dependence of Space Radiation Quality Coefficients on Linear Energy Transfer. Hum Physiol. 2022 48(7):871-880.

[4] Friedrich T., Scholz U., ElsäSser T., Durante M., Scholz M. Systematic analysis of RBE and related quantities using a database of cell survival experiments with ion beam irradiation. J Rad Res. 2013 54(3):494-514.

[5] Karganov M.Y., Alchinova I.B., Yakovenko E.N., Kushin V.V., Inozemtsev K.O., Strádi A., Szabó J., Shurshakov V.A., Tolochek, R.V., 2017. The “PHOENIX” space experiment: Study of space radiation impact on cells genetic apparatus on board the international space station. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 784, No. 1, p. 012024). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1742-6596/784/1/012024

[6] Karganov M.Yu, Alchinova I.B., Polyakova M.V., Feldman V.I., Gorbunov S.A., Ivanov O.M, Rymzhanov R.A., Skuratov V.A., Volkov A.E. Stability of dry Phage Lambda DNA irradiated with swift heavy ions. Rad Phys Chem. 2019 162:194-198. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.048

[7] Stradi A., Szabo J., Inozemtsev K.O., Kushin V.V., Tolochek R.V., Shurshakov V.A., Alchinova I.B., Karganov M.Yu. - Comparative radiation measurements in the Russian segment of the International Space Station by applying passive dosimeters. Rad Meas. 2017 106:267-272.

[8] Strigari L., Strolin S., Morganti A.G., Bartoloni A. Dose-effects models for space radiobiology: an overview on dose-effect relationships. Front Public Health. 2021 9:733337. https://doi.org/10.3389/fpubh.2021.733337

ЭРОЗИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО АЛЬФА И ОМЕГА ТИТАНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ Ar^+ С ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ
EROSION OF NANOSTRUCTURED ALPHA AND OMEGA TITANIUM UNDER 30 keV Ar^+ IRRADIATION

Н.Н. Андрианова[1,2], А.М. Борисов[1,2,4*], М.А. Овчинников[1],
Р.Р. Мулюков[3], Р.Р. Тимиряев[3], Р.Х. Хисамов[3**]
N.N. Andrianova[1,2], A.M. Borisov[1,2,4], M.A. Ovchinnikov[1],
R.R. Mulyukov[3], R.R. Timiryaev[3], R.Kh. Khisamov[3]

[1]НИИЯФ МГУ, Москва, Россия
[2]МАИ (НИУ), Москва, Россия
[3]ИПСМ РАН, Уфа, Россия
[4]МГТУ «СТАНКИН», Москва, Россия
[*]anatoly_borisov@mail.ru,[**]r.khisamov@mail.ru

The erosion of nanostructured α-Ti and ω-Ti with the grain size of 100-200 nm under 30 keV Ar^+ high-fluence irradiation is investigated. In the result of ion irradiation, the cone morphology on the surface of nanostructured Ti is formed. The measured sputtering yield for ω-Ti is turned out higher of 3% than sputtering yield for α-Ti. The difference of sputtering yield for both crystal phases is associated with the different atomic density of that.

В [1-3] найдено, что облучение ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ наноструктурного α-Ti (ГПУ решетка) приводит к формированию на его поверхности конусной морфологии, которая проявляет антибактериальные свойства и имеет перспективы применения в качестве медицинских имплантов. Вместе с тем, как известно, чистый Ti при комнатной температуре, кроме ГПУ решетки, может существовать также в гексагональной примитивной решетке (ω-Ti). ω-фаза в Ti образуется при высоких давлениях, и ее можно получить, например, интенсивной пластической деформацией [4]. В настоящей работе проведено сравнительное исследование эрозии наноструктурного α- Ti и ω-Ti при облучении ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ.

Материалом для исследований являлся технически чистый титан марки ВТ1-0 (Grade 2). Наноструктуру в образцах получали интенсивной пластической деформацией методом кручения под высоким давлением [1-3]. Для деформации использовали наковальни с углублениями в их центре диаметром 12 мм, глубиной 0.25 мм.

Деформацию осуществляли при давлении 50 тонн для формирования наноструктуры в α-Ti (без ω-фазы) и при давлении 120 тонн для формирования наноструктуры с ω-фазой. Число оборотов наковальни было равным 10. Образцы в процессе деформации не нагревались выше 50°C. Полученные образцы имели вид дисков диаметром 12 мм толщиной 0.6-0.7 мм. Поверхность образцов механически шлифовали и полировали. Микроструктуру исследовали просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), рентгеновской дифракцией.

Образцы Ti облучали нормально падающими ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [5]. Поток ионов составлял ~ 10^{15} ион/см^2·с$^{-1}$. Облучение проводили многократно с шагом по флуенсу $\Phi \approx 6\times10^{18}$ ион/см^2 до суммарного $\Phi \approx 1.8\times10^{19}$ ион/см^2. Образцы в процессе облучения не нагревались выше 50°C. Коэффициент распыления *Y* определили весовым способом. Коэффициент ионно-электронной эмиссии γ определили как отношение тока вторичных электронов, эмитированных с образца, к току упавших на образец ионов. Морфологию поверхности исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

ПЭМ исследования показали, что в результате интенсивной пластической деформации в образцах Ti сформировалась наноструктура с размером зерен/фрагментов 100-200 нм. Размер области когерентного рассеяния рентгеновских лучей составил 80 нм. На рентгеновских спектрах наноструктурных образцов Ti (полученных деформацией при давлении 50 тонн) наблюдались пики, соответствующие α-Ti, что совпадало с пиками для отожженного при 800°C крупнозернистого α-Ti с размером зерен до 100 мкм. Деформация образцов Ti при давлении 120 тонн привела к появлению на спектре пиков, соответствующих ω-фазе. Интенсивность пиков, соответствующих α-Ti, при этом, существенно уменьшилась. Объемная доля ω-фазы достигала 90 %, что согласуется с данными [4].

В результате ионного облучения с флуенсом $\Phi \approx 6\times10^{18}$ ион/см^2 наноструктурного α-Ti и наноструктурного Ti с большой долей ω-фазы на их поверхности развилась конусная морфология. С повышением Φ конусная морфология сохранялась, ее вид оставался неизменным. Соответственно, такая конусная морфология являлась квазистационарной. На рис.1. представлена конусная морфология, полученная при суммарном флуенсе $\Phi \approx 1.8\times10^{19}$ ион/см^2. Высота конусов достигает 400 нм, радиус закругления при вершине ~ 10 нм, периодичность расположения по поверхности – 200 нм. Диаметр основания конусов не превышал

100 нм, что коррелирует с размером зерен/фрагментов и размером области когерентного рассеяния наноструктурных образцов Ti.

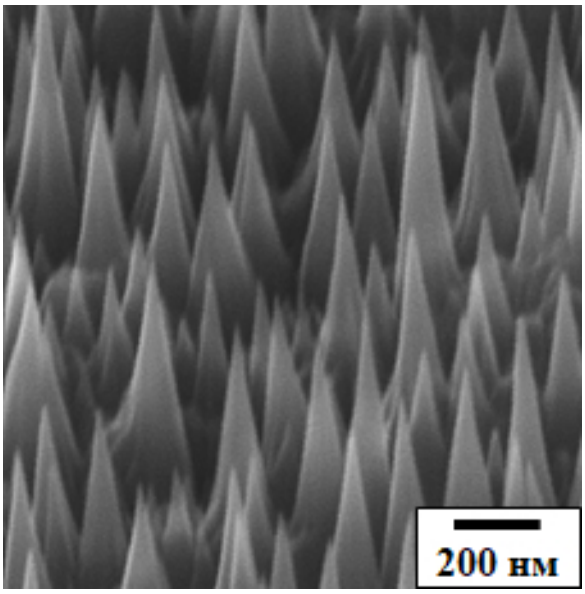


Рис.1. РЭМ изображение поверхности наноструктурного Ti после облучения ионами Ar+ с энергией 30 кэВ с флуенсом 1.8×10^{19} ион/см^2

Измерения зависимости коэффициентов Y и γ от флуенса облучения представлены на рис. 2. Видно, что коэффициенты распыления и ионно-электронной эмиссии не зависят от флуенса облучения, что обусловлено развитием квазистационарной морфологии поверхности и, соответственно, стационарным коэффициентам Y и γ. Коэффициент распыления Y наноструктурного ω-Ti заметно превышает коэффициент Y наноструктурного α-Ti, в то же время коэффициенты γ для двух этих фаз был одинаковыми. Средние значения коэффициентов распыления для наноструктурного α-Ti и ω-Ti составили: $Y_{\alpha\text{-Ti}}$–1.17 ат/ион, $Y_{\omega\text{-Ti}}$–1.21 ат/ион. Различие коэффициентов распыления связано, очевидно, с различием двух кристаллических решеток Ti.

В [6] показано, что увеличение атомной плотности n вызывает повышение коэффициента распыления Y. Параметры кристаллической решетки для ω-Ti: $a = b = 4.57$ Å, $c = 2.83$ Å, $V_\omega = 51.06$ Å^3, $\rho_\omega = 4.67$ г/см^3, число атомов на ячейку – 3 [7], атомная плотность n_ω – 5.87×10^{22} ат/см^3; параметры решетки для α-Ti: $a = b = 2.94$ Å, $c = 4.64$ Å, $V_\alpha = 34.64$ Å^3, $\rho_\alpha = 4.59$ г/см^3, число атомов на ячейку – 2 [7], атомная плотность n_α – 5.77×10^{22} ат/см^3. Атомная плотность ω-фазы на 2 % больше, чем плотность α-фазы (n_ω-$n_\alpha/n_\alpha \approx 0.02$). Соответственно, небольшой, около 3 %, увеличенный коэффициент распыления $Y_{\omega\text{-Ti}}$ относительно $Y_{\alpha\text{-Ti}}$ ($Y_{\omega\text{-Ti}}$-$Y_{\alpha\text{-Ti}}/Y_{\alpha\text{-Ti}} \approx 0.03$) может быть связан с повышенной атомной плотностью гексагональной примитивной кристаллической решетки по сравнению с ГПУ решеткой.

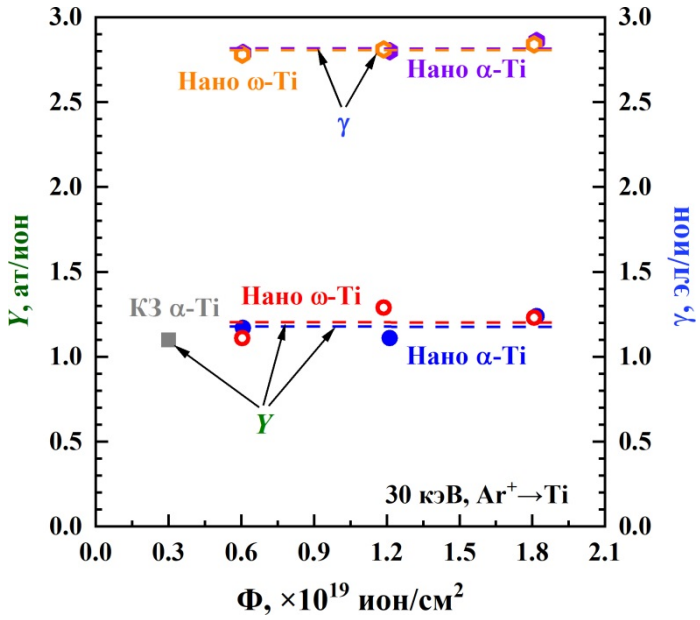


Рис. 2. Зависимости Y(Ф) и γ(Ф) для наноструктурного α- и ω-Ti при облучении ионами Ar+ с энергией 30 кэВ

Работа А.М. Борисова выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFS-2025-0006). Работа Р.Р. Мулюкова, Р.Р. Тимиряева, Р.Х. Хисамова выполнена в рамках государственного задания ИПСМ РАН. Исследования выполнены на базе ЦКП ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов» и «Ускорительного комплекса МГУ».

[1] R.R. Mulyukov, R.K. Khisamov, A.M. Borisov, et al., Lett. Mater. 13 (4) (2023) 373.

[2] N.N. Andrianova, A.M. Borisov, M.A. Ovchinnikov, et al., Bull. Rus. Acad. Sci. 88 (2024) 478.

[3] R.R. Mulyukov, R.K. Khisamov, J.A. Baimova, A.M. Borisov, et al., Mat. Lett. 377 (2024) 137455.

[4] А.П. Жиляев, В.А. Попов, А.Р. Шарафутдинов, и др., Письма о материалах. 1 (4) (2011) 203.

[5] http://beam.sinp.msu.ru

[6] V.I. Shulga., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 187 (2002) 178.

[7] www.materialsproject.org

ANTIBACTERIAL NANOSPIKE SURFACE ON NANOSTRUCTURED TITANIUM

R.R. Mulyukov[1], R.Kh.Khisamov[1], A.M. Borisov[2,3], M.A. Ovchinnikov[2], R.R. Timiryaev[1]

[1]*Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ufa 450001, Russia*
[2]*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow 119991, Russia*
[3]*Moscow Aviation Institute, Moscow 125993, Russia*

Biofilm on surgical implants is a major challenge for biomaterials. Various methods have been developed to achieve an antimicrobial effect on the implants: binding of antibiotics, thermal oxidation of the surface, etc. However, an increase in the antimicrobial resistance has been observed. The idea of using nanotechnology to obtain a nanospike surface for an implant comes from nature: the cicada or dragonfly wings covered with densely and regularly packed nanopillars, which cause damage to bacteria; their size and distribution are of great importance. This understanding has intensified the development of nanospike surface technology. Through the surface nanostructuring and design, the obtained nanostructured surface can demonstrate unusual biological responses.

Titanium and its alloys with low weight, high strength, and corrosion resistance, was used for medical implants. Nanospikes can be obtained by thermal oxidation, laser and ion irradiation, etc.; however, the growth of homogeneous, vertically aligned nanospikes is complicated. In the present work, to obtain nanospike structure, bulk nanostructured Ti was modified by ion irradiation.

Commercial pure Ti Grade 2 with grain size of 100 μm was processed by severe plastic deformation *via* high-pressure torsion in Brigman anvils with the grooves (diameter 12 mm, depth 0.22 mm) at the pressure of 5 GPa, under 10 revolutions at room temperature. The disk samples with a thickness of 0.7 mm and a diameter of 12 mm were obtained. A transmission electron microscope Jeol JEM 2000EX was used to analyze the microstructure.

The bulk nanostructured samples were irradiated with 30 keV Ar^+ ions at normal ion incidence using a mass monochromator [1]: ion current density 0.3 mA/cm^2, irradiation fluence 10^{19} ion/cm^2. The temperature was controlled by a K-type thermocouple and did not exceed 60°C. The surface morphology after ion irradiation was examined using a Tescan Mira 3LHM scanning electron microscope (SEM).

To analyze the antibacterial properties of the nanospike surface, *E. coli* bacteria were cultured on the Ti sample in lysogeny broth at a density of 1×10^7 CFU/ml at 37°C for 24 h. The samples were then washed twice with sterile water and after that were studied by SEM.

To visualize the *E.coli* bacteria, the Au-Pd alloy was deposited on the sample surface by magnetron sputtering of Jeol JFC-1100 at voltage of 1.2 kV and current of 5 mA for 2 min.

TEM shows, that the as-prepared Ti sample after high-pressure torsion is characterized by a uniform grain-fragmented microstructure with an average fragment and grain size of 100 nm. The size of the coherent scattering regions and the value of microdistortions of the crystal lattice, which was defined from Rigaku Ultima IV X-Ray diffractometer and calculated by the Rietveld analysis, were about 80 nm and 0.2 %, respectively.

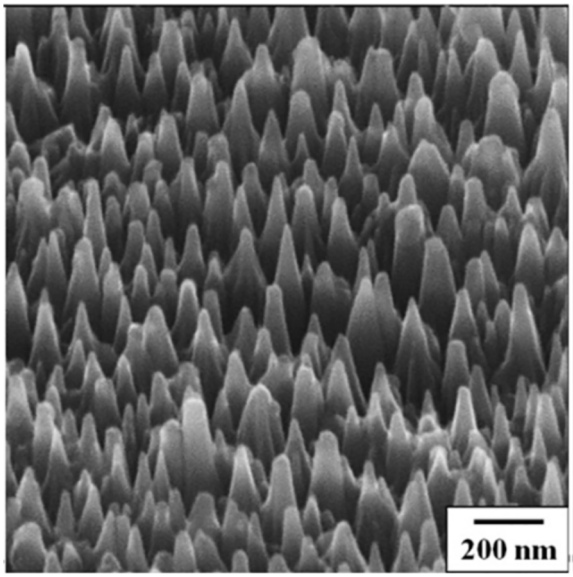
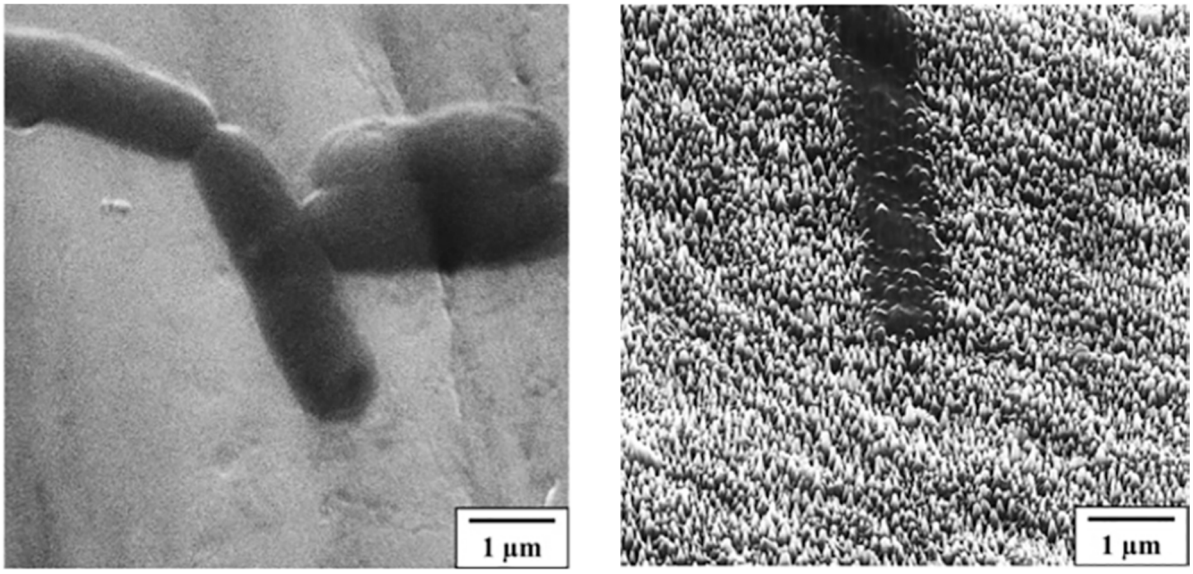


Fig. 1. SEM image of the surface of nanostructured Ti after ion irradiation

Fig. 1 shows SEM image after ion irradiation. Nanospikes with a height of 200 nm and a spacing (periodicity of the distribution) of 100 nm were observed, see, also [2-4]. The formation of nanospikes on the Ti surface under ion irradiation is associated with the heterogeneous distribution of the sputtering yield over surface, which can be caused either by impurities in the metal, or by ion-induced defects, or by the structure: grains and grain boundaries with different crystallographic orientations have different sputtering yield.

An analysis of the Ti surface coated with *E.coli* bacteria was carried out using SEM. *E.coli* were observed in both smooth and nanospike surface with approximately the same distribution density. On the smooth area, the *E.coli* bacteria were not damaged (fig. 2 *a*), compared to the nanospike surface (fig. 2 *b*) see, also [4]. Due to the damage of the bacterial cell wall, nanospikes penetrate into *E.coli* bacteria and the cytosolic contents of the bacterium are released out. The fluorescence microscopy also showed the absence of bacteria on the nanospike surface, but it is most likely explained by more intensive washing of the surface after keeping the Ti sample in suspension during the coverage of the sample surface by bacteria [2]. Due to the sagging of the bacteria between the nanospikes, cell wall is stretched

and fractured, the nanospikes penetrate inside. Nanospikes with a height of 200 nm and a periodicity of 100 nm prevent micron-sized *E.coli* bacteria from falling among nanospikes.



а) **б)**

Fig. 2. SEM images of bulk nanostructured Ti with *E.coli* bacteria: (a) smooth surface, obtained before irradiation and (b) nanospike surface, obtained under irradiation

Thus, the new approach of the nanospike formation to fabricate antibacterial surfaces was the deformation bulk nanostructuring followed by ion irradiation. Nanospikes with a height of 200 nm were uniformly distributed at a distance of 100 nm. After damaging the bacterial cell wall, the nanospikes penetrate *E.coli* bacteria, as a result, *E.coli* lose their cytosolic contents. Micron-sized *E.coli* bacteria cannot survive on such a homogeneous surface with the 200 nm high nanospikes with of 100 nm spacing.

State Assignment of IMSP RAS, Center for Shared Access «Structural and Physicomechanical Investigations of Materials» at the IMSP RAS, Accelerator Center of Lomonosov Moscow State University.

[1] E.S. Mashkova, V.A. Molchanov. Medium-Energy Ion Reflection from Solids (North-Holland, Amsterdam, 1985).

[2] R.R. Mulyukov, R.K. Khisamov, A.M. Borisov, et al., Lett. Mater. 13 (4) (2023) 373.

[3] N.N. Andrianova, A.M. Borisov, M.A. Ovchinnikov, et al., Bull. Rus. Acad. Sci. 88 (4) (2024) 478.

[4] R.R. Mulyukov, R.K. Khisamov, J.A. Baimova, A.M. Borisov, et al., Mat. Lett. 377 (2024) 137455.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВОЙ СУСПЕНЗИИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ РАСЩЕПЛЕНИЕМ ГРАФИТА
OBTAINING GRAPHENE SUSPENSION BY PLASMA-ELECTROLYTE EXFOLIATION OF GRAPHITE

А.М. Борисов[1,2,3], М.А. Волосова [3], Е.А. Воробьева[1], В.А. Гапонов[3], В.Б. Людин[3], М.А. Овчинников[1], Н.С. Попов[3], И.В. Суминов[3]

A.M. Borisov[1,2,3], E.A. Vorobyeva[1], M.A. Ovchinnikov[1], M.A. Volosova [3], V.A. Gaponov [3], V.B. Ludin [3], N.S. Popov [3], I.V. Suminov [3]

[1]*Научно-исследовательский институт ядерной физики имениД.В. СкобельцынаМГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

[2]*Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), 125993, Москва, Россия*

[3]*Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", 127055, Москва, Россия*

e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Plasma electrolyte treatment of graphite was used for synthesis of graphene nanoparticles. It is shown that electrical modes of the technological current source allow to obtain in the electrolyte suspensions with nanoparticles from multilayer graphene nanoparticles to graphene oxide nanoparticles with different degree of functionalisation.

Графеновые наночастицы (ГНЧ) в виде порошка графена или суспензии с наночастицами оксида графена производятся и используются в широком спектре применений, включая биотехнические и медицинские приложения [1-2]. Среди многочисленных методов получения ГНЧ, видное место занимает метод плазменно-электролитного расщепления графита, что обусловлено рядом преимуществ данного подхода по сравнению с другими распространенными способами синтеза углеродных наноструктур: экологичность (использование нейтральных слабощелочных растворов, в отличие от всех химических методов, использующих концентрированные кислоты), одностадийность, простота очистки синтезируемого материала, возможность получения как практически неокисленных и бездефектных графеновых частиц, так и структур с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп. [3-6]. На поверхности погруженного в электролит графитового электрода при напряжениях

несколько сотен вольт возникают электрические разряды, приводящие к расщеплению графита с образованием графитовых нано- и микрочастиц. Чередование катодных импульсов напряжения, приводящих к образованию электролитной плазмы и разрушению графитового электрода, с анодными импульсами, обеспечивающими функционализацию его поверхности, является эффективным методом синтеза структур графеновых наночастиц. При этом варьирование амплитуды, длительности и соотношения импульсов совместно с использованием электролитов различного состава позволет получать графеноподобные структуры с различной степенью окисления. Такие возможности предоставляет использованный в настоящей работе технологический источник тока (ТИТ) подробно описанный в [7].

Установка плазменно-электролитной обработки (ПЭО) МГТУ «Станкин» схематично представлена на рис.1. В качестве погружаемого в электролит образца использовали графитовую пластину 7 х 25 мм толщиной 2 мм. ПЭО проводили в слабощелочном водном электролите КОН 0.5 г/л. Время обработки не превышало 30 мин. Кроме ПЭО в анодно-катодном режиме при соотношении анодного и катодного токов 1:1 со средней плотностью 10 А/дм^2 использовали также ассиметричные электрические режимы с доминированием либо анодного, либо катодного напряжений, с изменяемыми передними и задними фронтами импульсов. Эти режимы в виде эпюр прикладываемого к графитовому электрода напряжения приведены на рис.2.

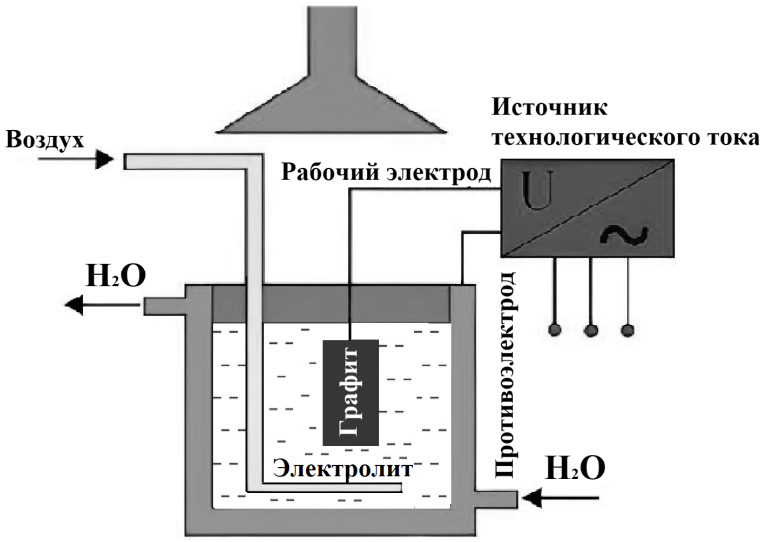


Рис. 1. Схема установка плазменно-электролитной обработки

Расщепление графита при ПЭО сопровождалось образованием парогазовой ярко светящейся оболочки вокруг графитового электрода и некоторым нагревом электролита. Для исследования полученной при ПЭО суспензии использовали высушенные осадки электролита на кремниевых подложках.

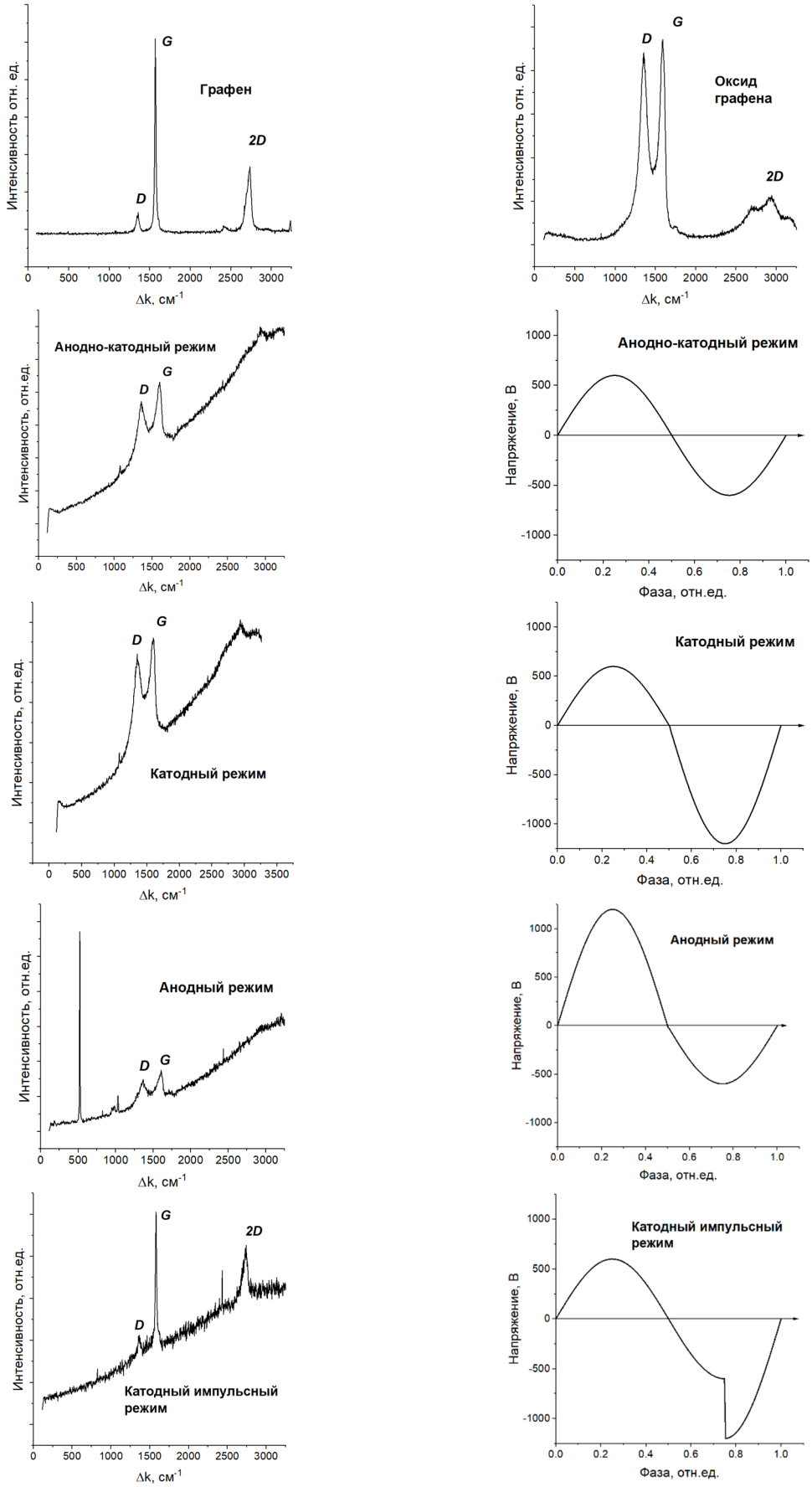


Рис.2. Спектры КРС графена, оксида графена и осадков частиц после ПЭО (слева) для различных режимов ТИТ с соответствующими эпюрами напряжения на графитовом электроде (справа).

Анализ осадков проводили методами оптической, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны лазера 473 нм. Полученные спектры сравнивали со спектрами КРС для приобретенных в [1, 2] графена и оксида графена. Их спектры содержат два основных пика первого порядка: пик G (графитовый пик) при смещении частоты $\Delta k \sim 1580$ см$^{-1}$ и пик *D*, обусловленный несовершенством кристаллической структуры при $\Delta k \sim 1350$ см$^{-1}$, а также соответствующие им пики второго порядка: 2*D* пик (обертон *D* пика) и др. [8]. Доминирование G-пика по сравнению с 2*D* пиком в спектрах КРС порошка графена указывает на его многослойную структуру. Окисление графена приводит к разупорядочению его структуры, что является причиной возрастания интенсивности D пика и уширению пиков в спектрах КРС.

Из сравнения спектров КРС видно, что путем изменения электрических режимов ТИТ можно получать суспензии с графеноподобными структурами с различной степенью окисления: от многослойных графеновых наночастиц (катодный импульсный режим) до наночастиц оксида графена с различной степенью функционализации (остальные режимы).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-19-00811). При выполнении работы использовано оборудование «Ускорительного комплекса МГУ».

[1] https://www.rusgraphene.ru/product-page/graphene-powder?ysclid=m2ueq7ijyz49654345

[2] https://graphenox.ru/?ysclid=m2uepy51hb109164401

[3] Янилкин В.В., Кривенко А.Г. Электрохимия наносистем. М.: РАН, 2021. 240 с.

[4] Krivenko A. G., Manzhos R. A., Kotkin A. S. // High Energy Chemistry. 2018. V. 52. No. 3. P. 272-273.

[5] Krivenko A. G., Manzhos R. A., Kochergin V. K., et.al. // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. No. 3. P. 254-260.

[6] Грушевский Е. А., Савинский Н. Г., Бачурин В. И. // Известия РАН. Сер. физич. 2024. Т. 88. С. 572-576.

[7] Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М, Суминов И.В., Крит Б.Л. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3-х т. Т.1: Микродуговое оксидирование. М: Реноме. 2017, 647 с.

[8] Ferrari A.C., Basko D.M. // Nature nanotechnology. 2013. V. 8. P. 235-246.

Секция № 7. Методы анализа поверхности

Section 7. Surface analysis techniques

NUCLEAR SURFACE ANALYSIS BY ION BUNCHES

V.A. Ryzhkov[1], G.E.Remnev[2]

[1]*Research School of High-Energy Physics, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, ryzhkov@tpu.ru*

[2]*School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, remnev@tpu.ru*

To solve the problems of non-destructive determination of impurities and stoichiometric composition of compounds of light elements, methods of Ion Beam Analysis (IBA) on accelerated ions of cyclotrons and electrostatic accelerators were developed and quite widely applied in the recent past, the principles of which are described in [1]. One of the simplest and sensitive IBA methods is charged particle activation analysis (CPAA) [2], including heavy ion activation (HIAA) [3]. Approaches to routine determination of light elements by the CPAA method are described in detail in [4], and a good example of CPAA application for layer-by-layer analysis of oxygen by the reaction $^{16}O(^{3}He,n)^{18}F$ is given in [5]. In [6], non-destructive CPAA and HIAA methods on cyclotron ion beams were used for non-destructive determination of impurities of light elements (Li, Be, C, O) and stoichiometry of boron and aluminum nitride ceramics. The use of cyclotrons for the CPAA techniques is limited not only by their low availability, complexity of operation and increased requirements for radiation safety, but also by the complexity (bordering on impossibility) of obtaining ion beams with low, but still sufficiently monochromatic energy, which for a number of tasks opens up new possibilities for non-destructive analysis of light elements by the CPAA method.

In this regard, for solving such problems by the CPAA and HIAA methods, it is of interest to use easy-to-use, small-sized and portable collective ion accelerators like the TEMP-4M developed at our university, which operates in the Luce diode mode at voltage of 200-350 kV. In the Luce diode, the possibility of conducting elemental analysis is opened up due to the prompt determination of the energy of collectively accelerated ions in each diode pulse by measuring the drift velocity of the virtual cathode [7]. The TEMP-4M Luce diode produces nanosecond ion bunches of up to 10^{14} protons and $2 \cdot 10^{13}$ deuterons [8, 9] with specific ion energies randomly distributed within the range of 0.5-0.7 MeV/amu from shot to shot. Deuteron energies of 1-1.4 MeV are enough to perform a reasonably sensitive radioactivation analysis of light elements (up to Si) via (d,n) and (d,p) nuclear reactions – see table 1, where B_C is the Coulomb barrier and F is the natural abundance of the isotope.

Tabl. 1. Deuteron induced nuclear reactions for non-destructive analysis

#	Nuclear reaction	B_C, MeV	F, at%	$T_{1/2}$, s	Eγ, keV
1	$^{10}B(d,n)^{11}C$	1	19.9	1223	511
2	$^{12}C(d,n)^{13}N$	1.1	99	598	511
3	$^{14}N(d,n)^{15}O$	1.3	99.64	122.24	511
4	$^{16}O(d,n)^{17}F$	1.5	99.76	64.49	511
5	$^{19}F(d,p)^{20}F$	1.6	100	11	1633.6
6	$^{23}Na(d,p)^{24}Na$	2	100	53852	1369
7	$^{26}Mg(d,p)^{27}Mg$	2.2	11	567.48	843.7
8	$^{27}Al(d,p)^{28}Al$	2.3	100	134.4	1779
9	$^{28}Si(d,n)^{29}P$	2.5	92.2	4.14	511

For non-destructive radioactivation determination of the stoichiometry of thin AlN coatings on Si substrates, the test samples were irradiated with single nanosecond bunches of deuterons with up to $2 \cdot 10^{13}$ deuterons per shot and an energy of 1-1.4 MeV, followed by measurement of the activity of ^{15}O and ^{28}Al radionuclides induced in the samples by reactions 8 and 3 from Table 1 using a pure Ge detector [10]. Thanks to the random "scanning" of deuteron energy from shot to shot, three samples of AlN films with average thicknesses of 4.2, 4.6 and 5.7 μm gave three branches of solutions from the "trunk" of the $^{28}Al/^{15}O$ ratios for thick stoichiometric samples – see Fig.1. A similar approach was used to determine the stoichiometry of h-BN and B_4C plates by measuring the ratios of $^{15}O/^{11}C$ and $^{13}N/^{11}C$ radionuclides formed in reactions 3 and 1, 2 and 1 according to tabl. 1, respectively. Fig. 2 shows the results of measuring the activity ratio of $^{15}O/^{11}C$ radionuclides in h-BN for four consecutive deuteron shots on four h-BN plates. The accuracy of determining the stoichiometry of coatings and thick samples is ±3-4% and is largely due to the accuracy of determining the energy of deuterons in each accelerator shot.

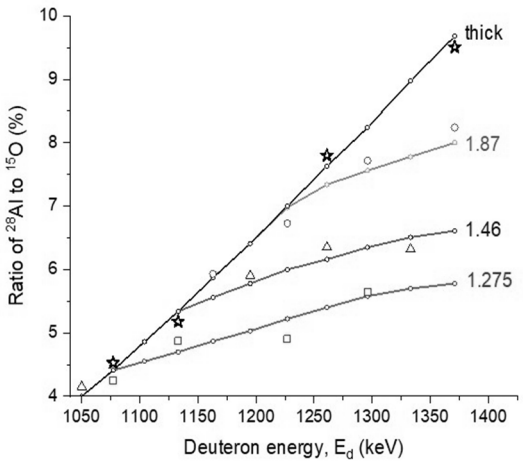


Fig.1. Ratios of $^{28}Al/^{15}O$ activities in the AlN thin coatings and thick plates.

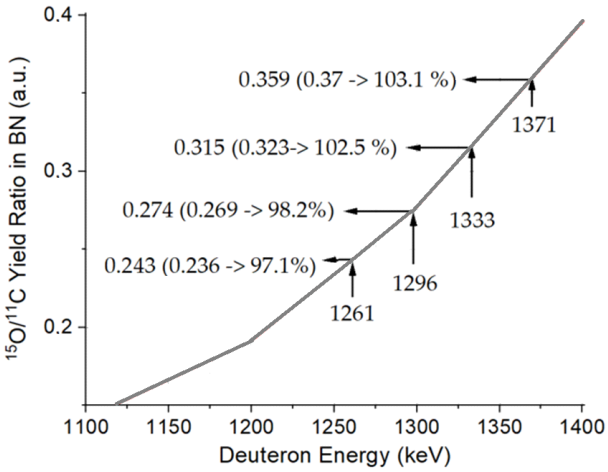


Fig.2. Ratios of $^{15}O/^{11}C$ activities in the pyrolytic h-BN plates.

Random shot-to-shot 'scanning' of ion energies in the range 0.5-0.75 MeV/amu allows depth profiling of some light elements using resonance reactions (p, γ) producing radionuclides, such as those presented in tabl. 2, which also shows the main characteristics of the reactions, including the energies of the E_R resonances used, the widths of the Γ resonances, the half-lives $T_{1/2}$ and the approximate yields of the thick target Y at proton energies of 500–750 keV.

Tabl. 2. Resonances and thick target yields for the (p,γ) reactions

#	Nuclear reaction	E_R, keV	Γ, keV	$T_{1/2}$, s	Y, per 10^{10} p
1	$^{12}C(p,\gamma)^{13}N$	457	37	598	7
2	$^{14}N(p,\gamma)^{15}O$	278	1.5	122.24	0.25
3	$^{16}O(p,\gamma)^{17}F$	151	2	64.49	0.02
4	$^{24}Mg(p,\gamma)^{25}Al$	419	1	7.3	0.1
5	$^{28}Si(p,\gamma)^{29}P$	371	1	4.14	0.02
6	$^{29}Si(p,\gamma)^{30}P$	414	1	150	0.04

Since the yields of the (p,γ) reactions even for thick targets are quite low, i.e. not higher than 10^{-9} per proton, such methods can only be used to determine the depth distributions of elevated contents of these elements, for example, in layered structures of carbides, nitrides and oxides. The $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ reaction, which has the highest yield of those considered and the longest $T_{1/2}$ of the analytical radionuclide, is best suited for determining carbon depth distributions in materials composed of N, O, Mg and/or Si, the induced activities of which are used as an internal monitor to determine the number of protons that bombarded the sample under study. The depth resolution for $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ can be estimated as ~0.7 μm (Si), while the profiling depth can reach 2-3 μm (for E_p = 625 keV).

When the proton energy significantly exceeds the resonance energy, the resonance and, as a consequence, the majority (>80-90%) of the induced activity of the radionuclide are localized at a significant depth of the analyzed sample, which minimizes the contribution due to contamination of the surface with gaseous impurities of C, N, and O. Thus, nanosecond proton bunches collectively accelerated in the Luce diode with an average number of $(3\text{-}5)10^{13}$ protons per pulse and an average energy of 550-750 keV are currently being studied for use in non-destructive radioactivation determination of carbon impurities in ceramic plates of nitrides (BN, AlN) and oxides (BeO, Al_2O_3). Typically, the studied samples and reference samples of B_4C ceramics are successively irradiated with a series of 10–20 proton shots and after irradiation of each sample, the activity of ^{13}N induced by the resonance of the nuclear reaction $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ at a proton energy of 457 keV was measured by a Ge detector at the peak of annihilation γ-quanta of 511 keV. The nuclear reactions $^{14}N(p,\gamma)^{15}O$ and $^{16}O(p,\gamma)^{17}F$, which lead to the formation of much shorter lived radionuclides (122.24 and 64.40 s, respectively),

are in this case used as an internal monitor of the number of protons that irradiated each individual sample of nitrides and oxides, respectively. Due to the localization of the reaction resonance at a depth of samples of 1-3 μm, the contribution of possible surface carbon contamination is minimal, which ensures the limit of non-destructive determination of carbon in the studied nitride and oxide ceramics is no worse than 0.1 wt%. The carbon contents in ceramic samples determined by this method were 0.15-0.3 wt% in AlN and 0.3-0.4 wt% in BeO, and no higher than 0.1 wt% in pyrolytic h-BN and Al_2O_3 corundums. It should be noted that this method is also suitable for determining elevated carbon contents (above 0.1 wt. %) in steels and cast irons.

It is reasonable to conclude that the use of a compact, radiation-safe Luce diode looks as a promising tool for non-destructive determination of light elements. It can greatly expand the capabilities of small laboratories and opens up new opportunities for students to acquire practical skills in the field of experimental nuclear physics.

The work was supported by a grant Russian Science Foundation #23-19-00614, https://rscf.ru/en/project/23-19-00614. The authors express their gratitude to M.V. Zhuravlev and I.N. Pyatkov for assistance in conducting the experiments.

[1] J.F. Ziegler, P.J. Scanlon, W.A. Lanford, J.L. Duggan, Ion Beam Analysis, North Holland, Amsterdam, 1990.

[2] G. Deconninck, G. Demortier, F. Bodart. Chemical analysis by charged particles bombardment. Lausanne, Elsevier Sequois, 1972.

[3] E.A. Schweikert, J. Radioanalyt. Chem., 64/1-2 (1981) 195.

[4] H. Fukushima, T. Kimura, H. Hamaguchi, T. Nozaki, Y. Itoh, Y. Ohkudo, J.Radioanal. and Nucl. Chem., 112/2 (1987) 415.

[5] Y. Itoh, T. Nozaki, J. of Radioanalytical Chemistry, 70/1 (1982) 329

[6] V.A. Ryzhkov, A.V. Kabyshev, V.V. Lopatin, J. of Analyt. Chem. of the USSR, 46/6 (1991) 857.

[7] V.A. Ryzhkov, I.N. Pyatkov, G.E. Remnev, Nucl. Instr. and Meth. A. 1042 (2022) 167436.

[8] V.A. Ryzhkov, I.N. Pyatkov, G.E. Remnev, Vacuum, 202 (2022) 111212.

[9] V.A. Ryzhkov, I.N. Pyatkov, E.V. Kibler, M.V. Zhuravlev, G.E. Remnev, Rus. Physics Jour., 63/13 (2021) 151.

[10] V.A. Ryzhkov, M.V. Zhuravlev, Tech. Phys. Letters, 49/13 (2023) 39 (Paper in Russian).

ПРОБЛЕМЫ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ ИХ РЕШЕНИЯ
CHELLENGES OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND MODERN APPROACHES TO THEIR SOLUTION

А.А. Трубицын[1], С.Л. Андрианов[2], А.М. Гордиенко[2], К.В. Горовой[2], Е.Ю. Грачев[1], Д.В. Кирюшин[1], Е.А. Козлов[1]

A.A. Trubitsyn[1], S.L. Andrianov[2], A.M. Gordienko[2], K.V. Gorovoy[2], E.Yu. Grachev[1], D.V. Kiryushin[1], E.A. Kozlov[1]

[1]ФГБОУ ВО «РГРТУ», ул. Гагарина 59/1, Рязань, Россия, assur@bk.ru

[2]АО «Нанотроника», пр-кт Панфиловский 10, помещ. 571, Зеленоград, Россия

In order to eliminate the effects of damage to the surface layers of solid samples by high-energy electron (30-100 keV) flows, in the 1990s, research was intensified to obtain contrast images of the surface at low (about 1 keV) electron energies. The corresponding section of technical physics was called as Low Voltage Scanning Electron Microscopy (LV SEM). At present, commercial LV SEM samples have been created for wide application [1].

The advantages of the low-voltage microscope may be summarized as follows [2]

(1) the power input to the specimen is reduced, thereby reducing radiation damage,

(2) the secondary electron yield increases at low energies, thereby increasing the SNR,

(3) the possibility of imaging of non-conducting specimens exists,

(4) the secondary electron generation domain is reduced, which eliminates the effects of excessive «glow» of the edges of the ledges and cuts of the sample relief,

(5) an increase in the topographic contrast is observed;

(6) the use of low energy increases the sensitivity the microfields at the specimen surface,

(7) charge accumulation on a non-conductive sample reduces image contrast, reduction of the charging effect takes place at low energies (below 4 keV).

However, there are also challenges with the transition to the low-energy region in SEM. The first challenge of LV SEM is the reduction of the cathode brightness in such a case [2], and therefore the current density on the sample, and, as a consequence, the secondary electrons signal are decreasing too. As was shown by Langmuir [3], the maximum cathode brightness at high accelerating voltages is determined by the expression $\beta = \frac{j_e e V_0}{\pi k T}$, where j_e is the cathode current Ie density, V_0 is the accelerating voltage.

Analysis of the formula for β allows us to solve the problem of brightness reduction: electrons in the cathode-anode space are accelerated to an energy significantly higher than 1 keV, and after passing the column, the electron flow is retarded near the surface of the sample [2]. An important advantage of such a scheme is the fact that electrons move with high energy practically along the entire column and therefore trajectories distortions under the influence of external parasitic magnetic fields are insignificant.

It is known that field emission cathodes are characterized by the highest brightness among cathodes of other types. Schottky emission (SE) cathodes, slightly inferior to cold cathodes in brightness, have a number of advantages, in particular, they provide a much higher emission current (about 100 μA), are the least demanding to the vacuum level (not worse than 10^{-7} Pa), and therefore, despite the high cost, are increasingly used in commercial SEM.

Since the tip of the Schottky source is heated to 1700 K, electron guns with a SE cathode are additionally equipped with a suppressor, which serves to suppress emission from the side surface of the tip. The extractor electrode with a potential of +2 kV relatively to the cathode sets main the emission characteristics of the cathode unit, while the supply of potential to the anode (accelerating electrode) determines the electron flow energy.

Modeling of the electron flow formed in the Schottky cathode unit encounters a number of challenges caused by the multi-scale nature of the electron optical systems (EOS) design: with the unit dimensions of several centimeters, the diameter of the emitter-rounding tip does not exceed 1 μm. Therefore, modeling of the flow is most often replaced by drawing straight-line trajectories of electrons emitted by a virtual cathode with a diameter of 20-30 nm in a field-free space in the direction of the anode with a small divergence angle and energy corresponding to the accelerating potential.

To correct and normalize the situation with multiscale modeling of EOS, in particular electron guns with SE cathodes, we are developing a boundary element method for solving the external Dirichlet problem with an original technique for eliminating integrands singularities and quasi-singularities [4] with a special detailed analysis of the cathode domain. The calculation error of less than 1 % allows us to perform, firstly, a correct trajectory analysis of the system (fig. 1) and, secondly, a deep optimization of the cathode unit design.

By design optimization we mean maximizing the brightness of the probe formed by a gun with a Schottky cathode. To achieve this, it is necessary first of all to minimize the aberrations of the cathode lens [5].

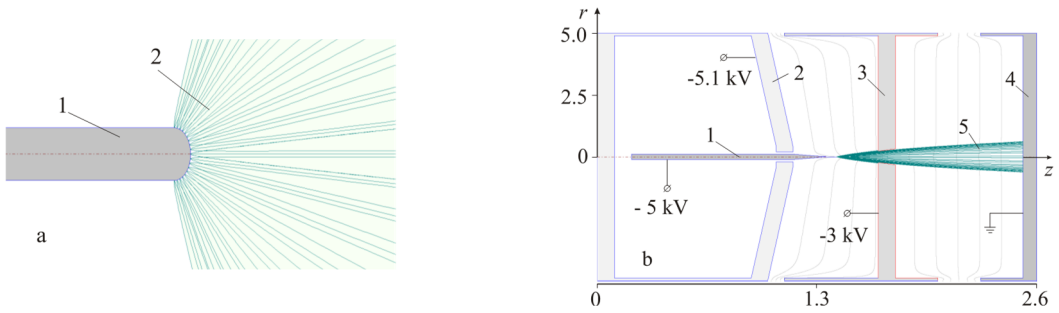


Fig. 1. FOCUS_Pro [4] path analysis of a electron gun with a Schottky emitter: a – electron emission from the tip (1 – tip with a diameter of 1 μm, 2 – electron flow), b – electron flow in the "cathode – anode" space (1 – cathode, 2 – suppressor, 3 – extractor, 4 – anode, 5 – electron flow)

Due to a number of reasons, the cathode lens is poorly studied not only in terms of its aberration properties, but even in the paraxial approximation. The most coherent and user-friendly theory of the cathode lens is presented in [6]. In order to extend the theoretical conclusions of [6] to the widest possible class of cathode lenses, we propose algorithms and implement software for modeling paraxial cathode lenses with an arbitrary electrode configuration, and study cathode lenses of real (non-idealized) designs in telecentric (collimator) and telescopic modes (fig. 2), opening up new possibilities for creating low-aberration electron guns.

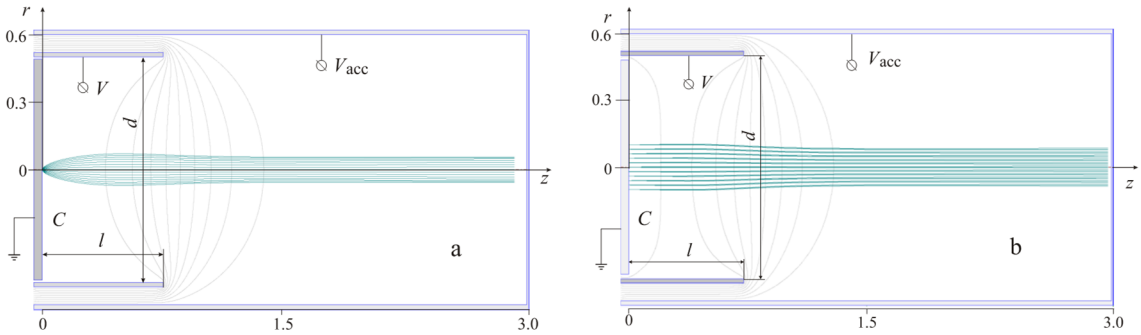


Fig. 2. The different modes of three-electrode cathode lens: a – telecentric one, b – telescopic one (*C* – cathode, *d, l, V* are intermediate electrode diameter, length and potential, *V*acc – accelerating potential)

Thus, the basic (maximum) value of the probe current, which sets the sensitivity of the studies (local contrast of the images), is determined by the performance of the electron gun. At the same time, another SEM consumer parameter is spatial resolution, i.e. the ability to detect small details of the images, directly depends on the probe diameter. In the geometric approximation, obtaining a probe diameter of about 1-3 nm, typical for latest SEMs, requires a decrease in the image of the virtual cathode (20-30 nm in diameter) by only 10-30 times, easily achieved by appropriate placement of the system, for example, three magnetic lenses - two condenser and one objective. However, aberrations inherent in magnetic lenses lead to an increase in the probe size, in some cases to a diameter many times greater than the diameter of

the Gaussian (geometric) image. Reduction of aberration blurring is ensured by limiting the electron flow angular size with an aperture diaphragm, usually placed between the condenser lenses. The limiting aperture determines the angle of convergence of the electron beam on the sample after focusing by the objective lens. There is an estimate of the optimal convergence angle that minimizes the probe diameter [7] $\alpha_{opt} = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/8} \left[\frac{\left(\frac{4I_e}{\pi^2\beta}\right)^{1/2}}{C_s}\right]^{1/4}$, where C_s is the spherical aberration coefficient. Under conditions of $\alpha = \alpha_{opt}$, the probe diameter can be determined by the formula $d_{p\,min} = \left(\frac{4}{3}\right)^{3/8} \left[\left(\frac{4I_e}{\pi^2\beta}\right)^{3/2} C_s\right]^{1/4}$.

An effective and proven method for reducing the diameter $d_{p\ min}$ in each specific situation is based on reducing the objective lens spherical aberration C_s by increasing its optical power. A high optical power can be achieved in snorkel lenses, the magnetic field of which flows outward in the direction of the sample through radial cutouts in the magnetic circuit [8]. The focal length of such lenses is even less than the working distance of the SEM. It is quite obvious that the subject of modeling here is the process of electron beam retarding before hitting the sample in an electric field with simultaneous focusing by the magnetic field of the snorkel lens. The FOCUS_Pro application [4] implements an original Current Element Method (CEM) for calculating the fields of thin magnetic lenses [9]. The CEM is thousands of times faster than the Finite Element Method in calculating the magnetic fields of circular lenses, which makes it possible to carry out a comprehensive real time optimization of the electron-optical system with a combined electric and magnetic field.

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 25-29-00124, https://rscf.ru/en/project/25-29-00124.

[1] S. Kizawa D. Bizen, K. Suzuki, S. Mizutani, R. Watanabe, Y. Kasai, Y. Mizuhara, J. Vac. Sci. Technol. B. 42 (2024) 131.

[2] Mullerova, M. Lenc, Ultramicroscopy 41 (1992) 399.

[3] D. Langmuir, Proceedings of the IRE. 25 (1937) 977.

[4] V.S. Gurov, A.O. Saulebekov, A.A. Trubitsyn, Advances in Imaging and Electron Physics, 192, London: Academic Press, 2015.

[5] V.D. Gelever, V. A. Zhukov, V. E. Ptitsyn // Nauchnoye priborostroyeniye (rus.) 10 (2000) 52.

[6] E.M. Yakushev, Advances in Imaging and Electron Physics, 178, London: Academic Press, 2013.

[7] P.W. Hawkes, J.C.H. Spence (Eds.), Springer Handbook of Microscopy, Cham: Springer Handbooks, 2019.

[8] J. Orloff (Ed.), Handbook of Charged Particle Optics, 2nd edition, NY: CRC Press, 2010.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
STUDY OF SURFACE PROPERTIES OF METAL FILMS IRRADIATED WITH LASER PULSES

Н.В. Рыбина[1], Н.Б. Рыбин[1], В.В. Трегулов[2], В.С. Хилов[2]
N.V. Rybina[1], N.B. Rybin[1], V.V. Tregulov[2], V.S. Khilov[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина», 390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1, Россия, pgnv@mail.ru*
[2]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина», 390000, Рязань, ул. Свободы, 46, Россия*

The surface morphology of Cu, Ti, Ta films exposed to laser radiation was investigated. Information-correlation characteristics of the surface were obtained using the method of average mutual information and fluctuation analysis. Reflection spectra of the Cu film surface were also investigated. The effect of laser radiation parameters on the morphology and information-correlation properties of the surface was revealed. The dependence of the reflection coefficient of the films on the energy of the radiation pulse was found. For Ti and Ta films, values of small periodic and large periodic laser induced structure were obtained.

Современные технологии обработки материалов, такие как лазерная модификация поверхности, открывают новые возможности для улучшения функциональных свойств металлических пленок. Лазерное облучение позволяет локально изменять структуру, морфологию и химический состав поверхности, что приводит к улучшению механических, оптических и электрофизических характеристик материалов. Такие модифицированные поверхности находят применение в микроэлектронике, оптоэлектронике, медицине и других высокотехнологичных отраслях.

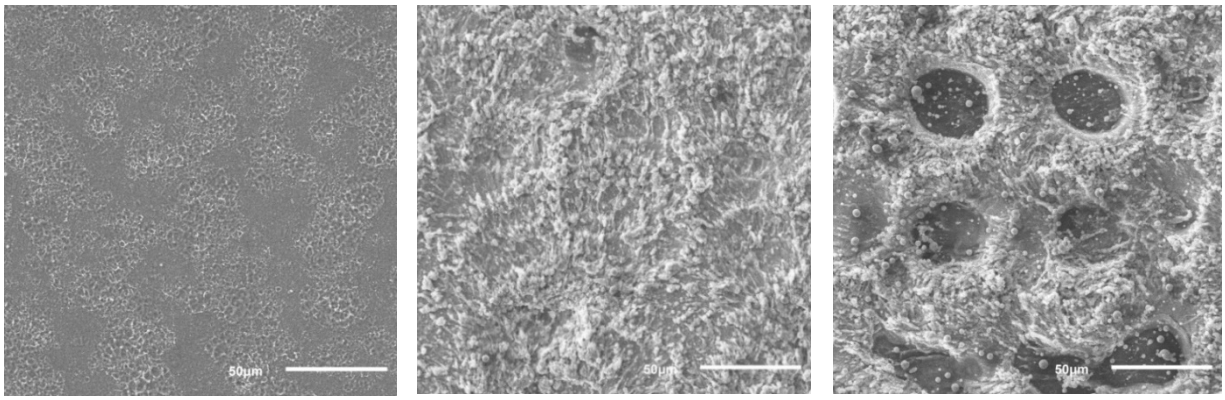
Лазерное воздействие позволяет контролируемо изменять топографию поверхности, формировать наноструктуры и регулировать адгезионные свойства, что делает этот метод перспективным для создания функциональных покрытий с заданными характеристиками.

Целью данной работы является изучение влияния параметров лазерного облучения (энергия импульса, длительность, частота повторения) на морфологию, структуру и функциональные свойства поверхности металлических пленок.

1. Влияние параметров лазерного излучения на информационно-корреляционные характеристики и спектры отражения поверхности пленок Cu

Пленки Cu, полученные методом магнетронного распыления, подвергались воздействию излучению иттербиевого лазера при частоте импульсов 20 кГц. Скорость сканирования v составляла 1000 и 2000 мм/с, длительность лазерного импульса τ варьировалась от 4 до 200 нс, количество проходов лазерного луча N варьировалось от 1 до 20, энергия излучения в лазерном импульсе W была в диапазоне 0,03-0,75 мДж. Спектры отражения образцов были получены на спектрофотометре СФ-56. Спектры отражения некоторых образцов были похожи, т.е. были группы образцов с близкими оптическими свойствами.

Для исследования особенностей морфологии поверхности пленок Cu изображения, полученные растровой электронной микроскопией (РЭМ), подвергались анализу с помощью метода средней взаимной информации (СВИ [1]). Примеры РЭМ-изображений пленок Cu показаны на рис. 1.



а) **б)** **в)**

Рис. 1. РЭМ-изображения некоторых пленок Cu:
а – v = 1000 мм/с, τ = 4 нс, N = 5, W = 0,03 мДж; б – v = 2000 мм/с, τ = 100 нс, N = 1, W = 0,5 мДж; в – v = 100 мм/с, τ = 100 нс, N = 2, W = 0,5 мДж

Похожей морфологией обладали образцы Cu, полученные при τ = 20 нс. Величины СВИ для них были практически одинаковы (Ψ_{OR} = 0,0009-0,0010), т.е. эти образцы обладали одинаковой (низкой) степенью упорядоченности. Несколько больший разброс присутствует в диапазоне значений МВИ (Ψ_C = 0,515-0,561), но все образцы этой группы принадлежат категории средней информационной емкости.

Аналогичная ситуация была для образцов, полученных при $\tau = 4$ нс. Они имеют похожую морфологию поверхности, низкую упорядоченность ($\Psi_{OR} = 0{,}0009\text{-}0{,}0010$), диапазон значений МВИ $\Psi_C = 0{,}504\text{-}0{,}543$.

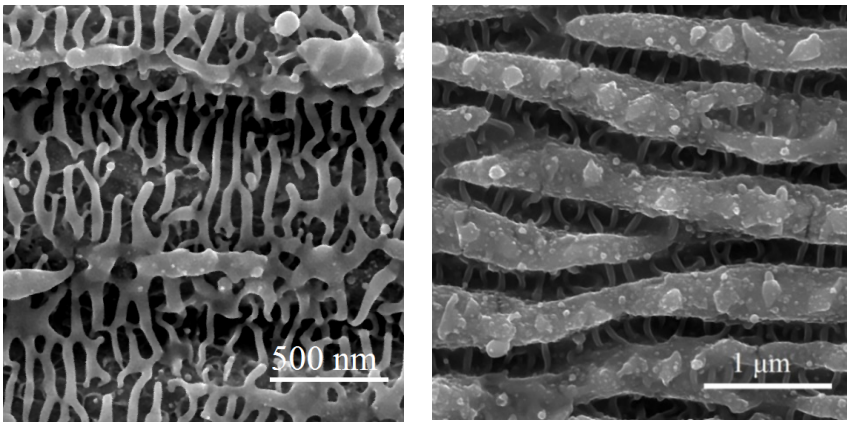
Воздействие лазерного излучения на поверхность пленок меди существенно изменяло морфологию их поверхности, а также оптические свойства. Выявлено, что использование нескольких проходов лазерного луча в разных направлениях лучше структурирует поверхность Cu. При временах длительности импульса лазерного излучения около 200 нс другие параметры лазерного излучения (мощность, количество проходов луча) более существенно влияют на морфологию и информационно-корреляционные свойства поверхности. Для определенных групп образцов наблюдалось уменьшение коэффициента отражения (при длине волны 600 нм) при увеличении энергии излучения в лазерном импульсе. Среди исследованных образцов Cu выделялись несколько типов рельефа поверхности с различающимися величинами коэффициента отражения и информационной емкости. Это определяет возможное применение пленок меди, подвергшихся воздействию лазерного излучения, для записи и хранения информации путем присвоения информационных состояний различным типам рельефа поверхности [2].

2. Влияние лазерного излучения на информационно-корреляционные характеристики пленок Ti и Ta

Подложки из Ti и Ta подвергались в воздушной среде действию лазерных импульсов длительностью $\tau = 10$ пс с $\lambda = 1064$ нм. Для Ta плотность энергии в лазерном импульсе менялась от 0,42 до 0,79 Дж/см^2, число импульсов менялось от 17 до 50, для Ti – от 0,27 до 0,33 Дж/см^2 и от 48 до 56 соответственно. РЭМ-изображения исследованных образцов показаны на рис. 2.

Поверхность Ta в основном представляет собой мелкопериодическую структуру (МПС). Образцы Ti содержит как мелко-, так и крупнопериодическую поверхностную структуру (ППС). ППС на поверхности Ti проявляется в виде продольных протяженных гребней, МПС располагается во впадинах между ППС в виде поперечных мелких гребней. Таким образом, возникает система взаимно ортогональных периодических структур с периодами разного порядка.

Для оценки особенностей морфологии поверхности образцов Ta и Ti использовались методы флуктуационного анализа (2D DFA [1]) и СВИ. Для всех образцов получилось большое количество корреляционных векторов, особенно для Ti.



а) **б)**

Рис. 2. РЭМ-изображения образцов Ta и Ti: а – Ta (0,42 Дж/см^2, 50 импульсов); б – Ti (0,29 Дж/см^2, 52 импульса)

Это связано с тем, что на фоне видимой упорядоченности элементов поверхности существенно проявляются разупорядоченные (хаотические) составляющие поверхности. Поэтому метод 2D DFA выявил большое количество периодов между особенностями рельефа поверхности. Были рассчитаны значения периода МПС: для образцов Ta они составили 120±10 нм; 127±10 нм; № 3 – 91±10 нм; для образцов Ti – 123±10 нм; 198±10 нм; 143±10 нм. Для образцов Ti также были определены значения ППС: 626±10 нм; 453±10 нм; 545±10 нм.

Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процессов лазерной обработки и разработки новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

[1] Самоорганизующиеся структуры в электронике: монография. Вихров С.П., Рыбина Н.В., Бодягин Н.В., Рыбин Н.Б., Алпатов А.В.; Рязань: ИП Жуков В.Ю., 2017. 168 с.

[2] Рыбина Н.В., Рыбин Н.Б., Хилов В.С., Трегулов В.В., Горбунова Ю.Н. Влияние режимов облучения наносекундным иттербиевым лазером на морфологию пленок пористого кремния. Журнал технической физики, т. 94, вып. 5. 2024. С. 817-822.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ОТДЕЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОСЛОЕВ ТРЕХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ
METHOD OF THE INVESTIGATION OF THE MAGNETO-OPTICAL RESPONSE OF THE INDIVIDUAL MAGNETIC NANOLAYERS OF A THREE-LAYER SYSTEM

Р.В. Селюков[1], А.В. Проказников[1], В.А. Папорков[2], М.А. Лях[2], В.В. Наумов[1]
R.V. Selyukov[1], A.V. Prokaznikov[1], V.A. Paporkov[2], M.A. Liakh[2], V.V. Naumov[1]

[1]ЦНИТ-Ярославль, ОФТИ им. К. А. Валиева, НИЦ «Курчатовский институт», 150067, Университетская, 21, Ярославль, Россия, rvselukov@mail.ru, prokaznikov@mail.ru
[2]Ярославский Государственный Университет им. П.Г. Демидова, 150003, Советская, 14, Ярославль, Россия

For the first time, contributions from different cobalt layers have been investigated in the integral magneto-optical response of the three-layer structure Co(6 nm)/Ru(10 nm)/Co(10 nm)/Si(100). A method has been developed and presented that makes it possible, based on the analysis of the patterns of transverse magneto-optical Kerr effect dependencies, to describe the magnetic properties of individual magnetic layers of three-layer systems.

Большое внимание в настоящее время уделяется созданию многослойных пленочных структур, обладающих оптическими, магнитными, электрофизическими и сенсорными свойствами, необходимыми для использования в электронных устройствах нового поколения. Для таких систем характерно проявление на интерфейсах различного рода явлений и эффектов, оказывающих влияние на физические свойства тонких пленок и всей многослойной системы. Свойства тонких магнитных пленок зависят в значительной мере от материалов граничащих слоев, толщин, положения слоя в многослойной системе и ряда других параметров [1]. Структуры, состоящие из трех слоев металлов, включая ферромагнитные, привлекают внимание ввиду наличия, в частности, взаимодействия Дзялошинского-Мория в них [2]. Это взаимодействие, обусловленное соответствующим интерфейсом, обеспечивает существование устойчивых локализованных магнитных конфигураций [3], что открывает перспективу создания компактных электронных устройств. Магнитная структура многослойных систем требует, таким образом, более детального исследования особенно в свете того,

что на настоящее время не существует методов исследования вклада отдельных магнитных слоев в результирующий интегральный отклик.

В настоящем исследовании разработан метод, позволяющий впервые в интегральном магнитооптическом отклике магнитооптического экваториального эффекта Керра (МОЭЭК) трехслойной структуры Co(6 нм)/Ru(10 нм)/Co(10 нм)/Si (см. рис. 1) выделять вклады различных отдельных магнитных слоев Co. Метод основан на использовании характерных особенностей угловых зависимостей МОЭЭК, базирующийся на наличии угла инверсии магнитооптической петли гистерезиса на границе двух сред при определенном угле падения луча света от источника излучения. Этот угол характеризуется отсутствием отраженного от границы двух различных слоев светового луча и является характеристикой конкретного интерфейса. Соответствующим подбором углов падения можно выделить сигнал от любой границы трехслойной системы. Это позволяет выделить вклад конкретного магнитного слоя в интегральный отклик. Вращением плоскости образца при неизменном угле падения луча можно определить характерные направления, связанные с осями наиболее легкого и трудного намагничиваний. Установлено, что направления осей наиболее легкого и трудного намагничиваний внутреннего слоя Co не связаны с осями симметрии кремниевой подложки, а определяются характеристиками границ между слоями материалов структуры. Нижний слой Co имеет по два направления легкого и трудного намагничивания, тогда как верхний слой имеет по одной характерной оси. Направления осей наиболее трудного намагничивания у верхнего и одной из осей у нижнего слоев Co близки друг к другу.

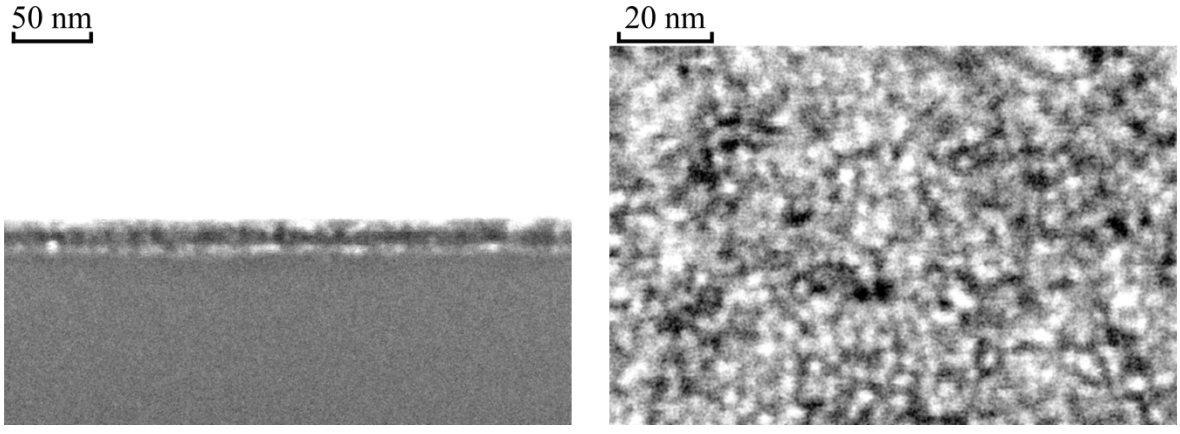
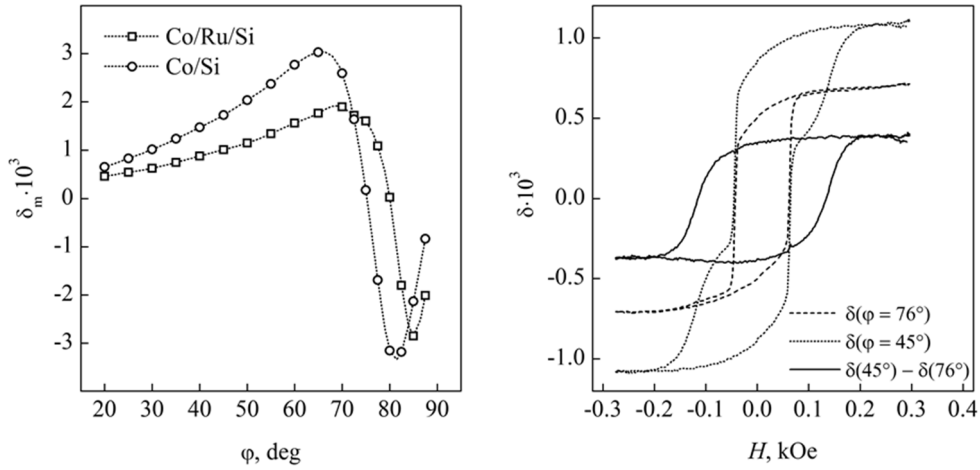


Рис. 1. (а) – СЭМ изображение поперечного скола структуры Co (6 нм)/Ru(10 нм)/Co (10 нм)/Si, (б) – СЭМ изображение поверхности пленки Co толщиной 6 нм

Как видно из рис. 2 *(а)*, при угле падения света φ, равном 76°, магнитооптический отклик от нижней границы Co(10 нм)/Si равен нулю, поэтому магнитооптический

отклик трехслойной системы при φ = 76° определяется верхними слоями трехслойной системы Co(6 нм)/Ru(10 нм)/Co(10 нм)/Si. При этом ввиду отсутствия сигнала от нижней границы при φ = 76°, значения результирующего сигнала МОЭЭК уменьшаются в *k* раз. В этом случае значения результирующего сигнала следует умножить на множитель *k,* который, как это следует из рис. 2 (*а*), равен 0.45. Рис. 2 (*а*) представляет собой зависимость максимального значения МОЭЭК (δ_m) от угла падения светового луча (φ). На рис. 2 (*б*) представлены петли магнитооптического гистерезиса для исследуемой трехслойной системы для двух различных углов падения. Более точная подгонка осуществляется из следующих соображений. Из значений верхней петли магнитооптического гистерезиса на рис. 2 (*б*), умноженных на коэффициент *k* = 0.45, вычитаются значения петли МОЭЭК, соответствующей углу φ = 76°, и добиваются наибольшей гладкости результирующей петли гистерезиса (см. рис. 2 (*б*)).



а) **б)**

Рис. 2. (а) – Угловые зависимости δm(φ) плёнок Co(6 нм)/Ru(10 нм)/Si и Co(10 нм)/Si от угла падения света φ. (б) – Петли гистерезиса образца Co(6 нм)/Ru(10 нм)/Co(10 нм)/Si и отдельных его слоёв для угла падения света φ = 45° (точечная линия) и ориентации образца 135° относительно направления оси легкого намагничивания для слоя Co/Ru, k = 0.45, для φ = 76° – пунктирная линия, сплошная линия – разность петель гистерезиса.

Результат проведенных исследований представлен на рис. 3 (*а)*, на котором начало осей расположено в точке падения луча света. Из представленного на рис. 3 (*а*) результата следует, что верхний слой (Co 6 нм/Ru 10 нм) исследуемой трехслойной структуры имеет по одной условной оси наиболее легкого и трудного намагничиваний.

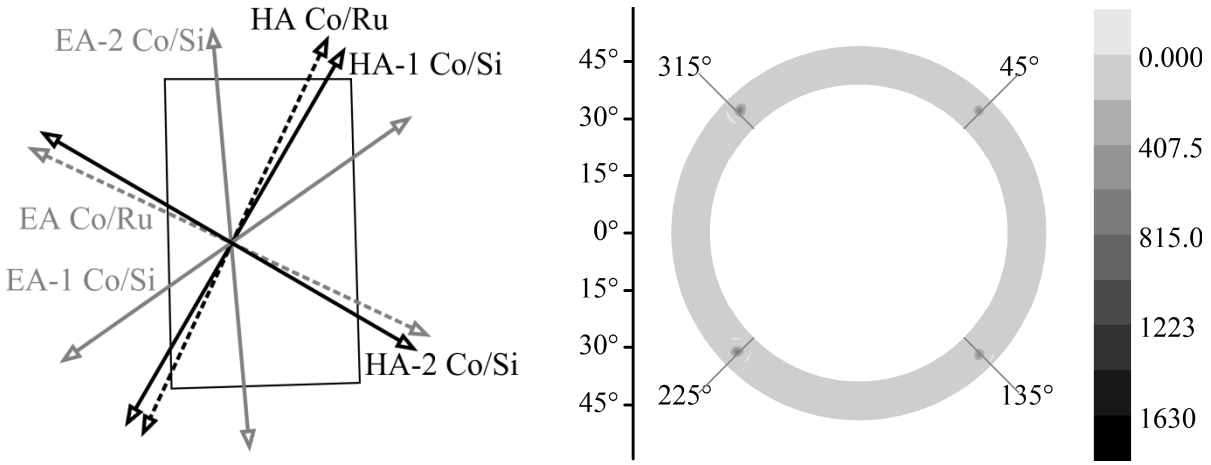


Рис. 3. (а) – Схематическое расположение условных осей наиболее легкого (EA) и трудного (HA) намагничиваний в трехслойной структуре Co(6 нм)/Ru(10 нм)/Co(10 нм)/Si и положение образца. (б) – Полюсная фигура Si (220) исследуемого образца. Положение 0° соответствует положению образца относительно полюсной фигуры длинной стороной вверх

Нижний слой (Co 10 нм/Si) исследуемой структуры имеет две ортогональные друг другу оси наиболее трудного намагничивания и две неортогональные друг другу оси легкого намагничивания. Одна из наиболее трудных осей нижнего слоя (Co 10 нм/Si) близка к направлению оси трудного намагничивания для верхнего слоя (Co 6 нм/Ru 10 нм). Направления осей наиболее легкого намагничивания у нижнего слоя не ортогональны друг другу, тогда как угол между осями трудного намагничивания близок к 90°. Полюсная фигура Si (220) на рис. 3 (*б*) определяет положение кристаллографических осей подложки кремния с ориентацией (100). На основании этой полюсной фигуры можно утверждать, что стороны образца ориентированы вдоль кристаллографических направлений <110> кремниевой подложки с ориентацией (100). Это позволяет более точно позиционировать направления осей анизотропии относительно кристаллографических осей кремниевой подложки.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур».

[1] Z. Kurant, R. Gieniusz, A. Maziewski, M. Tekielak, W. Stefanowicz, I. Sveklo, V. Zablotskii, A. Petroutchik, L.T. Baczewski, A. Wawro, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) e511.

[2] C.L. Dennis, R.P. Borges, L.D. Buda, U. Ebels, J.F. Gregg, M. Hehn, E. Jouguelett, K. Ounadjela, I. Petej, I.L. Prejbeanu, M.J. Thornton, Journ Phys.: Cond. Matter. 14 (2002) R1175.

[3] J. Zhang, V. Cros, A. Hoffmann (eds), Topology in magnetism, Springer Nature, Switzerland AG, 2018.

ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ ТАНТАЛА И ОКСИДОВ ТАНТАЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА В ОКРЕСТНОСТИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-НЕМЕТАЛЛ

SIZE DEPENDENCE OF THE ELECTRON PROPERTIES OF TANTALUM, CORE–SHELL TANTALUM AND TANTALUM OXIDE (V) NANOCLUSTERS

В.А. Шилов, Д.В. Бортко, П.В. Борисюк, О.С. Васильев

V.A. Shilov, D.V. Bortko, P.V. BorisYuk, O.S. Vasilyev

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

Samples of Ta, Ta_2O_5 and core-shell Ta/TaO_x nanoclusters were obtained. Based on the results of the analysis of samples using reflected electron energy loss spectroscopy (REELS), the dependence of the band gap on the size of nanoclusters was reconstructed.

Методом магнетронного распыления были созданы монодисперсные плёнки нанокластеров, включающие сферические нанокластеры оксида тантала (V), а также нанокластеры тантала с оболочкой из оксида тантала. Диапазон их диаметров составлял от 1,4 до 8 нм. Для получения таких плёнок с высоким уровнем однородности по размеру (отклонение не превышало 2 %) использовался кластерный источник Nanogen-50 от компании Mantis Deposition Ltd., который был интегрирован в сверхвысоковакуумную установку Omicron для анализа поверхности. Размер нанокластеров контролировался с использованием квадрупольного масс-фильтра по методике, аналогичной [1], а химический состав проверялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Схема эксперимента показана на рис. 1.

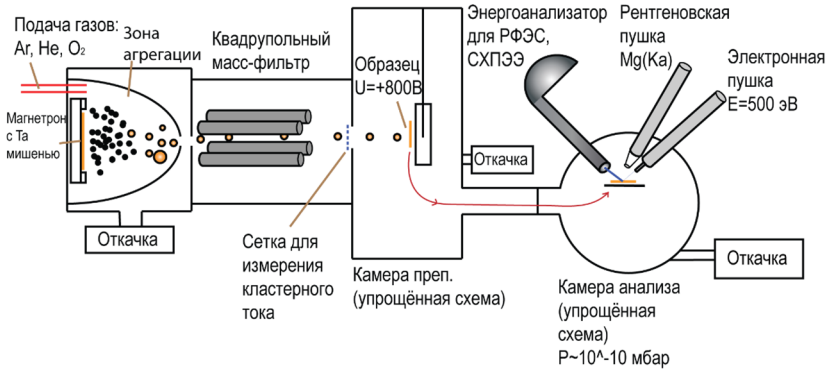


Рис. 1. Схема эксперимента по получению нанокластеров

Методом РФЭС для каждой группы образцов была установлена однородность химического состава получаемых нанокластерных плёнок. Характерные обзорные РФЭС-спектры для нанокластеров металлического тантала и core-shell нанокластеров показаны на рис. 2, 3.

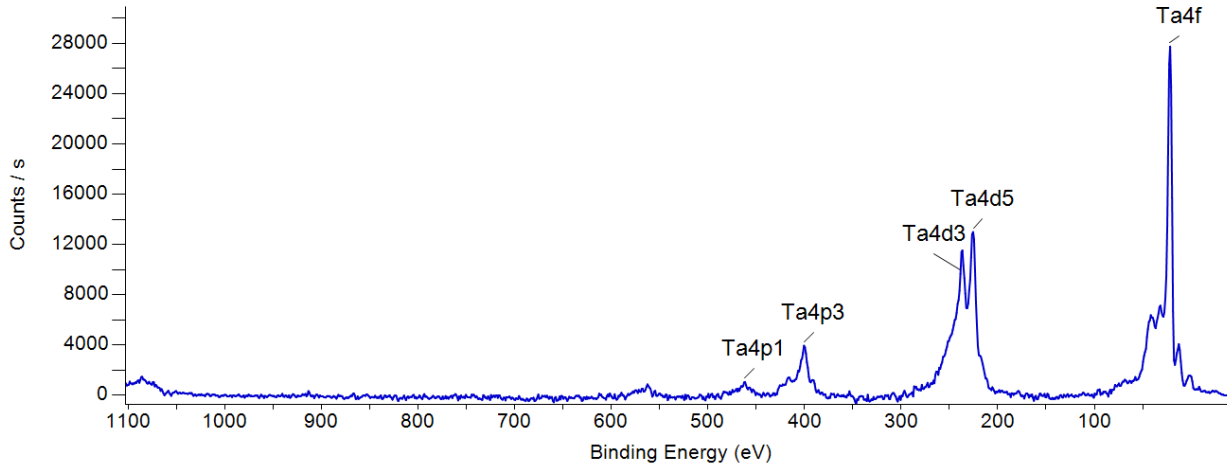


Рис. 2. Характерный обзорный РФЭС спектр образцов нанокластеров металлического тантала

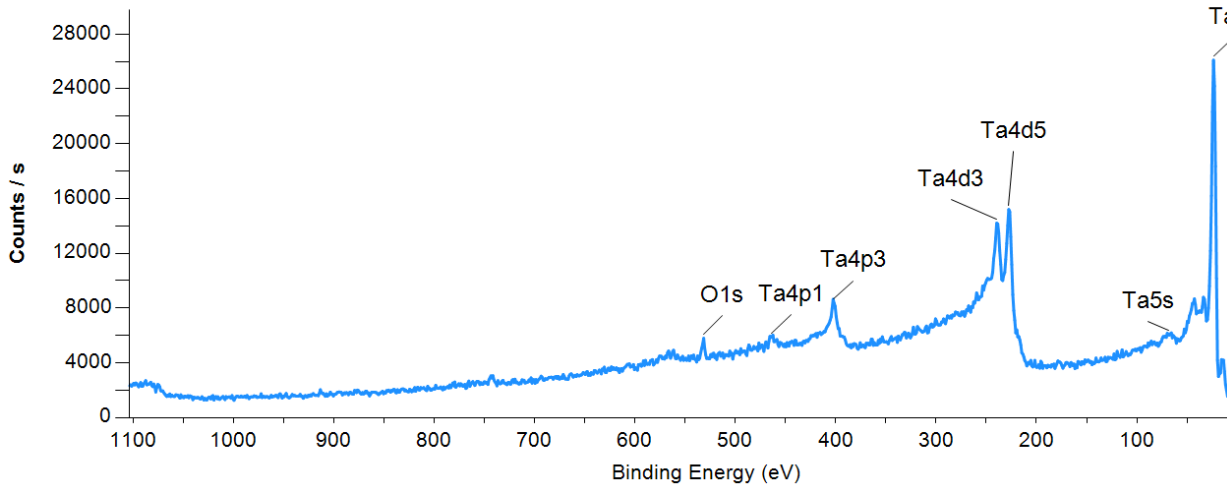


Рис. 3. Характерный обзорный РФЭС спектр образцов core-shell кластеров Ta/TaOx

Для core-shell нанокластеров по РФЭС-спектрам в области дублета Ta 4f (рис. 4) было определёно соотношение концентрации тантала, находящегося в составе оксидов к металлическому танталу. По этим данным была расчитана толщина оболочки нанокластеров, которая оказалась практически постоянной (рис. 5).

На РФЭС спектрах наблюдался эффект размерного сдвига энергии связи в зависимости от размера нанокластера. Зависимость сдвига энергии связи Ta 4f 7/2 для нанокластеров Ta/TaOx и нанокластеров Ta, Ta_2O_5 показана на рис. 6, 7.

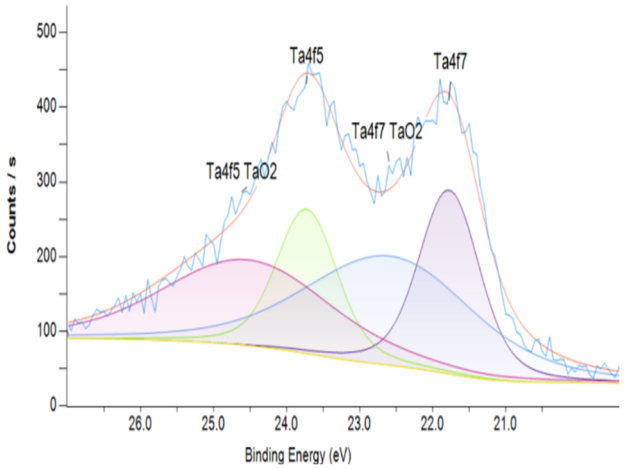


Рис. 4. РФЭС спектр образцов core-shell кластеров Ta/TaOx, дублет Ta 4f 5/2,7/2

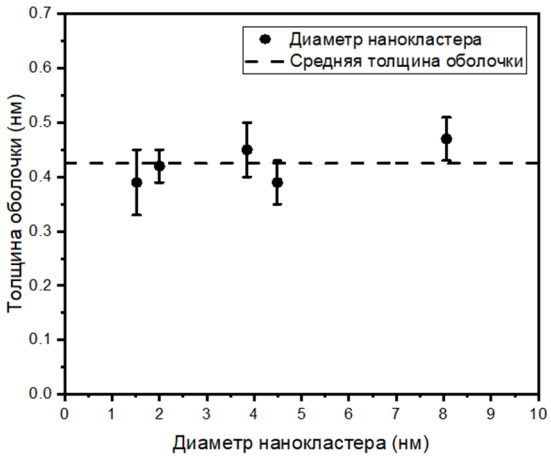


Рис. 5. Зависимость толщины слоя TaOx core-shell нанокластеров Ta/TaOx

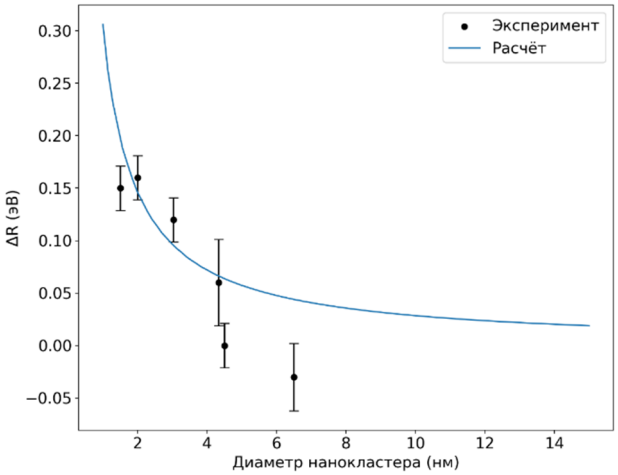


Рис. 6. Размерный сдвиг энергии связи Ta 4f 7/2 для core-shell нанокластеров Ta/TaOx

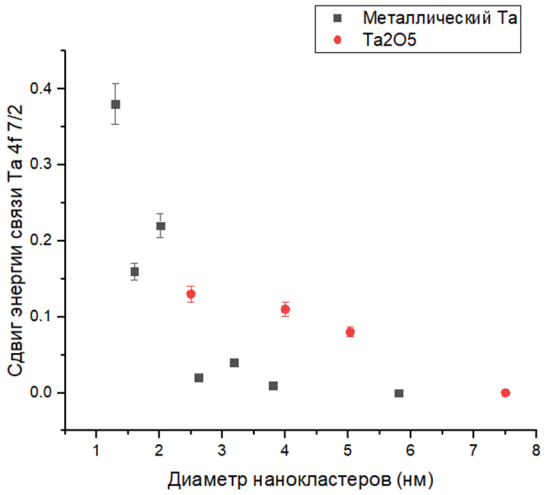


Рис. 7. Размерный сдвиг энергии связи Ta 4f 7/2 для нанокластеров Ta и нанокластеров Ta_2O_5

С помощью спектроскопии потерь энергии отражённых электронов (REELS) была исследована взаимосвязь между шириной запрещённой зоны и размером нанокластеров (рис. 8). Установлено, что уменьшение размера нанокластеров сопровождается увеличением ширины запрещённой зоны начиная с определённого порогового размера. Наблюдаемая связь между шириной запрещённой зоны и диаметром нанокластеров подтверждает проявление квантово-размерных эффектов по мере уменьшения размеров нанокластеров. В случае нанокластеров оксида тантала при уменьшении радиуса нанокластера от 6 нм до 1,5 нм наблюдается резкое изменение ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны изменяется от значений, характерных для объемного оксида тантала, до значений, в ~1,9 раза больших.

Для нанокластеров типа core-shell характерен аналогичный ход этой зависимости, однако ширина запрещенной зоны увеличивается в 1,5 раза. Кроме того, характер зависимости становится немонотонным, что может быть обусловлено дискретностью электронных уровней в металлическом ядре нанокластера при его размере d < 2 нм и переходом металл–неметалл. На основе экспериментальных данных и теоретической модели получена зависимость эффективной массы электронов от размера нанокластера (рис. 9). Возможность изменения ширины запрещенной зоны нанокластерной пленки в широких пределах может позволить регулировать электронные и оптические свойства материала, что важно для разработки селективных оптических покрытий, нелинейных оптических материалов и фотодетекторов.

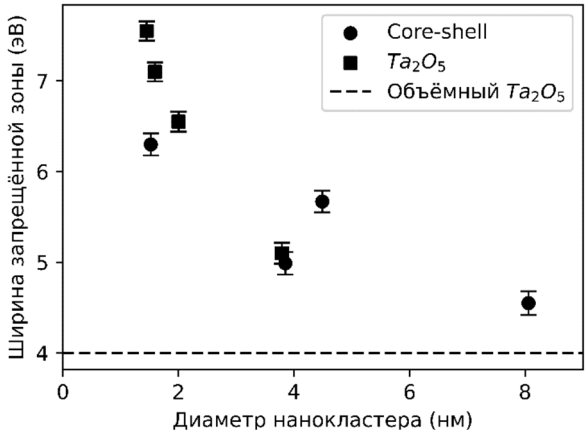


Рис. 8. Зависимость ширины запрещённой зоны от размера нанокластера

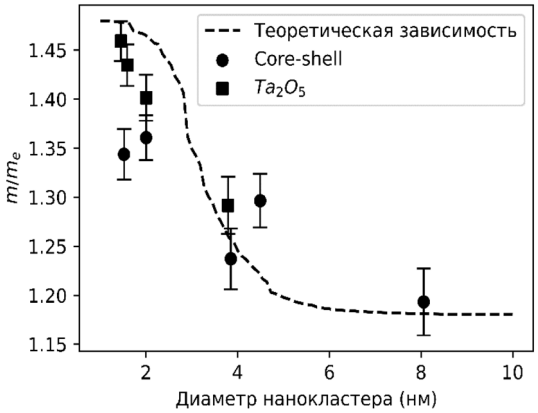


Рис. 9. Зависимость эффективной массы электронов от размера нанокластера

[1] Shilov V. A., Borisyuk P. V., Bortko D. V., Karazhanov S., Lebedinskii Y. Y., Vasilyev O. S. Size Dependence of the Band Gap of Core–Shell Tantalum and Tantalum Oxide (V) Nanoclusters // Nanomaterials. – 2024. – Т. 15. – №. 1. – С. 14.

CHITOSAN'S FILMS PROCESSED BY RESONANT MICROWAVE PLASMA: COMPARATIVE ANALYSIS IR-SPECTRA

I.A. Barykov, A.R. Egorov, A.S. Kritchenkov

RUDN University, Miklikho-Maklaya St., 6, Moskow, Russia, barykov@list.ru

Cold plasma treatment of film materials is one of the most promising and environmentally friendly methods of surface chemical modification [1, 2]. The process of film modification needs to be monitored. To monitor the surface modification of film materials by plasma treatment, the method of X-ray photoelectron spectroscopy is used. This method allows detection of even minor changes but does not provide information on the formation and/or destruction of specific chemical bonds. Infrared spectroscopy allows detection of the mentioned processes but has not yet become widespread as a monitoring of surface chemical modification of films [3]. In this work, the aim was to record the presence or absence of changes in the IR spectra of plasma-treated chitosan films.

High-molecular-weight chitosan produced by Bioprogress, Russia, was used in this work. At the first stage, a complete identification of the initial chitosan was carried out, including the determination of its most important characteristics - average molecular weight and degree of deacetylation.

To find the viscosity-average molecular weight, the flow times of polymer solutions of different concentrations and pure solvent (2 % acetic acid) were measured in an Ubbelode viscometer. Based on the obtained data, the dependence of the reduced viscosity on the polymer concentration was plotted $\eta_{пр} = f(C_i)$ and linear regression was performed using the least squares method. The segment cut off by the line on the ordinate axis corresponded to the value of characteristic viscosity [η]. The average molecular weight of chitosan was calculated by the formula

$[\eta] = 3.41 \times 10^{-3} M^{1.02}$, from which the value of M = 300 kDa was obtained.

One of the most important characteristics of chitosan, the degree of deacetylation, was determined by IR spectroscopy. The use of IR spectroscopy is based on the fact that the intensity of the absorption band of N-acetyl-D-glucosamine (Amid(I) ≈ 1650 cm^{-1}), D-glucosamine (Amid(II) ≈ 1550 cm^{-1}) are directly related to the degree of deacetylation (DDA) of the polymer:

$$DDA\ (\%) = 100 - \left(31{,}92 \times \frac{A(Amid(I))}{A(Amid(II))} - 12{,}20\right)$$

To calculate this parameter, it is also possible to use the ratio of the intensities of the absorption band peaks at 1320 cm^{-1} (ω_{CH2}) and 1420 cm^{-1} (δC-H) using equation:

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0{,}3822 + 0{,}03133\ \text{CA}(\%) \rightarrow\ \text{СДА}\ (\%) = 100\% - \frac{\left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 0.3822\right)}{0{,}03133}$$

Thus, according to IR spectroscopy data, the degree of deacetylation of chitosan used as a starting compound was 84-86 %.

Films were prepared from the initial chitosan by casting from acetic acid solution using glycerol as plasticizer followed by drying to constant weight at room temperature. The films were kept in salt mold. The obtained films were then subjected to plasma treatment. This paper presents the results of the exposure of chitosan films to plasma flow generated by RF or microwave sources.

The samples were processed on a linear magnetic plasma machine RAPIRA (Resonant Accelerated Plasma Installation Research & Application), created at RUDN University. The main parameters of the installation are presented in tabl. 1. The use of these parameters allows to obtain plasma formations with temperature in the range from 5 to 50 eV, concentrations of charged particles in the range from 10^9-10^{11} cm^{-3} and plasma flow, with ionic current density on sample processing up to 200 μA/cm^2.

Tabl. 1. Installation parameters

Working gas	Working pressure, Torr	RF-discharge		UHF-discharge		Magnetic system		Film mounting system for processing
		Frequency MHz	Power W	Frequency GHz	Power W	Field amplitude, G	Field gradient, G/cm	
H_2, N_2, O_2, Ar, gas mixtures	10^{-4} through 10^{-2}	13,56	to 800	2,45	to 3000	to 2000	to 100	From 1 to 12 films are simultaneously placed in the vacuum volume

The scheme of the machine RAPIRA is presented in fig. 1. The working gas (Ar) enters through the gas feeder (1, fig. 1) to the end of the quartz tube of 60 mm diameter (2, fig. 1). The gas flow propagation along the quartz tube axis is due to the pressure gradient between the gas supply area and vacuum pumps located at the bottom of the vacuum chamber (7, fig. 1). In the RF input mode, a magnetic system (3, fig. 1) and a specially designed antenna (4, fig. 1) located coaxially with the quartz tube excite helicon waves in the plasma and create an RF discharge in the gas flow. In the microwave input mode, a magnetic system (3, fig. 1) and a specially designed resonator for the H_{111} wave (5, fig. 1), arranged coaxially

with the quartz tube, create a microwave discharge in the gas flow. Using a magnetic system (3, fig. 1), the ion flux from the discharge plasma is directed into a vacuum chamber (8, fig. 1) with a volume of 1.3 m^3 to a carousel system (9, fig. 1) with sample installation. The carousel design allows only one sample to be placed under the plasma flow. The remaining films are not exposed and are processed in experiments with changed parameters.

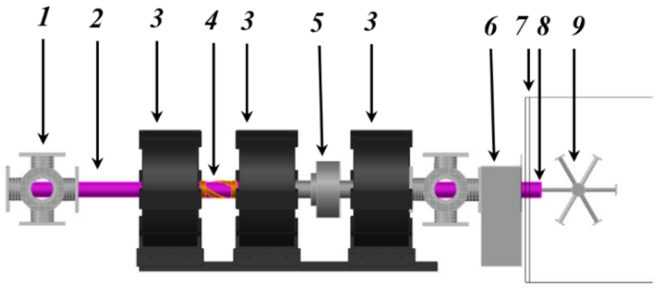


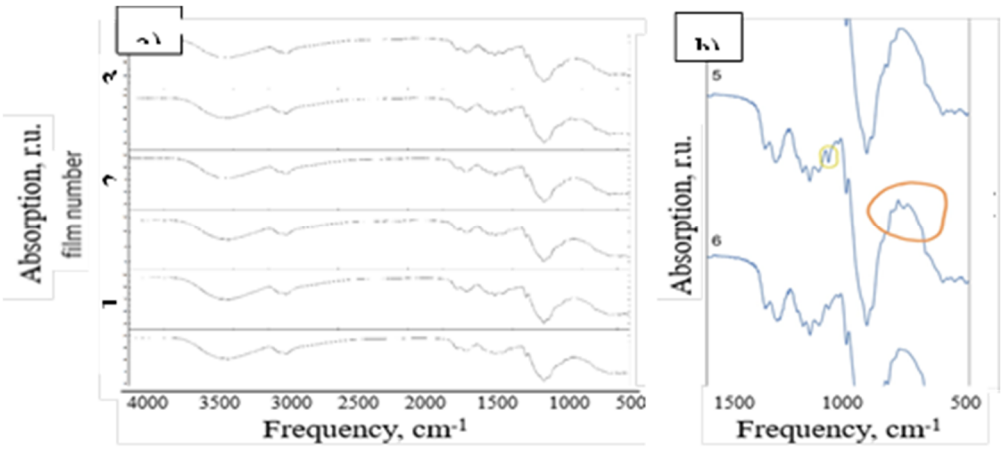
Fig. 1. Schematic diagram machine RAPIRA
1 – gas inlet, 2 - quartz tube, 3 – magnetic coils, 4 – helicon antenna and RF discharge generation region, 5 – microwave resonator and microwave discharge generation region, 6 – gate, 7 – vacuum chamber, 8 – plasma flow, 9 – carousel with chitosan films

IR spectra of control and treated films are shown in fig. 2. The treatment was carried out in one of the discharge modes (working gas Ar, gas pressure $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, input microwave power 1200 W, electron temperature 5 eV, electron concentration ~ $3 \cdot 10^{10}$ cm^{-3}, current density of the ionic component of the plasma flux in the irradiation region of chitosan samples 65 $\mu A/cm^2$). Constancy of the treatment mode is maintained by registration of the discharge emission spectrum and stability of operating parameters. Film 1 acted as a control sample, was placed in a vacuum chamber but not treated with plasma, films 2, 3, 4, 5 and 6 were placed in a vacuum chamber and treated with plasma for 14, 35, 70, 110, 147 s, respectively. Tabl. 2 contains the transcript of the IR spectra with the ratio of characteristic groups and vibrational bands.

Tabl. 2. Decoding of IR spectra of films

Characteristic group	ω_{C-H}	circl. C–O–C circl. –OH	ν_{C-O}	ω_{CH2}	δ_{O-H}	δ_{C-H}	δ_{N-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{CH}	ν_{OH} and ν_{NH}
Characteristic frequency, cm^{-1}	893	985,1024, 1059	1150	1320	1375	1419, 1454	1542, 1589	1649	2868, 2914	3291,3352

The IR spectra of the obtained films (fig. 2 *a*) are almost identical except for the fingerprint region, where differences between the treated films compared to the control film are observed (fig. 2 *b*). These differences seem to be insignificant as they are caused by chemical changes on the surface of the films, i.e. surface chemical modification. However, such changes usually lead to a pronounced change in the physicochemical properties of the surface, hydrophilic-hydrophobic balance, wettability, adhesion capacity and, as a consequence, biological properties.



a) **b)**

Fig. 2: a) IR spectra of the obtained films, b) IR spectra of the fingerprint region

Thus, plasma treatment leads to some chemical changes on the surface of the films, which is expressed in differences in the IR spectra in the fingerprint region. Further spectroscopic and structural-chemical studies are needed to identify these changes. Initial experiments have shown the presence of deviations in the IR properties of the model films. For a more tangible effect, experiments were initiated to increase the energy exposure by plasma flow with varying energy of the ionic component (the energy of ions in the plasma flow can vary from 40 to 75 eV, the current density of the ionic component varies from 40 to 200 μA/cm^2). Further studies will be aimed not only at revealing the influence of microwave discharge plasma flow parameters, but also at creating a plasma flow for the processing of thin chitosan films generated by HF discharge. This will allow us to significantly expand the range of variation of plasma and plasma flow parameters, which will make it possible to select such parameters of exposure to the samples, which will lead to an increase in the change in the structure of chitosan molecular bonds. This will make it possible to obtain a more representative picture of IR spectra when analyzing chitosan samples.

The research was carried out within the State Assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSF-2025-0001).

[1] A. Vesel, *Polymers* , *15*(5), 2023, 1109.

[2] S.S. Silva , S.M. Luna, M. E. Gomes, J. Benesch, I. Pashkuleva, J.F. Mano, R.L. Reis, Macromol Biosci. 11;8(6), 2008,568-576.

[3] M.J. Baker, J. Trevisan, P. Bassan and etc., Nat. Protoc.,9(8), 2014, 1771-1791.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОР, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ПРИ ТРАВЛЕНИИ ОЛИВИНА, ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ ВДОЛЬ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ, ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

STUDY OF THE SHAPES OF CROSS SECTIONS OF NANOPORES SYNTHESIZED BY ETCHING OF OLIVINE, IRRADIATED WITH SWIFT HEAVY IONS ALONG DIFFERENT CRYSTALLINE DIRECTIONS, USING SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

С.А. Горбунов[1], А.Е. Волков[1], М.В. Горшенков[2], Г.В. Калинина[1], Р.А. Рымжанов[3]

S. A. Gorbunov[1], A.E. Volkov[1], M.V. Gorshenkov[2], G.V. Kalinina[1], R.A. Rymzhanov[3]

[1]*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской Академии Наук, Ленинский проспект 53, Москва, Россия, s.a.gorbunov@mail.ru*

[2]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский проспект 4с1, Москва, Россия*

[3]*Объединённый институт ядерных исследований, Жолио-Кюри 6, Дубна, Россия*

Быстрые тяжёлые ионы (БТИ, E>1МэВ/нуклон, M > 20 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 ~1-10нм и длиной до 100мкм [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, [5-7], анопроволок [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 [10-13].

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

В предыдущей работы мы исследовали эти поры методом атомно-силовой микроскопии. В представленной работе мы использовали сканирующий электронный микроскоп.

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 90 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.

Оливин имеет свойство накапливать электрический заряд в сканирующем электронном микроскопе. Поэтому, для того, чтобы получить изображения, на поверхности образцов напыляли проводящий слой платины толщиной 5 нм.

Результаты представлены на рисунке.

Дополнительно, для того, чтобы изучить не только лунки травления, но и геометрическую форму нанопор [15] вдоль трека, при помощи алмазной пасты мы сошлифовали с поверхности образцов слой толщиной 2 мкм. Затем отполировали образцы при помощи коллоидного кремния, напылили слой платины.

Результаты также представлены на рисунке ниже.

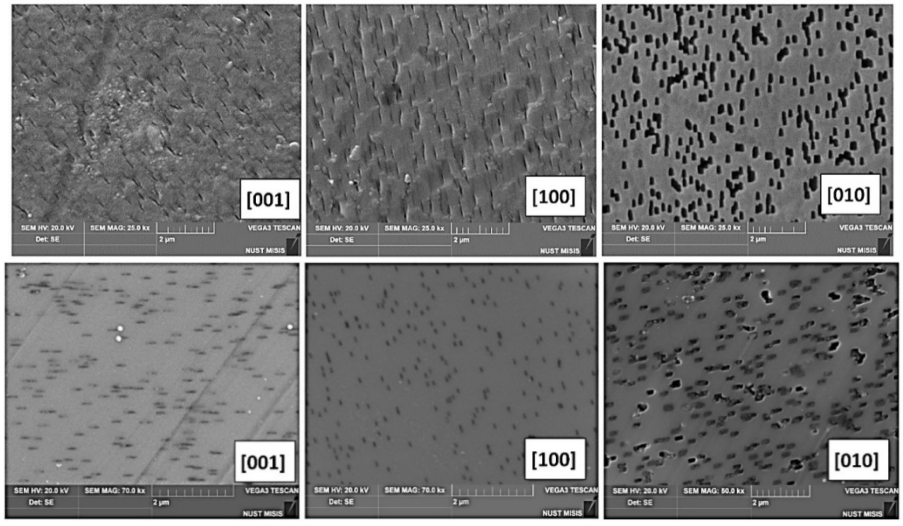


Рис. 1. Поверхности образцов оливина, облученного ионами Xe 156МэВ и протравленного в WN-растворе в течение 90 минут. Сверху – поверхность после травления. Снизу – поверхность, полученная после дополнительной сошлифовки слоя 2 мкм с поверхности образца

[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. Podoynitsyn, 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).

ON THE DEVELOPMENT OF QUANTITATIVE LASER-INDUCED METHODS FOR SURFACE ANALYSIS IN FUSION DEVICES

M.V. Grishaev[1], N.E. Efimov[1], D.N. Sinelnikov[1], I.A. Nikitin[1], Y.M. Gasparyan[1], O.S. Medvedev[1,2], E.V. Shubina[2,3], A.G. Razdobarin[2], D.I. Elets[2]

[1]National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Kashirskoe shosse 31, Moscow, Russian Federation, MVGrishaev@mephi.ru.

[2]Ioffe Institute, St. Petersburg 194021 Politechnicheskaya str. 26, St. Petersburg, Russian Federation

[3]ITMO University, St. Petersburg 197101 Kronverksky ave., 49, lit. A, St. Petersburg, Russian Federation

One of the primary problems in a fusion machine is the plasma-wall interaction. Such processes of ion-surface interaction lead to fuel retention in the plasma-facing components (PFC). Apart from this the permissible concentration of radioactive tritium in the installation is limited by safety operation requirements. Therefore, control methods are necessary. A major research topic in this field is the application of remote laser analysis techniques. LID (Laser-Induced Desorption) and LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) methods are usually considered as primary diagnostics of hydrogen retention for ITER [1]. However, the potential of the LIA-QMS (Laser-Induced Ablation Quadrupole Mass-Spectrometry) method for these purposes is also being investigated [2]. Recent studies highlight the advantages of combining LIBS and LIA-QMS for surface analysis [3, 4], suggesting that this approach may be promising for quantitative estimation of hydrogen accumulation. One of the goals of this report is to give an overview of the outcomes of the development of laser-induced diagnostics, which is based on the simultaneous use of LIA-QMS and LIBS.

Many studies focus on the use of LIBS to study the transport of impurities in tokamaks [5-7]. In contrast, this work emphasizes the accumulation of hydrogen isotopes. An *in situ* LIAS (Laser-Induced Ablation Spectroscopy) wall diagnostic system was employed for real-time diagnosis of the first wall during discharge on the EAST superconducting tokamak [8, 9]. However, the authors of this study propose using LIBS and LIA-QMS between pulses for first-wall analysis. Another study reports the effect of ion cyclotron radiofrequency cleaning procedures on protium and deuterium content [10]. While these topics align with the subject of this work, there are slight differences in methods and research

objectives. To summarize, the second purpose of this study is to investigate the impact of the laser analysis procedure on the condition of the first wall and discharge parameters.

The experimental setup includes a Nd:YAG laser (LQ529, Solar Laser Systems) operating at 1064 nm with a pulse energy of 450 mJ, repetition rate of 10 Hz, and pulse duration of 12 ns in Q-switched mode. The laser beam focusing system based on Galilean telescope configuration. The full width at half maximum of the focal spot size in Q-switched mode is 0.4 mm [11]. In experiments, the laser power density on the target varied in the range of 1-6 J/cm^2. To minimize uncertainties related to surface ablation fluctuations, a two-axis automated scanner was used [12], enabling precise positioning of the focal spot across the analyzed surface. The scanning pattern involved overlapping laser spots to ensure uniform ablation. An integrated optical scheme combined laser irradiation inputting and light collection, allowing simultaneous application of LIA-QMS and LIBS methods.

This remote laser diagnostics system was implemented on the Globus-M2 spherical tokamak. Figure 1 shows typical LIA-QMS and LIBS spectra. After calibration, the QMS signal enabled estimation of retained deuterium atoms. The highest integral deuterium concentration was observed in the outer separatrix region near the strike point. Layer-by-layer scanning revealed that the majority of accumulated deuterium is released during the first scan, corresponding to a layer approximately 1 µm thick (accounting for spot overlap). This can be explained by the fact that most of the retention occurs in the co-deposition layers, which are apparently removed during the first scan.

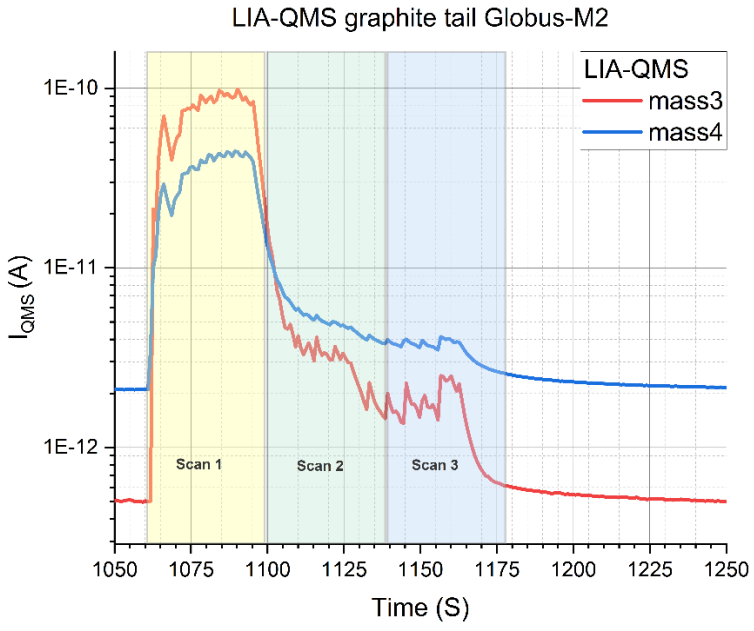


Fig. 1. Typical LIA-QMS signal

LIBS provided data on elemental composition and surface component ratios. The calibration-free LIBS technique is employed to acquire this information. In some cases, this analysis can be challenging. The adaptation of LIBS for quantitative measurements is currently under development. The first results show a good agreement between the ratios of hydrogen isotopes obtained using the LIA-QMS and LIBS methods 1:3 and 1:2.5 respectively.

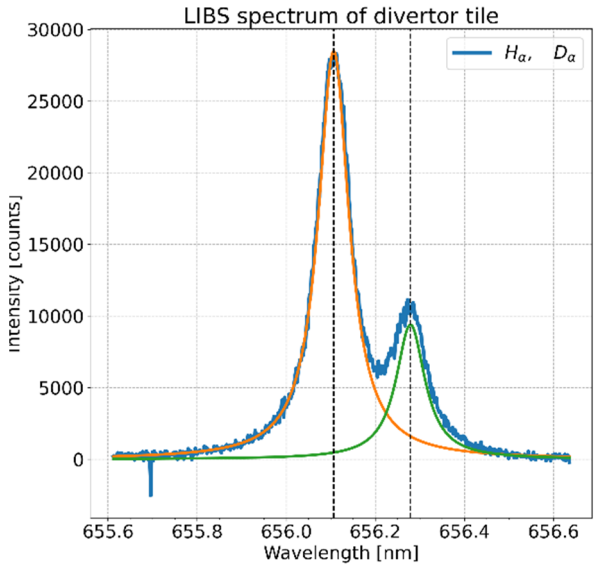


Fig. 2. Typical LIBS signal

Additionally, laser analysis conducted between tokamak pulses assessed the impact of laser ablation of the divertor tile on discharge parameters. Discharges before and after laser irradiation of divertor tiles were compared. No increase in Z-effective or deviations in other operational parameters were observed, indicating that LIA does not introduce impurities or adversely affect tokamak performance.

The contributions made here have wide applicability. The dynamics of hydrogen accumulation in PFCs are characterized, and the application of combined laser diagnostics for fuel retention analysis is shown to be effective.

[1] Huber A, Schweer B, Philipps V, Gierse N, Zlobinski M, Brezinsek S, Biel W, Kotov V, Leyte-Gonzales R, Mertens Ph and Samm U 2011 Development of laser-based diagnostics for surface characterisation of wall components in fusion devices *Fusion Engineering and Design* 86 1336–40

[2] Yehia-Alexe S-A, Groza A, Serbanescu M, Zarif M E, Bita B, Dinca P, Butoi B, Staicu C and Porosnicu C 2023 Considerations on hydrogen isotopes release from thin films by laser induced ablation and laser induced desorption techniques *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 208 106774

[3] Oelmann J, Gierse N, Li C, Brezinsek S, Zlobinski M, Turan B, Haas S and Linsmeier Ch 2018 Depth-resolved sample composition analysis using laser-induced ablation-quadrupole mass spectrometry and laser-induced breakdown spectroscopy *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **144** 38–45

[4] Oelmann J, Li C, Brezinsek S, Rasinski M, Dhard C P, König R, Winters V and Linsmeier C 2019 Depth resolved analysis of hydrogen in W7-X graphite components using laser-induced ablation-quadrupole mass spectrometry (LIA-QMS) *Nuclear Materials and Energy* 18 153–8

[5] Almaviva S, Colao F, Iafrati M, Lecci S, Laguardia L and Maddaluno G 2023 LIBS characterization of the Frascati Tokamak Upgrade (FTU) limiter tiles after the experimental campaign with fusion plasma *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 206 106715

[6] Imran M, Hu Z, Ding F, Salman Khan M, Luo G-N, Farooq A and Ahmad I 2023 Depth-resolved analysis of multi-element impurity deposition on test tiles in EAST tokamak by using laser-induced breakdown spectroscopy *Nuclear Materials and Energy* 34 101379

[7] Sun L, Wu D, Li C, Wu J, Hong S-H, Bang E, Hu Z, Ding F, Luo G and Ding H 2022 Characterization of the impurity features deposited on the boronization tungsten tiles exposed in KSTAR tokamak using laser-induced breakdown spectroscopy *Nuclear Materials and Energy* 31 101174

[8] Hu Z, Gierse N, Li C, Oelmann J, Zhao D, Tokar M, Jiang X, Nicolai D, Wu J, Ding F, Brezinsek S, Ding H, Luo G-N and Linsmeier C 2018 Laser induced ablation spectroscopy for *in situ* characterization of the first wall on EAST tokamak *Fusion Engineering and Design* 135 95–101

[9] Oelmann J, Hu Z, Li C, Sun L, Liu J, Ding F, Wang L, Brezinsek S, Ding R, Ding H, Luo G, Chen J and Team the E 2021 Analyses of deuterium retention in tungsten and graphite first wall materials by laser-induced ablation spectroscopy on EAST *Fusion Engineering and Design* 162 112108

[10] Liu P, Wu D, Sun L Y, Zhao D Y, Hai R, Li C, Ding H, Hu Z H, Wang L, Hu J S, Chen J L and Luo G N 2017 Laser-induced breakdown spectroscopy to monitor ion cyclotron range of frequency wall cleaning Li/D co-deposition in EAST tokamak *Fusion Engineering and Design* 118 98–103

[11] Medvedev O S, Razdobarin A G, Shubina (Smirnova) E V, Grishaev M V, Elets D I, Snigirev L A, Kolomiytsev A S and Nikolaev A V 2024 LIA-QMS method for the quantity analysis of the hydrogen isotopes retention in first-wall components of Globus-M2 tokamak *Nuclear Materials and Energy* 41 101829

[12] Razdobarin A G, Medvedev O S, Bukreev I M, Bogachev D L, Dmitriev A M, Elets D I, Smirnova E V, Snigirev L A, Minaev V B, Novokhatsky A N, Miroshnikov I V, Filippov S V, Grishaev M V and Gasparyan Yu M 2024 Laser Diagnostics of Content of Hydrogen Isotopes in the Globus-M2 Tokamak Wall *Plasma Phys. Rep.* 50 667–77

AR PLASMA OF RESONANT UHF DISCHARGE-ASSISTED ON WETTABILITY, SWELLING AND SOLUBILITY OF CHITOSAN FILMS

A.S. Kritchenkov, A.V. Artemyev, O.M. Hubiev

RUDN University, Miklikho-Maklaya St., 6, Moskow, Russia, platinist@mail.ru

Chitosan is a natural copolymer of glucosamine and N-acetylglucosamine. Biocompatibility, biodegradability and lack of toxicity make chitosan attractive as a polymer matrix for a number of biomedical materials (targeted drug delivery systems and prolonged drug release, vectors for gene therapy, scaffolds for cell cultivation, etc.) [1]. Mucoadhesive and anti-inflammatory properties of chitosan allow us to consider this polysaccharide as a promising polymer for obtaining wound and burn film coatings, as well as film scaffolds for cell and tissue engineering. In the latter case, surface modification of chitosan films plays a key role in modulating their physicochemical (solubility, swelling, mechanical characteristics) properties for a specific biomedical task. For example, in the case of ocular delivery of anti-inflammatory and analgesic agents, it is preferable to use low-swelling, rapidly soluble film materials, while in the case of intensification of regeneration processes in cartilage tissue, weakly soluble or insoluble systems are preferred.

Thus, the development of techniques for rapid and convenient directed modification of physicochemical properties of chitosan film materials is an important task for the field of polymer science focusing on direct interaction with regenerative medicine. It is known that low temperature plasma exposure of film materials currently represents one of the most effective and most environmentally friendly approaches aimed at modifying the surface properties of polymeric materials [2]. It has been repeatedly demonstrated in several works that high-energy low-temperature plasma exposure holds great promise in molding various materials from chitosan and/or its derivatives and modulating their properties for subsequent potential biomedical applications [3, 4]. In the presented study, we evaluated the effect of UHF discharges of argon plasma exposure on the wettability, swelling and solubility of chitosan films. The main difference between this study and early-published works is that the research installation with a resonant microwave discharge as a source of plasma flow provides a wide variation of the generated plasma parameters.

In this work, we found that treating films with argon plasma discharge of resonant UHF could significantly change the hydrophilicity of chitosan films, significantly improve their solubility and mechanical properties.

The linear magnetized plasma device RAPIRA (Resonant Accelerated Plasma Installation Research & Application) was used as a test bed to address anticipated research and development issues associated with RF (Helicon, 13,56 MHz) and UHF (ECR, 2,45 GHz)-discharges and establish the physics basis for investigation of Plasma Material Interactions (PMI). This paper presents the results of processing chitosan films with a plasma flow generated by a microwave source with the following parameters: frequency 2.45 GHz; power ≤ 3 kW; gas pressure (Ar; H_2; N_2; He; Kr) 0.001 - 0.1 mTorr; magnetic field with amplitude ≤ 2 kG; plasma density 10^9 - 10^{11} sm^{-3}; electron temperature 5-50 eV; diameter of plasma ~7 sm. The scheme of set up is presented in the Fig. 1. Argon is fed to the inlet of the quartz tube by means of a gas-leaking device (1, fig.1). A magnetic system (3, fig.1) and a specially designed resonator for the H_{111} wave located coaxially (5, fig.1) with the quartz tube (2, fig.1) create a microwave discharge in the gas flow. Using the magnetic system, the ion flux from the discharge plasma is directed to a carousel system (9, fig.1) for mounting the chitosan samples in the vacuum chamber. The carousel design allows only one film to be treated by the plasma flow in one experiment. The other films are not exposed to the plasma flow and are processed in experiments with changed parameters. The treatment was carried out in one of the discharge modes (working gas Ar, gas pressure $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, input UHF power 1200 W, electron temperature 5 eV, electron concentration ~ $3 \cdot 10^{10}$ sm^{-3}) with a change in exposure time from 10 to 150 s.

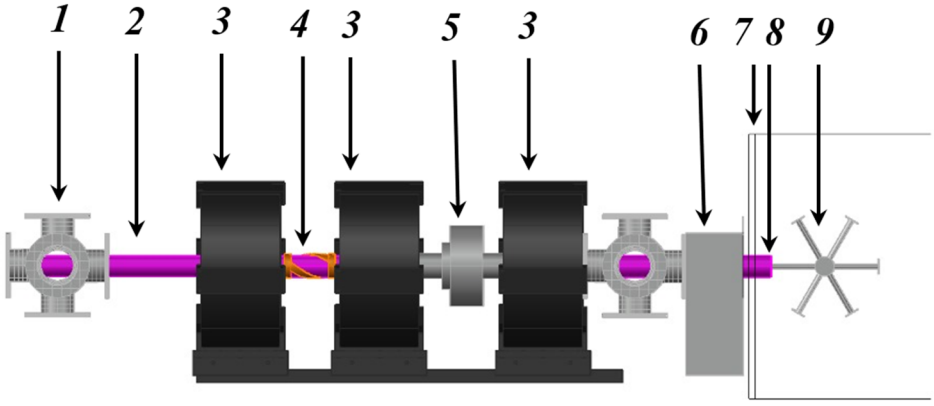


Fig. 1. Scheme of investigation machine: 1 – gas inlet, 2 – quartz tube, 3 – magnetic coils, 4 – helicon antenna and RF generation region, 5 – microwave cavity and UHF generation region, 6 – valve, 7 – vacuum processing chamber, 8 – Ar plasma flux, 9 - carousel with chitosan films

High molecular weight chitosan (300 kDa) with a deacetylation degree of 90 % was used in this work. The average viscosity molecular weight of chitosan was determined viscometrically by the Mark-Kuhn-Houwinck-Sakurada equation. The degree of deacetylation was determined by elemental (CHN) analysis. Chitosan films were prepared by casting from acetic acid solution. Glycerol was used as plasticizer. The films were dried to constant weight

at room temperature on a horizontal substrate. Forming solution preparation included its incubation at room temperature for a day. Film 0 was not placed in RAPIRA, film 1 was placed in RAPIRA but not treated with plasma, films 2, 3, 4, 5 and 6 were placed in RAPIRA and treated with plasma for 14, 35, 70, 110, 147 s, respectively.

Mechanical properties of the obtained films were studied in uniaxial tensile mode on a tensile machine (REM, Russia, the size of the samples was 6 x 2 cm, the speed of uniaxial tension was 50 mm/min). The obtained results are presented in the diagram in fig. 2. Exposure of argon plasma on films leads to changes in mechanical properties of treated films (2-6) in comparison with untreated, control film 0. It should be noted that film 1, which was in the vacuum chamber of the unit, but was not subjected to plasma influence, has slightly higher plasticity and strength in comparison with the control film, which can be explained by the influence of the attaching vacuum lubricant. According to the data obtained, the most successful combination of mechanical properties (high values of relative elongation at break and tensile strength) is characteristic of film 6, i.e. treated with 147 s.

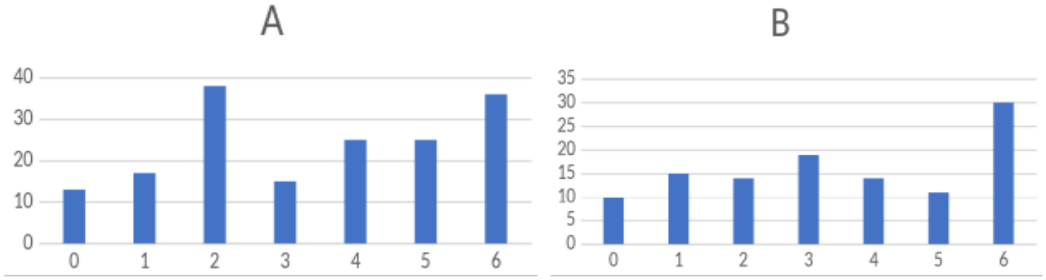


Fig. 2. Relative elongation at break (A) and tensile strength (B) of the obtained films

The solubility of the obtained films in purified water was evaluated gravimetrically. The obtained results are presented in fig. 3. All films are characterized by the ability to at least partially dissolve in purified water within 30 min. The solubility of films 1, 4-6 for the specified time interval practically does not differ from the solubility of the control film 0 and makes 35-40 %. The solubility of argon plasma-treated films 2 and 3 is much higher and amounts to 57 and 85 %, respectively.

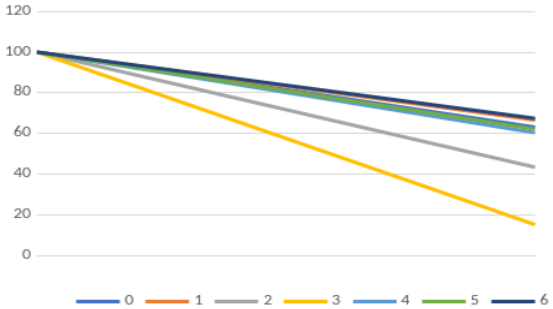


Fig. 3. Solubility of films in purified water at 25°C

Swelling of the films was studied gravimetrically in purified water for 30 min (fig. 4). The lowest (although quite high) swelling is characteristic of the untreated film (1) and the film (6) treated for 147 s in the above regime and is about 400-500 % of their initial mass. The treated films 3, 4, 5 as well as the control sample 0 showed similar swelling behavior (swelling degree of about 1000 %). The highest water sorption capacity was observed in the case of the treated film (pronounced unrestricted swelling up to 2500 % in 30 minutes).

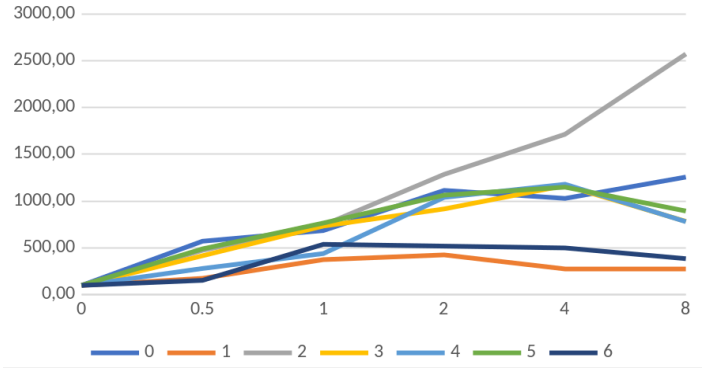


Fig. 4. Swelling of the resulting films

This fact indicates an exceptionally high hydrophilicity of the obtained film on the one hand and the ability to retain a large amount of water on the other hand.

Thus, treatment of films with argon plasma of microwave discharges can significantly change the hydrophilicity of chitosan films; improve their solubility and mechanical properties. The influence of plasma parameters on the change of physicochemical properties of thin chitosan films is determined. The modes of plasma generation and plasma flow creation are selected to enhance the variability of physicochemical properties of the films.

The research was carried out within the State Assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSF-2025-0001)

[1] T. S. Demina, T. A. Akopova, A. N. Zelenetsky Polymer Science, Series C, 2021, Vol. 63, No. 2, 219-226.

[2] Norihiro Inagaki, Kazuo Narushim, Norio Tuchida, Kohji Miyazaki, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 42, Issue 20, 2004, 3727-3740.

[3] S.Elashrya, H. ELsaeed, N. M. El-Siragy, Eur. Phys. J. Plus, 137 (2022), 1252.

[4] Akihisa Ogino, Martin Kral, Mitsuji Yamashita, Masaaki Nagatsu, Applied Surface Science, Volume 255, Issue 5, Part 1, 2008, 2347-2352.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ
STUDY OF IRRADIATED SILICON HETEROSTRICTURE PHOTOVOLTAIC CONVERTERS

В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин, Н.В. Вишняков
V.G. Litvinov, A.V. Ermachikhin, N.V. Vishnyakov

Кафедра микро- и наноэлектроники, ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина», ул. Гагарина, 59/1, Россия, e-mail: vglit@yandex.ru

The paper investigates the influence of electron beam irradiation on the electrical characteristics and quantum yield of silicon heterostructure photovoltaic converters.

Значительный практический интерес представляет изучение радиационной стойкости кремниевых гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей [1]. В данной работе исследованы электрофизические свойства и квантовый выход фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) с гетеропереходом (heterojunction technology) – HJT на основе структуры n-a-Si:H/i-a-Si:H/n-Cz-Si/i-a-Si:H/p-a-Si:H. Образцы ФЭП были подвергнуты облучению электронами с энергией 1 МэВ с флюенсами $2.5 \cdot 10^{14}$ (образец № 23), $5 \cdot 10^{14}$ (образец № 7) и $1 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ (образец № 8). Образец № 2 был контрольным, без облучения. Данные ФЭП предназначены для использования в качестве солнечных элементов, были получены путем осаждения на монокристаллическую подложку n-Si, выращенную методом Чохральского, слоев нелегированного i-a-Si:H толщиной 5-10 нм и легированных слоев n-a-Si:H (фронтальная сторона, подвергнутая облучению потоком электронов) и p-a-Si:H (тыльная сторона) толщиной 10-2 нм. Сверху и снизу структура покрывалась слоями ITO толщиной 100 нм, на которых затем формировались с помощью Ag пасты омические контакты.

Измерения электрофизических свойств выполнено методами исследования температурной зависимости вольт-амперных (I-V) характеристик, вольт-фарадных (C-V) характеристик, токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (Current Deep Level Transient Spectroscopy, I-DLTS). Для изменения температуры использовался гелиевый криостат замкнутого цикла Janis CCS-400/204N для измерения

I-V и C-V характеристик применялся RLC-метр Agilent E4980A, уровень тестового сигнала 30 мВ, частоты: 1, 10, 100 кГц и 1 МГц. I-DLTS спектры получены при помощи лабораторной установки [2]. Использовались следующие условия измерений спектров: длительность импульса напряжения заполнения 1 мс, его амплитуда 0 В, длительность опустошающего импульса 10 мс, амплитуда –1 В. Квантовый выход измерялся на установке и по методике, описанной в [3].

Исследование темновых I-V характеристик показало, что с ростом флюенса происходит существенное увеличение обратного тока. Прямая ветвь также изменяется вследствие влияния флюенса на диффузионный потенциал (рис. 1), величина которого определялась по C-V характеристикам.

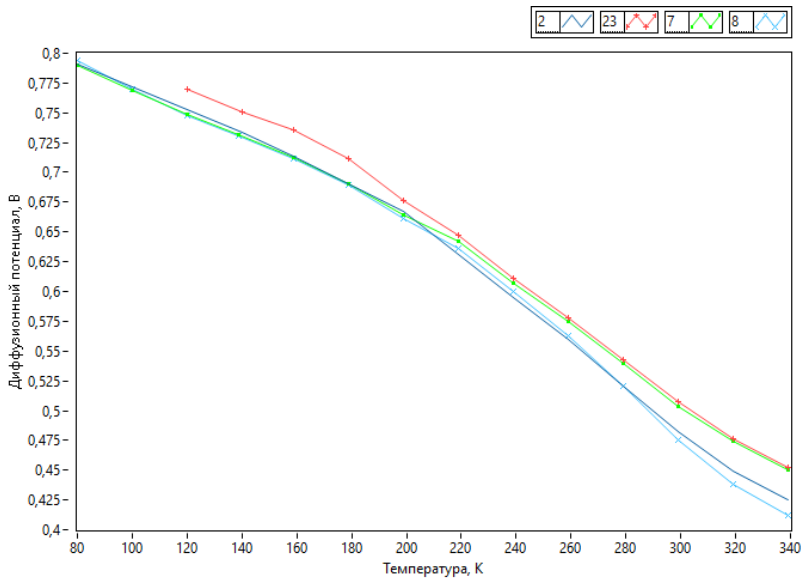


Рис. 1. Температурная зависимость диффузионного потенциала

Изменение величины прямого тока от температуры показано на рис. 2. На температурных зависимостях C-V характеристик при температурах ниже 180-200 К происходило заметное увеличение барьерной емкости при уменьшении частоты тестового сигнала от 100 кГц до 10 кГц примерно на 10 %, что обусловлено вовлечением в процесс перезарядки более глубоких и медленных энергетических уровней на гетерограницах и в щели подвижности a-Si:H. I-DLTS спектры всех образцов имели характерные пики, положение которых зависело от постоянной времени релаксации и температуры. В таблице представлены данные по определению энергии активации процессов эмиссии носителей заряда с глубоких энергетических уровней. Формально определяемые величины энергий активации лежали в пределах 0.13 - 0.63 эВ. Сравнительные I-DLTS спектры представлены на рис. 3. Для ряда пиков получились «гигантские» величины сечения захвата (до 10^{-8} см^2), что связано с

вовлечением в перезарядку электронных состояний вблизи «закрепленного» уровня Ферми в слоях a-Si:H.

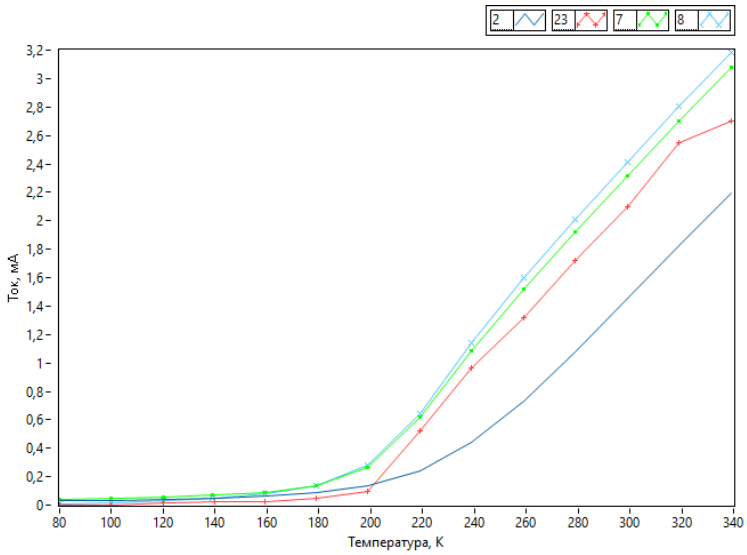


Рис. 2. Температурная зависимость I-V при прямом напряжении 0.7 В

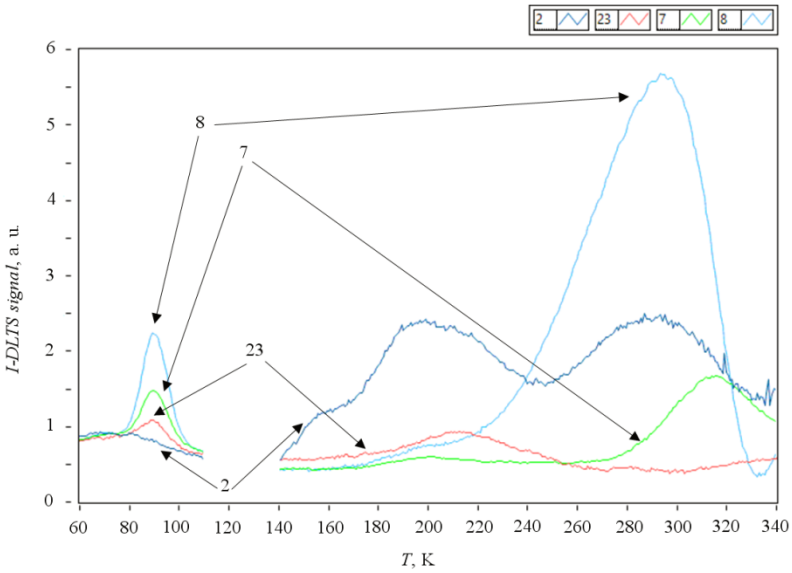


Рис.3. CDLTS-спектры образцов при τ = 1.4 мс

Очевидно, что облучение образцов приводит к сильным изменениям качественного вида I-DLTS спектров. На рис. 4 показаны результаты измерения спектральной дисперсии квантового выхода фронтальной стороны (рис. 4 *а*) и тыльной стороны (рис. 4 *б*). Квантовый выход с фронтальной стороны облученных образцов с необлученным показать на одном рисунке проблематично, так как разница очень существенная. Уверено можно утверждать, что облучение приводит к уменьшению квантового выхода практически до нуля в спектральном диапазоне 400-900 нм. Этот диапазон соответствует поглощению в a-Si:H. В длинноволновом диапазоне (900-1100 нм) квантовый выход упал в 10-20 раз.

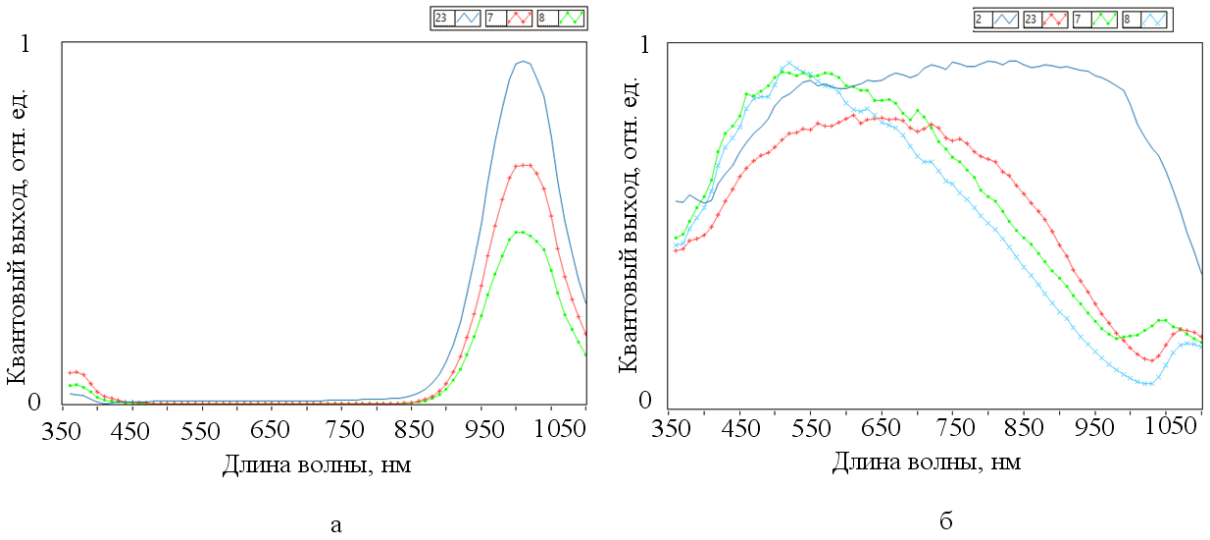


Рис.4. Спектральная дисперсия квантового выхода фронтальной стороны (а) и тыльной, необлученной стороны (б)

Существует определенная зависимость между степенью облучения и значением квантового выхода в области 900-1100 нм. Тыльная сторона СЭ оказалась слабее подвержена облучению. Квантовый выход уменьшился, но не до нуля в диапазоне 400-900 нм как и с фронтальной стороны. Заметно уменьшение квантового выхода в диапазоне 650-1100 нм. Этот диапазон связан с поглощением в кристаллическом кремнии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ с использованием научного оборудования РЦЗМкп РГРТУ им. В.Ф. Уткина. Авторы благодарят В.С. Калиновского за предоставленные для исследований образцы.

[1] В.С. Калиновский, Е.И. Теруков, К.К. Прудченко, А.А. Базелей, Е.В. Контрош, И.А. Толкачев, А.А. Титов, Письма в ЖТФ Т.19. Вып.16 (2023) 18.

[2] А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов, ПТЭ №2 (2018) 118.

[3] А.В. Ермачихин, Ю.В. Воробьев, Е.П. Трусов ПТЭ №1 (2022) 134.

ВРЕМЯПРОЛЁТНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ИОНОВ В РАДИОЧАСТОТНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ
TIME-OF-FLIGHT ION MASS SPECTROMETRY IN RADIO FREQUENCY LINEAR ELECTRIC FIELDS

Е. В. Мамонтов, Р. Н. Дятлов
E. V. Mamontov, R. N. Dyatlov

Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина, ул. Гагарина, д. 59/1, г. Рязань, 390005, Россия, kaitp@list.ru

The article discusses the method of time-of-flight ion mass spectrometry in radio frequency linear electric fields. The theoretical foundations of charged particle motion in RF fields with two-dimensional quadratic potential distribution are described. Various designs of ion-optical systems are presented, including those with planar discrete electrodes. Experimental studies confirm the effectiveness of the method and its prospects for creating time-of-flight mass spectrometers for wide applications with a resolving power of up to 550.

Масс-спектрометрия является высокоточным и скоростным средством микроанализа вещества на молекулярном уровне. Для разделения ионов удельному заряду используются свойства движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях. Среди всех методов масс-анализа ионов времяпролётные отличаются быстродействием, широким диапазоном масс, высоким коэффициентом пропускания. Проблема времяпролётных масс спектрометров (ВПМС) со статическими полями заключается в узком диапазоне энергий анализируемых частиц [1]. Её решением является использование для создания возвратного механизма движения анализируемых частиц в тормозящих свойствах высокочастотных (ВЧ) линейных электрических полей [2].

Известно [3], что движение заряженных частиц в ВЧ поле с двумерным квадратичным распределением потенциала

$$\varphi(x, y) = \frac{V \cdot \cos(\omega t)}{r_0^2}(x^2 - y^2) \qquad (1)$$

описывается дифференциальным уравнением Матье, которое для координаты x имеет вид:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2qx\cos(\omega t) = 0, \tag{2}$$

где V и ω – амплитуда и частота ВЧ питающего напряжения, r_0 – параметр квадрупольного анализатора, $q = 4eV / r_0^2\omega^2 m$ – параметр Матье, e и m – заряд и масса ионов.

В общем случае решением уравнения (1) является сумма гармонических функций с частотами (r ± β/2)ω и амплитудами C2r ≈ C-2r = C0q/42r - 1, где r = 0, 1, 2, …, β – параметр стабильности, C0 – амплитуда секулярного колебания с частотой Ωs = βω/2.

В первой зоне стабильности при q ≪ 1 амплитуды высших гармоник с частотами (r + 1)ω существенно меньше C0 и колебания ионов в плоскостях X0Y можно представить секулярными составляющими

$$\begin{aligned} x &= x_0\cos(\Omega_s t) + \frac{v_{0x}}{\Omega_s}\sin(\Omega_s t), \\ y &= y_0\cos(\Omega_s t) + \frac{v_{0y}}{\Omega_s}\sin(\Omega_s t), \end{aligned} \tag{3}$$

где x_0, y_0 и v_{0x}, v_{0y} – начальные координаты и скорости ионов по осям X и Y. Уравнение (3) описывает траектории ионов с периодом $T_s = 2\pi/\Omega_s$, не зависящим от начальных координат и скоростей частиц, что указывает на фокусирующие свойства ВЧ линейного поля по начальным координатам, энергиям и углам влёта. На этих свойствах основан метод времяпролётного разделения заряженных частиц по удельному заряду в линейных ВЧ полях [2].

Реализация метода предполагает возвратный дрейф ионов по одной из координат за половину периода секулярного колебания $T_s/2$. При этом время дрейфа оказывается пропорционально массе ионов

$$t_A = \frac{\pi r_0^2\omega}{eV\sqrt{2}}m. \tag{4}$$

Выражение (4) определяет линейный закон развёртки масс радиочастотного времяпролётного масс-спектрометра (РЧ ВПМС). Амплитуда колебаний ионов с параметрами $y_0 = 0$, $v_{0y} = \sqrt{2W_{0y}/m}$ по оси дрейфа Y определяется соотношением

$$y_m = \frac{r_0^2\omega\sqrt{mW_{0y}}}{eV}, \tag{5}$$

где W_{0y} – энергия ввода ионов в анализатор. Другие параметры ионов x_0, z_0, v_{0x}, v_{0y} задаются в соответствии со схемой ионно-оптической системы (ИОС) анализатора. В рабочей области ИОС анализатора под действием ВЧ питающего напряжения в

плоскости $X0Y$ образуется двумерное линейное ВЧ поле. Некоторые варианты ИОС представлены на рис. 1. Общим для анализаторов является требование нулевого потенциала в плоскостях ввода и вывода ионов. Для монопольного анализатора (рис. 1 *а*) оно выполняется для малых координат $x_0 \approx 0$, для дипольного (рис. 1 *б*) и анализатора с планарными дискретными электродами (рис. 1 *в*) в области $|x| < x_a$.

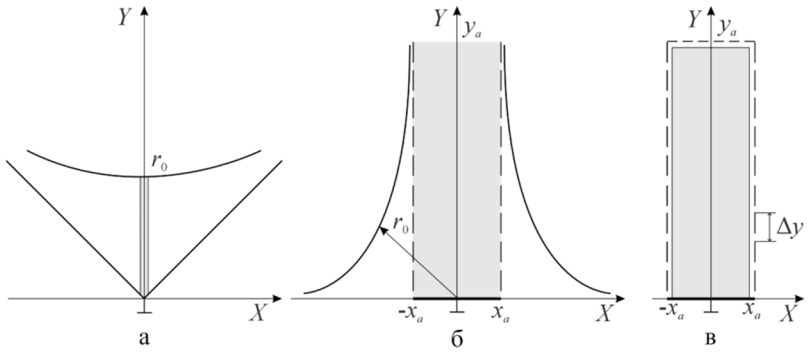


Рис. 1. Схемы ИОС радиочастотных времяпролётных анализаторов;
заштрихована область дрейфа ионов

Амплитуда колебаний y_m по оси дрейфа Y ограничена параметрами ИОС r_0 и y_a. Ввод и вывод ионов пространственно разделены по оси Z. С этой целью при вводе ионам по оси Z задаётся начальная скорость v_{0z}.

С точки зрения размеров анализатора предпочтительной является ИОС с планарными дискретными электродами [2]. Её рабочая область определяется параметрами анализатора $2(x_a - \Delta y)$ и $y_a - \Delta x_a$. Протяжённость области дрейфа y_a ограничивает энергию ввода ионов

$$W_{0y} \le \frac{e^2 V^2}{4 x_a^2 \omega^2 m}. \tag{6}$$

Соотношение энергии ввода и энергии ионов $W_т$ определяет разрешающую способность РЧ ВПМС

$$R = \frac{\pi y_0}{y_y} \sqrt{\frac{W_{0y}}{W_т}}, \tag{7}$$

где y_y – начальные координаты частиц в ускорителе ионов. С учётом (5) диапазон энергий анализирующих ионов равен

$$\frac{eqV}{4} > W_{0y} > \frac{R^2 y_y^2}{\pi^2 y_a^2} W_т. \tag{8}$$

Реально диапазон энергий составляет $W_{0ymax}/W_{0ymin} = 2\ldots5$.

При определении углов влёта следует учитывать колебания ионов по оси X с частотами $\omega \pm \Omega_s$. Их амплитуда зависит от параметра Матье $x_m = q y_a/2$. При $q \to 0$ предельные углы влёта составляют $\alpha \cong x_a/y_a$, а для конечных значений $\alpha < x_a/y_a - q/2$.

Эффективность масс-анализа ионов во времени пролёта в линейных ВЧ полях оценивалась компьютерным моделированием и исследованием экспериментального образца РЧ ВПМС. Траектории ионов в плоскостях *X*0*Y* и *Y*0*Z* модели радиочастотного масс-анализатора с плоскими дискретными электродами представлены на рис. 2.

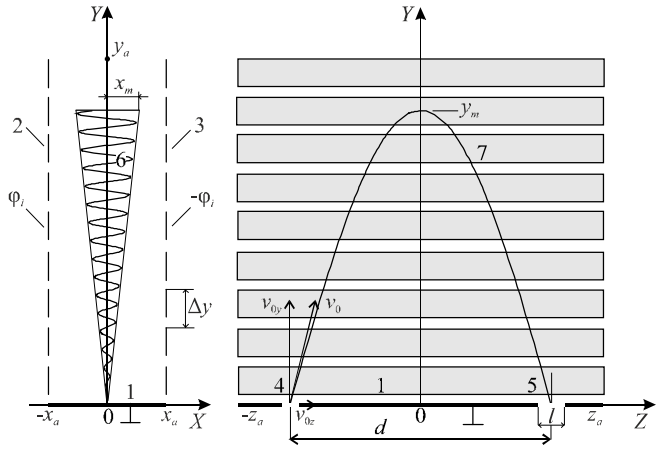


Рис. 2. Ионно-оптическая система радиочастотного масса-анализатора с дрейфом ионов по осям *Y* и *Z*: 1 – плоский заземлённый электрод со щелями 4 для ввода и 5 вывода ионов; 2, 3 – планарные дискретные электроды; 6, 7 – траектории движения ионов в плоскостях $z = z_0$ и $x = x_0$

Спектр толуола при давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Тор полученный в экспериментальном РЧ ВПМС с параметрами x_a = 8,5 мм, y_a = 100 мм, $V = 10^3$ В, f = 1 МГц представлен на рис. 3. Разрешающая способность составила 550.

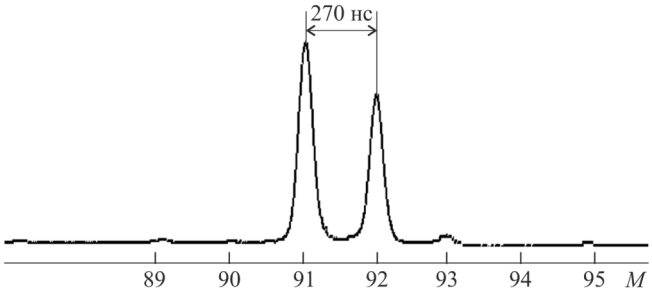


Рис. 3. Обзорный спектр остаточной атмосферы в смеси с толуолом

Результаты исследований показали перспективность использования ВЧ линейных электрических полей для создания времяпролётных масс-спектров широкого применения.

[1] Мамырин Б. А., Каратаев В. И., Шмикк Д. В., Загулин В. А. Масс-рефлектрон, новый немагнитный времяпролетный масс-спектрометр с высоким разрешением // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1973. Т. 64, № 1. С. 82-89.

[2] Мамонтов Е. В., Гуров В. С. Радиочастотные времяпролётные масс-анализаторы ионов. М.: Горячая линия – Телеком, 2012.

[3] Мак-Лахлан Н. В. Теория и применение функций Матье. М: Изд-во иностранной лит-ры, 1953.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ТЕРМОМЕТР СРЕДНЕГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ВО ВРЕМЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ

HIGH-SPEED MID INFRARED RADIATION THERMOMETER FOR SURFACE TEMPERATURE MONITORING DURING PLASMA EXPOSURE

Р.С. Пассет[1,2], Г.А.Гаврилов[1], В.Ю. Горяинов[1], А.А. Капралов[1], Г.Ю.Сотникова[1]

R.S. Passet[1,2], G.A. Gavrilov[1], V.Yu. Goryainov[1], A.A. Kapralov[1], G.Yu. Sotnikova[1]

[1]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, Россия rostislav.passet@mail.ru

[2]Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, 190031, Санкт-Петербург, Московский проспект, 9, Россия

A dual-spectral mid-IR thermal detector for recording the changes in the temperature of a surface under plasma exposure with a time resolution of 4 ns is presented. The experiments on recording the dynamic of the thermal radiation from the surface of a piezoceramic material under the pulsed plasma flows (duration 20 μs, thermal load 20 MW/ (m2•√s)) and the reliability of estimates of the true values of the surface temperature are discussed.

Облучение потоком плазмы, являясь эффективным способом дозированного воздействия на структуру различных материалов, существенно расширяет методические возможности исследования их свойств. Такие исследования востребованы как для изучения поведения функциональных материалов в условиях экстремальных внешних воздействий, так и для исследований возможности управления их рабочими характеристиками. Одним из перспективных технологических направлений в данной области является использование плазменных методов для формирования поверхностей, содержащих микромасштабные и наномасштабные элементы, созданные контролируемым образом с помощью осаждения пленок или модификации поверхности *in situ* с целью улучшения эксплуатационных свойств материала. Очевидно, что для обеспечения таких исследований необходима разработка специализированных методов и средств контроля температуры поверхности образцов исследуемых материалов непосредственно в процессе плазменного воздействия.

Для исследования (количественной оценки) влияния воздействия плазмы различного состава и интенсивности на электрофизические свойства

пьезоэлектрических материалов была создана экспериментальная установка на базе импульсного плазменного источника, разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН для имитации циклического воздействия плазмы с различным составом рабочего газа на конструкционные материалы термоядерного реактора. Основным элементом установки является цилиндрический коаксиальный ускоритель плазменной струи, который позволяет формировать на своем выходе струю плазмы диаметром ~ 45 mm, скоростью движения рекомбинационного фронта до 100 km/s и энергией частиц в пределах 100-200 eV [1,2].

Для контроля температуры поверхности объекта непосредственно во время импульса плазменного воздействия (длительность порядка 10-20 мкс) был разработан специализированный двухспектральный тепловой детектор (пирометрический сенсор) на основе сдвоенной фотодиодной полупроводниковой гетероструктуры среднего ИК-диапазона спектра [3]. Известно [4] , что полосы излучения/поглощения в области среднего ИК-спектра (2-5 мкм) характерны для колебательных спектров входящих в состав сложных молекул функциональных групп, что позволяет надеяться, что линии излучения/поглощения потока ионов плазменной струи не будут вносить вклад в сигналы теплового излучения объекта на спектральных линиях, регистрируемых ИК-термометром.

Быстродействие фотодиодных (ФД) сенсоров ограничено только емкостью п/п структуры и для ФД среднего ИК-диапазона достигает единиц нс, а технологические возможности изготовления сдвоенных «сэндвич-структур» позволяют в простой оптической схеме реализовать метод двухспектральной пирометрии, позволяющий рассчитать истинную температуру поверхности объектов в условиях неизвестной/меняющейся излучательной способности объекта и пропускания промежуточной среды [5, 6].

Предельные возможности по быстродействию и динамическому диапазону измерения перепадов температуры на поверхности исследуемых образцов, которые могут превышать 1000 градусов за единицы мкс, были реализованы с использованием многоканальной системы детектирования, усиления и оцифровки выходных сигналов фотодиодного сенсора, выполненной на основе двух цифровых запоминающих осциллографов DSO-2090USB (частота дискретизации 100 МГц, полоса пропускания 40МГц) и АКИП-4124/2 (частота дискретизации 1ГГц, полоса пропускания 60/100/200 МГц). Блок схема устройства приведена на рис. 1.

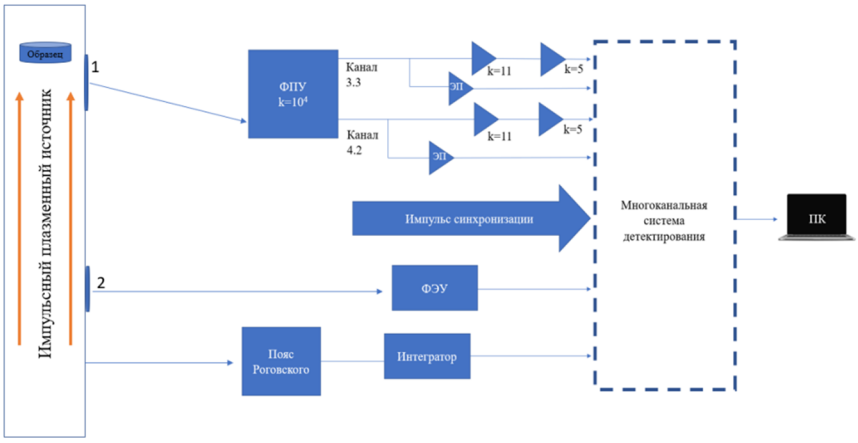


Рис.1. Блок схема установки:
1 – смотровое окно для пирометра (ZnSe), 2 – смотровое окно для ФЭУ (кварц)

Одновременное детектирование и оцифровка сигналов тока плазменного ускорителя, свечения плазменной струи, регистрируемого ФЭУ в видимом диапазоне спектра и интенсивности теплового излучения в узких спектральных линиях в области среднего ИК-диапазона спектра позволяет получить данные/информацию о различных тепловых/излучательных процессах в системе поток заряженных высоко-энергетических частиц - поверхность образца исследуемого материала.

На рис. 2 приведен пример эпюр выходных сигналов тока электрода ускорителя (черная линия) и теплового излучения поверхности образца пьезокерамики на спектральных линиях излучения в области 3 (зелёная линия) и 4 мкм (синяя линия) в одном из импульсов в серии из 50 импульсов воздействия потоком водородной плазмы. На этом же рисунке приведены результаты расчета динамики температуры поверх-ности образца во время импульсного плазменного воздействия (красная линия).

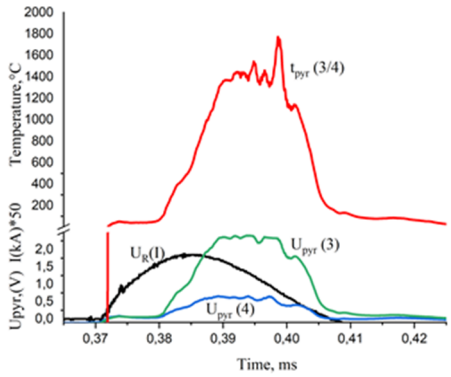


Рис. 2. Эпюры выходных сигналов пояса Роговского (UR(I)):
двухспектрального пирометра (Upyr(3), Upyr(4)) и результаты расчета температуры поверхности, tpyr(3/4) методом спектрального отношения

Точность оценки значений истинной температуры поверхности требует дополнительных исследований, включая учет влияния излучения заряженных частиц, тормозного и рекомбинационного излучения. Разработанный двухспектральный пирометр среднего ИК-диапазона продемонстрировал высокую чувствительность и быстродействие при контроле динамики температурных изменений поверхности в условиях импульсного плазменного воздействия, подтвердив возможность регистрации истинной температуры объекта даже при изменяющихся излучательной способности и пропускания промежуточной среды. Полученные данные согласуются с фазовой диаграммой системы ZrO_2-TiO_2 и подтверждают возможность образование высокотемпературных фаз $Zr_xTi_{1-x}O_4$ при температурах выше 1200 °C. Однако, для повышения точности температурных оценок и расширения возможностей метода требуется дальнейшее изучение влияния дополнительных факторов.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-19-00716.

[1] А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, В.К. Гусев, ЖТФ, 90 (2020) 1028.

[2] В.К. Гусев, Я.А. Герасименко, Ю.В. Судьенков, ЖТФ 83 (2013) 36.

[3] http://www.ioffeled.com

[4] R. Krebbers, N. Liu, K. E. Jahromi, M. Nematollahi, O. Bang, G. Woyessa, C. R. Petersen, G. van Rooij, F. J. M. Harren, A. Khodabakhsh, S. M. Cristescu, Scientific Reports, 12 (2024) 9642.

[5] Г.Ю. Сотникова, С.А. Александров, Г.А. Гаврилов, Успехи прикладной физики, 10 (2022) 389.

[6] А.В. Воронин, В.Ю. Горяинов, А.А. Капралов, В.А. Токарев, Г.Ю. Сотникова, ЖТФ, 93 (2023) 622.

[7] GYu. Sotnikova, AV. Ankudinov, AV. Voronin, GA. Gavrilov, AL. Glazov, VYu. Goryainov, NY. Zaitseva, AV. Nashchekin, RS. Passet, AA. Vorob`ev, AV. Sotnikov, Ceramics, 7 (2024) 1695.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ТРИЭТИЛАМИНА В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
REGULARITIES OF SURFACE IONIZATION OF TRIETHYLAMINE MOLECULES IN A STRONG ELECTRIC FIELD

А.Ш. Раджабов[1,2], Д.Т. Усманов[1], С.С. Исхакова[1], М.О. Нормуродова[1]

A.Sh. Radjabov[1,2], D.T. Usmanov[1], S.S. Iskhakova[1], M.O. Normurodova[1]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имениУ.А. АрифоваАНРУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан, E-mail: a.radjabov0217@gmail.com

[2]Филиал Российского Государственного Университета нефти и газа имени Губкина в Ташкенте, ул. Дурмон йули, 34, 100125, Ташкент, Узбекистан

[1]U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 33 Durmon Yuli Street, 100125, Tashkent, Uzbekistan

[2] Branch of Gubkin Russian State University of Oil and Gas in Tashkent, 34 Durmon Yuli Street, 100125, Tashkent, Uzbekistan

Известно, что при адсорбции молекул органических соединений на поверхности поверхностно-ионизационного (ПИ) эмиттера могут образовываться продукты химических реакций типов [M-H], [M-nH], [M-R] и [M-R-2nH], а также протонированные [M+H] частицы, (где: M – молекула, H – водород, отделяющийся от молекулы; n – количество отделяющихся атомов водорода; R – радикал, отделяющийся от молекулы) [1-4]. Исследование закономерностей этих процессов и их применение в аналитической химии являлись предметом многочисленных научных работ [5-8]. Анализ существующих исследований показывает, что методы управления процессами, происходящими на поверхности ПИ-эмиттера, можно условно разделить на три основные группы. Первый из них основан на выбора материалов для ПИ эмиттеров с различной каталитической активностью и работой выхода. Второй основан на управления температурой эмиттера, тем самым управляя каналы гетерогенных химических реакций молекул на поверхности эмиттера и степени ионизации частиц. Третий основан на управления энергетических параметров единой квантовомеханической системы «адсорбированная молекула-эмиттер» с помощью высоких значении внешнего электрического поля. Однако механизм влияния электрического поля на процесс поверхностной ионизации молекул органических соединений остается практически неизученным, выявление которых может стать основой для разработки нового

направления в аналитическом приборостроении, обеспечивающего высокоселективные и эффективные методы анализа проб как простого, так и сложного состава.

Основными вопросами при изучении механизма поверхностной ионизации (ПИ) молекул органических соединений под действием высоких напряжённостей электрического поля являются: влияние поля на скорость химических реакций молекул в адсорбционном слое эмиттера; селективность гетерогенных химических реакций молекул по определённому каналу относительно других возможных реакционных путей; а также процессы ионизации молекул и продуктов их химических превращений. Для исследования этих явлений применяется метод анализа пороговой области поверхностной ионизации. В рамках данного метода экспериментально получают температурные зависимости ионного тока *I(T)* продуктов химических реакций при различных значениях напряжённости электрического поля. Особое внимание уделяется изменениям пороговых температур образования ионов продуктов химических реакций. В данной работе, с целью изучения механизма поверхностной ионизации молекул органических соединений под действием высоких напряжённостей электрического поля, была исследована пороговая температура поверхностной ионизации молекул триэтиламина (ТЭА).

Экспериментальные исследования проводились с использованием масс-спектрометра МИ-1201Б, модернизированного для изучения процессов поверхностной ионизации (ПИ) молекул органических соединений в условиях высокой напряжённости электрического поля. Был разработан поверхностно-ионизационной источник ионов, позволяющий повышать потенциал эмиттера до 20 кВ. Также была создана система контролируемого напуска летучих органических соединений в ионный источник.

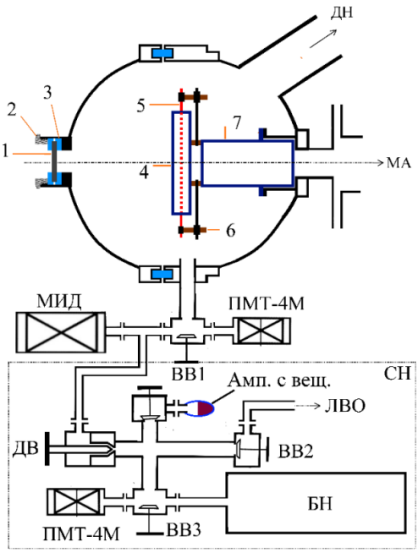


Рис.1. Принципиальная схема ПИ источника ионов и системы напуска (СН) легколетучих веществ.

На рис. 1 представлена принципиальная схема ПИ-источника ионов и системы напуска (СН) летучих веществ. Основные компоненты системы включают: Плоскопараллельное стекло (1), Фторопластовый уплотнитель (2), Гайку с внешней резьбой (3), обеспечивающую фиксацию стекла в вакуумной камере, Цилиндрическую линзу (4), ПИ-эмиттер (5), проходящий через ось цилиндра, Керамический держатель ПИ-эмиттера (6), Систему ионно-оптических линз (7), Систему напуска СН, включающую баллон-накопитель (БН) с парами летучих соединений, ампулу с

веществом (Амп. с вещ.), высоковакуумных вентилей (ВВ1–ВВ3), дозирующий вентиль (ДВ), форвакуумные датчики ПМТ-4М и высоковакуумный магнито-ионизационный датчик (МИД). В качестве ПИ-эмиттера использовалась рекристаллизованная окислённая вольфрамовая проволока диаметром 150 мкм. Рекристаллизация и последующее окисление эмиттера осуществлялись в соответствии с методикой, предложенной в работах [9, 10]. Откачка ионного источника осуществлялась встроенным диффузионным насосом (ДН) масс-спектрометра. Контроль остаточного давления проводился с использованием магнито-ионизационного датчика (МИД), при этом давление в камере ионизации составляло 1,5 × 10^{-7} Торр. Температурный контроль ПИ-эмиттера осуществлялся двумя методами: В области температур выше 950 K измерение выполнялось с использованием пирометра ВИМП-15. В диапазоне более низких температур, температура определялась экстраполяцией по изменению электрического сопротивления эмиттера.

На рисунках 2 *a* и 2 *b* представлена зависимость тока $[M-H]^+$, $[M-CH_3]^+$ и $[M+H]^+$ ионов молекул ТЭА от температуры эмиттера I(*T*). Данные зависимости получены при разности потенциалов между эмиттером и цилиндром 1 кВ (рис. 2 *a*) и 11,25 кВ (рис. 2 *b*). Напряженность электричес-кого поля на поверхности эмиттера составляла соответственно 1,33 × 10^4 В/см и 1,9 × 10^5 В/см. Давление молекул ТЭА в ионном источнике поддерживалось на уровне составило 5 ×10^{-8} тор. Максимальный ионный ток в зависимостях I(*T*) составил ~0,1 нА (рис. 2 *a*) и ~0,5 нА (рис. 2 *b*).

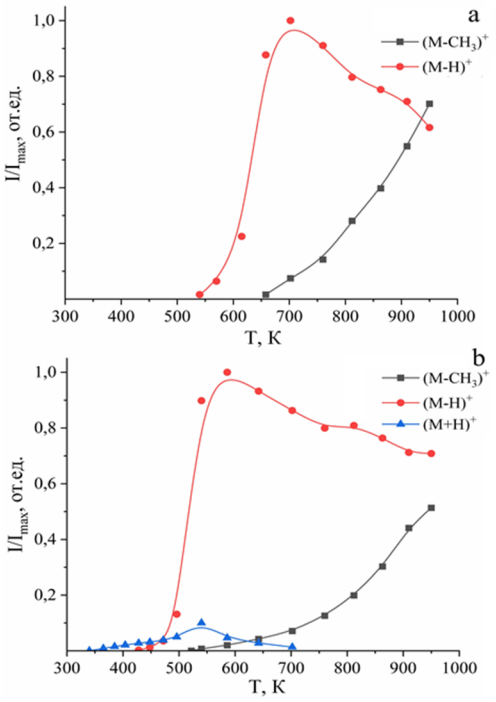


Рис. 2. Зависимость тока $[M-H]^+$, $[M-CH_3]^+$ и $[M+H]^+$ ионов молекул ТЭА от температуры эмиттера I(T) при 1,33 × 10^4 В/см (a) и 1,9 × 10^5 В/см (b)

При напряженности электрического поля 1,33 × 10^4 В/см пороговая температура образования ионов $[M-H]^+$ и $[M-CH_3]^+$ составляла 540 K и 658 K, а при 1,9 × 10^5 В/см снижалась до 428 K и 522 K соответственно. При напряженности 1,33 × 10^4 В/см ионы $[M+H]^+$ присутствовали лишь в следовых количествах (~<10^{-13} А), тогда как при 1,9 × 10^5 В/см их ток возрастал до 10 % от максимального значения (~0,05 нА).

В первом приближений, смещение пороговых температур образование ионов можно объяснить на основе «Теория пороговых температур поверхностной ионизации атомов и молекул» [11]: при снижении температуры эмиттера увеличивается время жизни молекул и продуктов реакции на его поверхности, то есть скорость десорбции уменьшается. Это, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации этих частиц на поверхности эмиттера, что способствует повышению степени покрытия поверхности частицами и снижению работы выхода эмиттера. Уменьшение работы выхода снижает степень ионизации частиц. Увеличение напряженности электрического поля приводит к повышению скорости десорбции частиц и снижению степени покрытия поверхности**.** Это, в свою очередь, обеспечивает стабильность работы выхода эмиттера при более низких температурах и продолжению процесса ионнообразования.

Таким образом, увеличение электрического поля смещение пороговых температур образование ионов $[M\text{-}H]^+$ и $[M\text{-}CH_3]^+$, а также существенному увеличению тока $[M+H]^+$. В первом приближений данные явление можно объяснить теории пороговых температур ионизации частиц. Данные результаты демонстрируют возможность управления пороговыми температурами образования ионов ТЭА за счёт изменения напряжённости электрического поля, что имеет важное значение для дальнейшего развития методов поверхностной ионизации в аналитической химии.

[1] А. Холов, К.С. Турсунов, У.Х. Расулев, Э.Г. Назаров, М.Н. Лапушкин, М.В. Кнатко, Э.Я. Зандберг, И.Л. Журавлева, //, Теоретическая и экспериментальная химия, 20, No.4, 405 (1985).

[2] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, //, Progress in Surface Science, 28, No 3-4, 181 (1988).

[3] У.Х. Равулев, Э.Я. Зандберг, М.Р. Шарапуддинов, // Теоретическая и экспериментальная химия, 7, No.3, 363 (1971).

[4] У.Х. Равулев, Э.Я. Зандберг, //, Успехи Химии, LI, No 9, 1425 (1982).

[5] A.Sh. Radjabov, U. Khasanov, S.S. Iskhakova, Sh.M. Akhmedov, G.P. Kakhramonova, Sh.Dj. Akhunov, D.T. Usmanov, //, Technical Physics 68, No.3, 389 (2023).

[6] S.S. Iskhakova, U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, D. T. Usmanov, //, Technical Physics Letters, 46, No.3, 1231 (2021).

[7] Sh. D. Akhunov, B. Sh. Kasimov, Kh. B. Ashurov, and D. T. Usmanov, //, Journal of Analytical Chemistry, 76, No 13, 1499 (2021).

[8] Sh. Akhunov, Kh. Ashurov, Sh. Axmedov, B. Kasimov, V. Rotshteyn, A. Radjabov, D. Usmanov, //, European Journal of Mass Spectrometry, 27, No 1, 29 (2021).

[9] У.Х. Равулев, Э.Я. Зандберг, Э.Г. Назарова, Журнал технической физики, L, No 4, 796 (1980).

[10] У.Х. Равулев, Э.Я. Зандберг, Журнал технической физики, XXXVIII, No 10, 1793 (1969).

[11] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, Поверхностная ионизация, М: Наука, 1969.

МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ СЕРЕБРЯНЫЕ И МЕДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ
MORPHOLOGY AND OPTICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR STRUCTURES WITH DEPOSITED SILVER AND COPPER NANOPARTICLES

Н.Б. Рыбин[1], Н.В. Рыбина[1], В.В. Трегулов[2], А.И. Иванов[2], Н.Н. Мельник[3], К.О. Айыыжы[4]

N.B. Rybin[1], N.V. Rybina[1], V.V. Tregulov[2], A.I. Ivanov[2], N.N. Melnik[3], K.O. Aiyyzhy[4]

[1]Кафедра микро- и наноэлектроники, Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина, ул. Гагарина, д. 59/1, Рязань, Российская Федерация, E-mail: nikolay.rybin@yandex.ru

[2]Научно-исследовательская лаборатория технологии и физики полупроводниковых структур, Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, ул. Свободы, д. 46, Рязань, Российская Федерация

[3]Лаборатория физики неравновесных явлений в неоднородных системах, Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр-т., д. 53с1, Москва, Российская Федерация

[4]Лаборатория макрокинетики неравновесных процессов Научного центра волновых исследований, Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, Российская Федерация

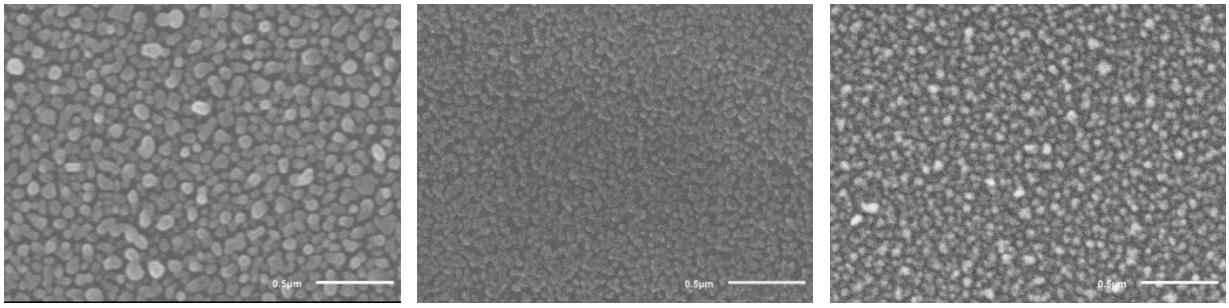
The article studies the morphology and optical properties of semiconductor structures with metal nanoparticles. Localized plasmon resonance of the samples is identified. The application areas of the experimental samples are given.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света является перспективным неразрушающим методом исследования сверхмалых количеств химических веществ и биологических соединений [1]. Благодаря явлению локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) и высокому значению напряженности электрического поля на поверхности твердотельных структур с наночастицами благородных металлов возникает существенное (до 10^{10}) усиление сигнала комбинационного рассеяния света [2, 3]. В связи с этим актуальна задача управления оптическими свойствами поверхности твердотельных структур с ЛПР, которые применяются в качестве активных подложек в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Цель данной работы – исследование морфологии и оптических свойств кремниевых пластин, содержащих на поверхности наночастицы серебра и меди.

В качестве подложки для изготовления образцов использовались монокристаллические кремниевые пластины p-типа с удельным сопротивлением 1 Ом·см и ориентацией поверхности (100). Образец № 1 – структура Ag/Si, образец № 2 – Cu/Si, № 3 – AgCu/Si (совместное осаждение Ag и Cu). Осаждение металлических наночастиц на поверхность кремния проводилось химическим методом из электролитов, содержащих водные растворы солей Ag и Cu. При изготовлении образца № 1 использовался раствор Ag_2SO_4(0,014M): HF(46 %): C_3H_8O(99 %), образца № 2 - $CuSO_4$(0,028M): HF(46 %): C_3H_8O(99 %). Для совместного осаждения частиц Ag и Cu (образец № 3) использовался раствор $AgNO_3$(0,026M): $CuSO_4$(0,028M): HF(46 %): C_3H_8O(99 %).

На рис. 1 представлены изображения поверхности образцов № 1–3, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610 LV, оборудованного энергодисперсионным анализатором. Анализ изображений на рис. 1, проведенный с помощью программного пакета ImageJ показал, что средняя площадь наночастиц на поверхности образцов № 1, № 2, № 3 составляет 5600, 1800 и 1700 нм^2 соответственно. Энергодисперсионный анализ показал, что на фронтальной поверхности образца № 3 содержание Ag достигает 1,1 ат. %, а Cu – 0,5 ат. %. Стоит отметить, что обычно концентрация частиц меди превышает концентрацию серебряных частиц при их совместном осаждении на поверхности кремния [4]. Это обусловлено более высокой химической активностью меди по сравнению с серебром.



а) **б)** **в)**

Рис. 1. Изображения фронтальной поверхности образцов № 1 (а), 2 (б), 3 (в), полученные с помощью растрового электронного микроскопа

Для уточнения характера влияния процессов, протекающих при осаждении металлических частиц на свойства образцов, измерялись спектры комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра Renishaw inVia. Измеренные спектры представлены на рис. 2. Для всех образцов наблюдаются спектральные линии,

характерные для монокристаллического кремния: 302 см$^{-1}$ – поперечный акустический фонон второго порядка 2TA кремния; 521 см$^{-1}$ – фундаментальное колебание кристаллической решетки кремния; полоса в диапазоне 940-980 см$^{-1}$ – линия второго порядка КРС кремния [5, 6]. На спектре КРС образца № 1 наблюдается линия 230 см$^{-1}$, вызванная наличием химических связей Ag-O [7]. На спектре КРС образца № 2 присутствует линия 148 см$^{-1}$, обусловленная продольным оптическим фононом 1LO Cu [8, 9].

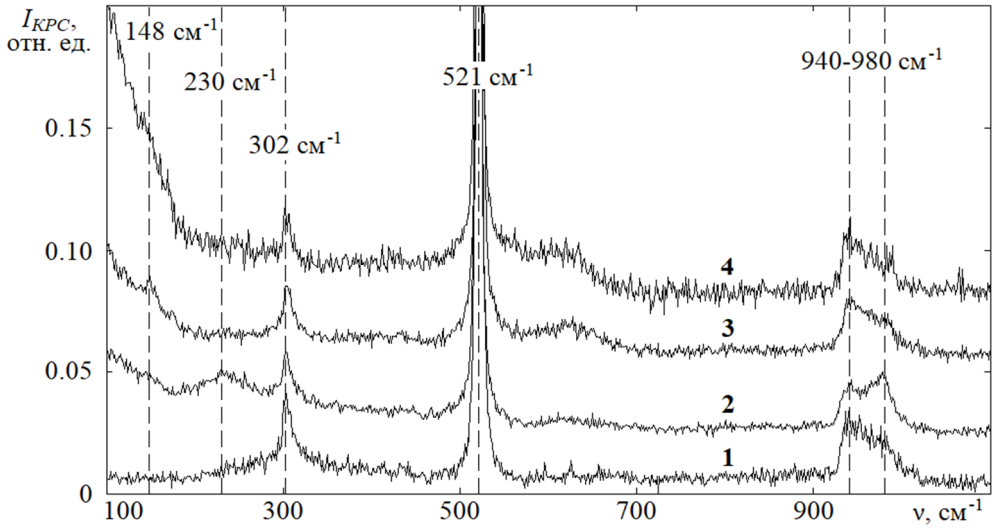


Рис. 2. Спектры КРС образцов монокристаллической подложки (1), а также образцов № 1 (2), № 2 (3), № 3 (4)

С целью наблюдения ЛПР измерялись спектры отражения исследуемых образцов с помощью спектрофотометра СФ56. На рис. 3 представлены нормированные спектры отражения подложки, а также образцов № 1-3.

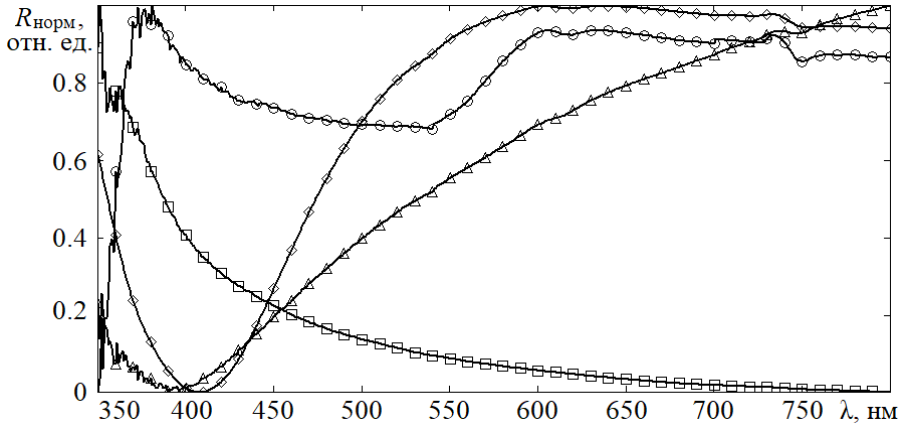


Рис. 3. Спектры отражения подложки (□), а также образцов: № 1 (◊), № 2 (○), № 3 (Δ)

Спектры отражения поверхности подложки и образцов № 1-3 заметно отличаются, что обусловлено влиянием осажденных металлических наночастиц (рис. 3). На спектрах образцов № 1 и № 2 отмечается минимум коэффициента

отражения $R_{норм}$ при длинах волн 407 и 540 нм соответственно. Это может быть связано с проявлением ЛПР на наночастицах Ag и Cu. Для образца № 3 минимум $R_{норм}$ наблюдается при длине волны 392 нм, далее величина $R_{норм}$ возрастает более плавно, чем для образца № 1. Это можно объяснить наложением плазмонных мод Cu и Ag. Сдвиг минимума $R_{норм}$ в коротковолновую область для образца № 3 по сравнению с образцом № 1 можно объяснить меньшим размером металлических наночастиц образца № 3 по сравнению с образцом № 1.

Таким образом, проведенные исследования показали, что исследуемые образцы с наночастицами Ag и Cu обладают ЛПР в видимой области спектра. Совместное осаждение Ag и Cu наночастиц на поверхность кремния приводит к расширению спектральной области ЛПР. Полученные результаты могут быть полезны при создании активных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, работающих в видимом спектральном диапазоне.

[1] А.Г. Витухновский, Р.Д. Звагельский, Д.А. Колымагин, А.В. Писаренко, Д.А. Чубич, Оптика и спектроскопия 126 (2019) 63-67.

[2] L. Xue, W. Xie, L. Driessen, K.F. Domke, Y. Wang, S. Schlücker, S.N. Gorb, M. Steinhart, Small 22 (2017) 1-11.

[3] M. Bauch, K. Toma, M. Toma, Q. Zhang, J. Dostalek, SpringerOpen Journal 9 (2014) 781-799.

[4] B. Rajashekhar, G. Pandey, R. Sekar, M. Veerapandian, Materials Letters: X 15 (2022) 1-4.

[5] V. Lavrentiev, J. Vacik, V. Vorlicek, V. Vosecek, Physica Status Solidi B 247 (2010) 2022-2026.

[6] W.J. Salcedo, F.R. Fernandez, J.C. Rubimc, Brazilian Journal of Physics 29 (1999) 751-755.

[7] I. Martína, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, E-Preserv. Sci. 9 (2012) 1–8.

[8] P.Y. Yu, Y.R. Shen, Physical Review B 17 (1978) 4017-4030.

[9] В.С. Левицкий, В.И. Шаповалов, А.Е. Комлев, А.В. Завьялов, В.В. Витько, А.А. Комлев, Е.С. Шутова, Письма в ЖТФ 41 (2015) 55-60.

BIOMIMETIC APATITE COATINGS ON GLASSY CARBON: INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT

U. Dockrat[1*], T.P. Ntsoane[2], J. B. Malherbe[1] and T. T. Thabethe[1]

[1]*Physics Department, University of Pretoria, Pretoria, South Africa*

[2]*Physics Department, Nuclear Energy Corporation of South Africa, Pretoria, South Africa*

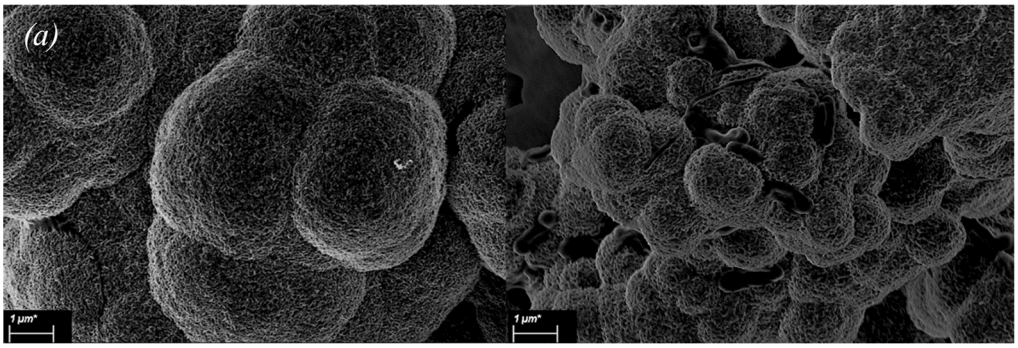
Biomimetic coatings are designed to replicate natural biological processes, improving the biocompatibility, durability, and performance of biomedical implants [1, 2]. These coatings aim to address the limitations of conventional hydroxyapatite (HAp) coatings, which are commonly used in orthopaedic and dental implants. Traditional coating methods, such as plasma spraying, often produce coatings with structural defects, high crystallinity variations, and weak mechanical integrity, which can lead to implant failure over time. Biomimetic deposition, by contrast, allows for the formation of hydroxyapatite layers under physiological conditions, mimicking natural bone mineralization and leading to coatings with superior bioactivity and enhanced integration with surrounding tissues [3].

While Ti-6Al-4V (Ti64) remains the gold standard for load-bearing implants due to its excellent mechanical properties, its bioactivity is limited, necessitating surface modifications or coatings to improve osseointegration. However, long-term exposure to physiological fluids can lead to ion release (Al^{3+} and V^{5+}), which has been associated with inflammatory responses and potential cytotoxic effects [4]. Glassy Carbon (GC) has emerged as a promising alternative due to its high chemical stability, corrosion resistance, and favourable surface properties for bioactive coatings. Unlike Ti64, GC does not release harmful metallic ions and possesses an intrinsically smooth, low-friction surface that can be tailored through surface treatments such as plasma etching to enhance apatite nucleation and cell attachment. Furthermore, GC's electrical conductivity and surface chemistry can be optimized to promote bone cell responses, making it a viable candidate for next-generation biomedical implants.

This study investigates the formation of biomimetic apatite coatings on GC substrates pretreated with plasma etching and polishing. The pretreated GC substrates were immersed in in vitro 1.5× SBF for 56 days to develop biomimetic coatings. Surface morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM), elemental composition was examined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), topographical analysis was conducted with atomic force microscopy (AFM), and structural and phase identification was performed using

X-ray diffraction (XRD) and Micro CT used to evaluate coating thickness, porosity distribution, and structural integrity.

SEM analysis revealed distinct apatite formation characteristics based on the surface pretreatment method. Plasma-etched substrates exhibited a continuous, hill-like apatite layer, indicative of enhanced nucleation sites and uniform mineral deposition. This structured topography suggests that plasma etching not only increases the surface energy but also provides an ideal template for apatite growth, promoting a denser and more homogenous coating. In contrast, polished samples developed a more porous apatite structure, characterized by irregularly distributed apatite clusters with varying pore sizes. The increased porosity likely enhances ion exchange between the surface and the surrounding SBF, facilitating greater interaction and subsequent apatite formation.



a) **b)**

Fig. 1. SEM images of the GC surfaces for the different surface preparation methods, after immersion (a) plasma-etched and (b) polished

XRD analysis confirmed the presence of hydroxyapatite (found in human bone) in all coatings with main peak positions at 2θ positions of 26 °, 29 °, 31°, and 41°. However, plasma-etched samples exhibited broader, lower-intensity diffraction peaks, suggesting lower crystallinity and or a reduced coating thickness compared to polished samples. These findings indicate that polishing enhances the crystallinity and stability of the apatite coatings.

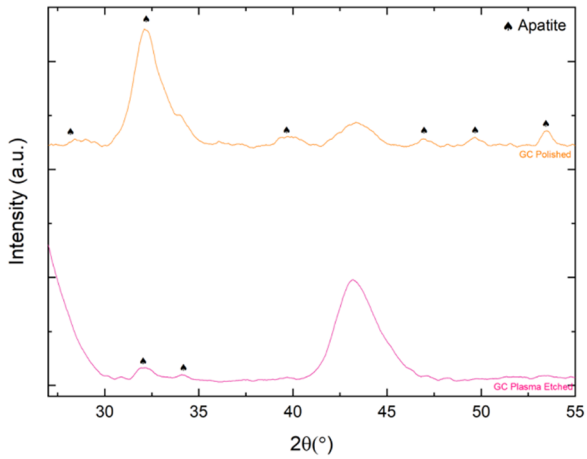


Fig. 2. XRD patterns of the polished and plasma etched sample

Mechanical characterization using AFM revealed that coatings formed in 1.5×SBF exhibited Young's modulus values were 17.06 and 17.69 GPa for plasma etched and polished samples respectively, which is within the range of human cortical bone (17-25 GPa) [5], suggesting good mechanical integrity and bioactivity. Micro CT analysis revealed that while the polished surface treatments presents an interconnected pore structure, the plasma etched surface creates unconnected porosity.

[1] P. Habibovic, F. Barrè, C. A. van Blitterswijk, K. de Groot,P. Layrolle, Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 517.

[2] Y. Liu, G. Wu, K. de Groot, Journal of the Royal Society Interface, 7 (2010) 631-647.

[3] F. Likibi, B. Jiang, and B. Li, Journal of Materials Research 23 (2008) 3222.

[4] J. Dias Corpa Tardelli, C. Bolfarini, and A. Cândido dos Reis, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 62, (2020) 126618.

[5] J. Y. Rho, R. B. Ashman, and C. H. Turner, Journal of Biomechanics 26 (1993) 111.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ ОБРАТНО РАССЕЯННЫХ ИОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИИЙ И АТОМОВ ОТДАЧИ

PHYSICAL PRINCIPLES OF INDUSTRIAL CONSTRUCTION LOW-ENERGY BACKSCATTERED ION SPECTROMETERS AND RECOIL ATOMS

С.С. Волков[1], T.I. Kitaeva[2], S.V. Nikolin[2]

S.S. Volkov[1], T.I. Kitaeva[2], S.V. Nikolin[2]

[1]*Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия*

[2]*АО «Плазма», ул. Циолковского, 24, г. Рязань, 390000, Россия* kitaeva_46@mail.ru

The paper analyzes the results of the development of experimental and industrial spectrometers of backscattered low-energy ions and recoil atoms and their application to the study of model and industrial samples. The limits of changes in the operating characteristics of the spectrometers and their functional units have been determined.

Многообразие свойств поверхности (десятки-сотни) вызывает необходимость разработки такого же разнообразия методов анализа поверхности. По результатам исследований следует, что наиболее информативными, объединяющими свойствами являются атомный, элементный состав поверхности, структура кристаллической решетки и взаимное расположение атомов поверхности, электронная, зонная структура (модель), зарядовое, химическое состояние атомов, пространственный микрорельеф, энергетическое состояние атомов поверхности в статике и динамике. Каждое из перечисленных свойств имеет много вариантов. Наиболее широко исследуемыми свойствами являются элементный состав атомов и кристаллическая структура с поверхности. Поверхность как объект исследования также отличается по толщине – потенциальное поле поверхности над атомами, внешний моноатомный слой, приповерхностные слои толщиной в единицы мононослоев, десятки-сотни Ангстрем и пленочные слои микро-, наноэлектроники. *Целью* данной работы являлось определение физических принципов построения промышленных спектрометров обратно рассеянных ионов низких энергий и атомов отдачи для исследования физических процессов на поверхности, связанных с внешним моноатомным слоем. Из практики применения следует, что наиболее информативным для исследования состава поверхности является комплекс физико-аналитического оборудования, содержащий оже-спектрометр,

вторично-ионный масс-спектрометр, рентгено-электронный спектрометр, спектрометр обратно рассеянных ионов низких энергий. Структура поверхности исследуется рентгеновскими и дифракционными методами. На практике в исследованиях свойств поверхности и в решении технологических задач возникает большая вероятность использования для диагностики поверхности метода (оборудования) за пределами его аналитических возможностей, что с очевидностью приводит к ошибочному результату. Для повышения достоверности результатов исследований физических процессов на моноатомном уровне на поверхности важно определить влияние аппаратных, физических и методических факторов на результаты анализа и пределы аналитических возможностей достоверного анализа. Основные требования к функциональным узлам вытекают из технических характеристик спектрометра. Основными режимами работы спектрометра рассеянных ионов низких энергий, реализованными на практике, в том числе при анализе и совершенствовании технологических процессов производства изделий электронной техники, являются: анализ элементного состава в точке, в том числе количественный анализ концентраций до 0.01 % (состава монослоя); послойный анализ с ионным травлением поверхностного слоя; растровый анализ с разверткой зондирующего пучка; анализ взаимного расположения атомов поверхностных 1-4 моноатомных слоев по трехмерным зависимостям рассеяния; анализ потенциального поля поверхности и анизотропии потенциалов взаимодействия в приповерхностных кристаллических структурах; анализ моноатомных и субмоноатомных пленок углерода (графена) на кристаллических и аморфных поверхностях; анализ тонких (единицы монослоев) кристаллических структур на аморфизованных слоях, анализ тонких (единицы монослоев) аморфизованных слоев на кристаллах; анализ режимов начальных стадий роста пленок по механизмам Фолмера-Вебера, Франка-Ван-дер-Мерве, Странского-Крастанова; измерение скорости миграции атомов в субмонослойных пленках; измерение поверхностной диффузии, растворения, сегрегации и десорбции атомов сверхмалых концентраций (в том числе объемных); определение зарядового состояния адатомов в субмонослойных пленках; определение состава монослойных пленок пленочных катализаторов; анализ продуктов и следов электрохимических реакций в гальванических элементах; анализ и контроль технологии пленочных термо-, фото-, вторичных эмиттеров. Совместная реализация режимов рассеяния ионов и атомов отдачи позволяет определять зарядовое состояние атомов в двойных и тройных соединениях. Основные функциональные узлы спектрометров для перечисленных видов и режимов исследований и анализов являются диагностическая ионная пушка, энергоанализатор, коллектор энергоанализатора,

держатель-манипулятор исследуемого образца с тремя угловыми перемещениями и тремя линейными перемещениями, технологическая ионная пушка для обработки исследуемой поверхности, нагреватель и охладитель LN_2 образца, система газов для ионных пушек, система дифференциальной турбомолекулярной откачки для динамического режима ионной пушки, вакуумная система.

Ионная пушка ионов He^+, Ne^+, Ar^+ с энергией E_0 = 4-5000 эВ, с основными режимами в области E_0 = 2000-3000 эВ и при гипертермальных энергиях E_0 = 4-100 эВ, диаметр ионного пучка 0.1-1 мм при токе пучка I = 10^{-6} -10^{-8} А, (плотность тока $j = 10^{-4} - 10^{-8}$ мкА/ см^2), чистота пучка обеспечивается вакуумом по остаточным газам 10^{-11} Торр и фильтром Вина (и без фильтра) с контролем по состоянию исследуемой поверхности. Угловой разброс ионной пушки менее 2^0, энергетический разброс – 0.3 эВ. Разработаны три вида энергетических анализаторов: анализатор типов цилиндрическое зеркало, переключаемый в режимы регистрации рассеяния ионов и оже-спектроскопии с энергоразрешением $R_{цз}$ = 0.2 % и с угловым разрешением 2^0, светосильное цилиндрическое зеркало с осевой ионной пушкой, цилиндрический дефлектор Юза-Рожанского $R_{ЮР}$ = 1%, обеспечивающий угол рассеяния 10-170^0, и встраиваемый осесимметричный дефлектор эллиптической формы с разрешением 1 %, занимающий в технологических установках около объекта 20-30^0 телесного угла [1].

Характеристики спектрометров предопределяют их аналитические возможности. Диапазон анализируемых элементов – все, кроме H и He; предел обнаружения 0.01 %; толщина анализируемого слоя – 1 атомный слой; энергетическое разрешение спектрометра по спектру элементного состава по пику рассеянных ионов гелия при E_0 = 1 кэВ от золота He^+ – Au составляет 1 % и в целом до 7 % с выделением местоположения и соотношений пиков изотопов меди и галлия. Энергоразрешение в спектре по пику отражения ионов без потерь энергии при E_0 = 10 эВ равно разрешению энергоанализатора 0.2 %. Ограничение нижнего предела энергии первичных ионов E ≈ 4 эВ обусловлено влиянием контактных разностей потенциалов в трактах первичного пучка и регистрации отраженных ионов. Чувствительность спектрометра определяется как условная светосила (отношение тока сигнала к току первичного пучка) и равна Y = $1 \cdot 10^4$ имп / (сек нА). Нижний предел регистрации сигнала с ограничен величиной 1-3 имп/сек; верхний предел в режиме счета – 10^8 имп/сек. Приведенные характеристики обоснованы результатами исследований технологических и модельных экспериментальных объектов.

[1] Волков С.С., Шевченко Н.П. Физико-аналитические методы диагностики элементного состава и структуры материалов. – Рязань: ВАИ, 2008. – 313 с.

РФЭС ДИАГНОСТИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ GaAs С ОЧИСТКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИОННЫМ ТРАВЛЕНИЕМ
XPS DIAGNOSTICS OF GaAs-BASED SEMICONDUCTORS WITH SURFACE CLEANING BY ION ETCHING

Д.А. Новиков, Е.А. Маркова, С.Ю. Никонов, В.М. Микушкин
D.A. Novikov, E.A. Markova, S.Yu. Nikonov, V.M. Mikoushkin

[1]ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия, elenamakarevskaia@gmail.com

Ion etching is the main technique for surface preparation in the XPS method for chemical analysis. However, due to modification of the conductivity type of the irradiated surface layer, etching strongly affects the XPS results for *n*-GaAs, semi-insulating *SI*-GaAs and *p*-GaAs – based semiconductors. To obtain information about the bulk unirradiated layer, the energy of bombarding ions should be reduced, whereas photon energy and the XPS energy resolution should be increased. A correction of the binding energy scale is required for *p*-GaAs.

Травление низкоэнергетическими ионами Ar^+ является основным способом очистки поверхности материалов в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1]. Метод РФЭС обеспечен устоявшимися базами данных по энергиям связи (E_B) остовных электронов, отсчитываемых от уровня Ферми и соответствующих определённым химическим состояниям атомов вещества [1-3]. В результате ионного травления в сверхвысоком вакууме поверхность становится атомно-чистой, анализируемый слой аморфизируется, но ближний порядок атомной структуры и химическое состояние атомов практически не изменяются, что подтверждается близостью энергий связи в аморфном слое и в кристалле с поверхностью, приготовленной сколом в сверхвысоком вакууме. Поэтому предполагается, что ионная очистка практически не влияет на результаты анализа химического состава материала. Однако в исследовании фотоэлектронных спектров полупроводника *n*-GaAs было обнаружено, что бомбардировка поверхности низкоэнергетическими ионами Ar^+ изменяет тип проводимости облучённого слоя ($n \rightarrow p$) [4, 5]. При этом энергия связи уменьшается на величину порядка ширины запрещённой зоны. Аналогичный эффект был обнаружен и при бомбардировке поверхности *n*-GaAs низкоэнергетическими ионами N_2^+ [6]. Был сделан вывод о том, что все известные данные [1-3] об энергиях связи для GaAs,

полученные с помощью ионной очистки, относятся к полупроводнику *p*-GaAs. Таким образом, было установлено, что ионно-индуцированное изменение энергии связи, обусловленное частичным или полным изменением типа проводимости, может быть сопоставимо с величиной химических сдвигов в *n*-GaAs и его твёрдых растворах. В связи с этим возникает вопрос о влиянии ионной очистки поверхности на результаты исследования химического состава не только полупроводников на основе *n*-GaAs, но и на основе полуизолирующего *SI*-GaAs и *p*-GaAs, а также о возможности исключения этого влияния. Положительные ответы на эти вопросы получены в настоящей работе.

На рис. 1, *a* показана схема ионно-индуцированной модификации приповерхностного слоя *n*-GaAs. Под действием ионной бомбардировки край валентной зоны (VB) в слое толщиной порядка двух проекционных глубин (~ $2R_P$) приближается к уровню Ферми (E_F) вследствие конверсии типа проводимости ($n \rightarrow p$). В необлучённом объёме к этому уровню продолжает примыкать дно зоны проводимости (CB). Такой же сдвиг в сторону меньших энергий связи (E_B) испытывают и остовные уровни (Ga3d). Сдвиг уровней близок к ширине запрещённой зоны (E_g = 1.42 эВ), но заметно от неё отличается (ΔE_B ~ 1.1-1.2 эВ), поскольку отстоит от E_F на 0.2 - 0.35 эВ вместо обычных для *p*-GaAs величин порядка 0.03 эВ. Наблюдаемый эффект связан с преимущественным распылением атомов мышьяка, обогащением облученного слоя галлием и образованием Ga-антисайт центров [5]. Таким образом, энергия связи остовного уровня в ионно-модифицированном слое оказывается меньше, чем в объёме полупроводника *n*-GaAs. Аналогичную ионно-индуцированную модификацию следует ожидать и в полупроводниках *SI*-GaAs и *p*-GaAs, как это показано на рис. 1 *b* и 1 *c*, соответственно. Но для *SI*-GaAs сдвиг окажется меньше (ΔE_B ~ 0.4 эВ), а для *p*-GaAs энергия связи не уменьшится, а увеличится на ΔE_B ~ 0.15-0.3 эВ. Во всех случаях будет получена неверная информация об исследуемом объекте, если толщина облучённого слоя будет сопоставима с длиной свободного пробега фотоэлектронов.

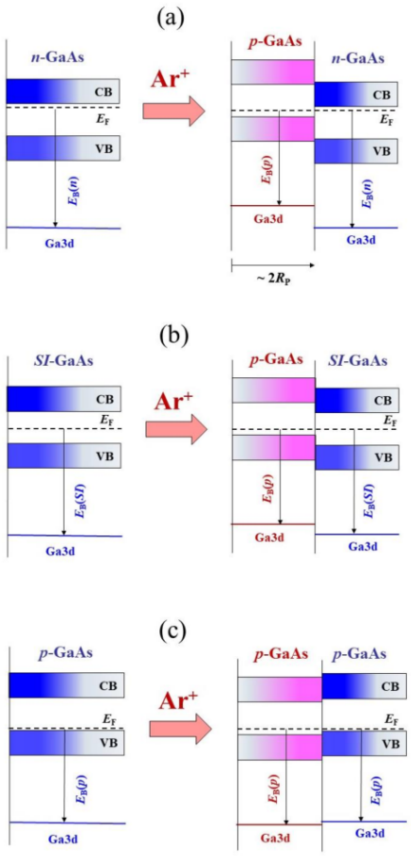


Рис. 1. Схема ионно-индуцированной модификации приповерхностного слоя *n*-GaAs, полуизолирующего *SI*-GaAs и *p*-GaAs. Толщина слоя ~ $2R_P$.

Для получения верной информации об энергиях связи E_B в объёме материала возможно использовать подход, применённый для *n*-GaAs [7]: уменьшить энергию бомбардирующих ионов, увеличить энергию зондирующих квантов и увеличить энергетическое разрешение метода. На рис. 2 показаны профили плотности точечных дефектов (пар Френкеля), рассчитанные с помощью программы TRIM [8] для ионов Ar^+ с различными энергиями (E_i = 500, 1000, 1500 эВ) и флюенсом Q_i = 1 $\times 10^{15}$ $см^{-2}$, достаточным для очистки поверхности, в сравнении с длиной свободного пробега (λ = 3.5 нм) Ga3d фотоэлектрона, возбуждаемого излучением AlK_α ($h\nu$ = 1486.5 эВ). Видно, что толщина ионно-модифицированного *p*-слоя ($2R_P$ = 3-5.4 нм) существенно превышает длину свободного пробега λ. Поэтому большая часть регистрируемого сигнала (> 63 %) относится к *p*-слою. Но если для очистки поверхности использовать ионы с энергией E_i < 500 эВ, то в фотоэлектронном спектре появится заметный сигнал из объёмного слоя. На рис. 3 *a* показан пример такого сигнала в фотоэлектронном спектре Ga3d, возбуждаемом квантами $h\nu$ = 600 эВ в пластине *n*-GaAs, очищенной ионами Ar^+ с энергией E_i = 1250 эВ [5]. Высокое разрешение (ΔE = 300 мэВ) спектрометра обнаруживает помимо основной линии, соответствующей верхнему *p*-слою, сателлитную линию (тонированную), соответствующую необлучённому объёму *n*-GaAs. Сдвиг линии составляет ΔE_B ~ 1.2 эВ. Очевидно, что обычная РФЭС без монохроматора (с разрешением ΔE_B ~ 1.0-1.1 эВ) не позволяет выделить малоинтенсивный сателлит. Но задача может быть решена с помощью спектрометра с монохроматором.

На рис. 3 *b* показан спектр Ga3d, смоделированный для спектрометра с источником рентгеновского излучения AlK_α ($h\nu$ = 1486.6 эВ), оснащенного монохроматором и обеспечивающего относительно высокое разрешение (ΔE = 0.5 эВ). Видно, что интенсивность сателлитной (*n*) линии почти равна интенсивности основной (*p*) линии, благодаря относительно тонкому (~ 3 нм) слою, модифицированному ионами Ar^+ с энергией E_i = 500 эВ. В отличие от обычной спектроскопии, РФЭС с монохроматором надежно разрешает *n*- и *p*-линии в спектре Ga3d. Задача разделения вкладов поверхностного и объёмного слоёв для полуизолирующего *SI*-GaAs, представляется более сложной из-за меньшего расщепления линий (ΔE_B). Разделению линий может способствовать двойное дифференцирование спектра, измеренного с высокой статистикой.

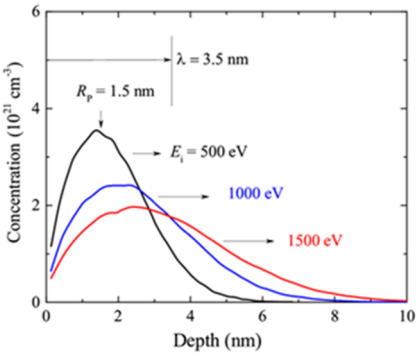


Рис. 2. TRIM профили плотности дефектов для энергий ионов Ar+: Ei = 500, 100 и 1500 эВ Флюенс Q ~ 1 × 1015 см-

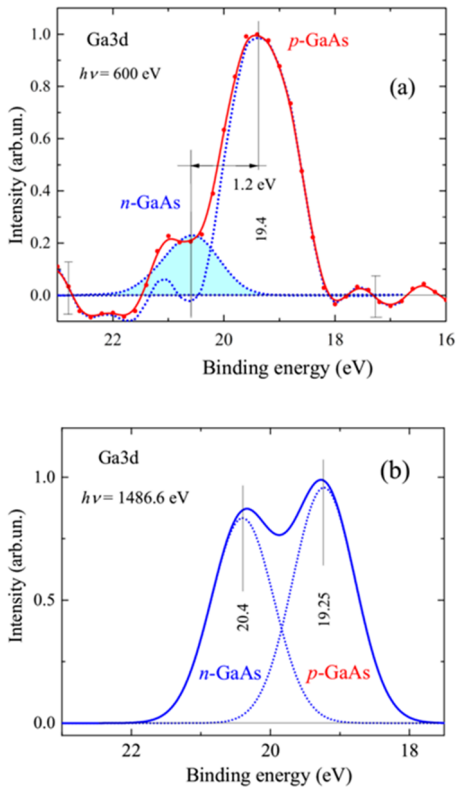


Рис. 3. Ga3d фотоэлектронные спектры *n*-GaAs, облучённого ионами Ar^+.
(a) Экспериментальный спектр:
E_i = 1250 эВ, $h\nu$ = 600 эВ, ΔE = 0.3 эВ.
(b) Модельный спектр: E_i = 500 эВ,
$h\nu$ = 1486.5 эВ, ΔE = 0.5 эВ

Линии поверхности и объёма полупроводника p-GaAs невозможно разделить из-за малого расщепления (ΔE_B ~ 0.15-0.3 эВ) остовных уровней слоёв одного типа проводимости (*p*). Однако состояния атомов обоих слоёв близки. Поэтому возможно использовать обычный метод РФЭС, но в шкалу энергий связи спектров ввести поправку.

Таким образом, было показано, что из-за изменения типа проводимости облучённого поверхностного слоя ионная очистка поверхности сильно влияет на результаты РФЭС исследования химического состава полупроводников на основе *n*-GaAs, полуизолирующего *SI*-GaAs и *p*-GaAs.

Для получения информации об объёме с помощью источника Al/MgKα следует уменьшить энергию бомбардирующих ионов до величины E_i < 500 eV и увеличить энергетическое разрешение спектрометра до ΔE < 0.5 eV. Исследование полупроводников на основе *p*-GaAs возможно обычным методом РФЭС, но в шкалу энергий связи спектров следует ввести поправку.

[1] D. Briggs, M.P. Seah, Eds., Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1983.

[2] C.D. Wagner, W. M. Riggs, L.E. Davis, and J.F. Moulder, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.

[3] B.V. Crist, Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. Volume 3, Semiconductors, XPS International, LLC, Salem, Oregon, USA 2019.

[4] V.M. Mikoushkin, V.V. Bryzgalov, S.Yu. Nikonov, A.P. Solonitsyna, D.E. Marchenko, EPL 122, 27002 (2018).

[5] V.M. Mikoushkin, E.A. Makarevskaya, M. Brzhezinskaya, *Appl. Surf. Sci.* 539, 148273 (2021).

[6] V.M. Mikoushkin, E.A. Makarevskaya, D.E. Marchenko, *Appl. Surf. Sci*. 577, 151909 (2022). -N+

[7] V.M. Mikoushkin, E.A. Makarevskaya, D.A. Novikov, D.E. Marchenko, *Vacuum* 197, 110849 (2022).

[8] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan, Nucl. Instr. Meth. B 35, 215 (1988).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Afanas'ev V.P. 1-67, 2-85
Ahmad I. 2-46
Akilbekov A.T. 2-46
Akylbekova A.D. 1-274
Andreev V.V. 2-220
Aralbayeva G.M. 2-46
Artemyev A.V. 2-220, 2-274
Azikhan A.Q. 1-274

Babushkin A.S. 2-19
Barykov I.A. 2-220, 2-263
Borisov A.M. 2-234
Butniakov D.A. 2-201

Cao D.L. 129
Chen J. 1-67, 2-85
Chen Q.Y. 2-132
Chen S. 1-124
Chernyatev Yu. 2-204
Chernysh V.S. 1-165
Chuprov D.V. 2-220
Cui X. 2-85

Dauletbekova A.K. 2-46
Dinh Chi Linh 1-180
Doan Dinh Phuong 1-180
Dockrat U. 2-298
Du G. 2-37
Duan J. 2-127
Duan J.L. 2-129, 2-132
Duan Jinglai 2-32
Dvinin S.A. 2-220

Efimov N.E. 1-133, 1-138, 2-270
Efimov V. 1-187
Efimov V.S. 1-40
Egorov A.R. 2-263
El-Said A.S. 2-46
Elets D.I. 2-270
Erich M. 1-124
Forlano L. 1-159
Fu L. 2-37

Gasparyan Y.M. 1-40, 2-270
Gloginjic M. 1-124
Gogova Daniela 1-199
Grishaev M.V. 1-133, 1-138, 2-270
Grudiev E.I. 2-220
Guo G.-Z. 2-80
Guo J. 2-37
Gu Y. 2-127

Hu P.P. 2-130, 2-132
Hu Peipei 2-32
Hu Y. 2-127
Hu Yuhui 2-32
Hubiev O.M. 2-274

Ieshkin A.E. 1-165
Izerrouken M. 2-46

Kalashnikov A.V. 2-220
Kenbayev D.Kh. 2-46
Khisamov R.Kh. 2-234
Kireev D.S. 1-165
Kluth P. 2-127
Kokkoris M. 1-124
Kolodko D.V. 1-133, 2-201
Korneeva E.A. 1-180
Kritchenkov A.S. 2-220, 2-263, 2-274
Kupriyanov A.N. 2-19
Kydyrbaev B.M. 1-40

Li X.-C. 2-80
Li Zongzhen 2-32
Li Z.Z. 2-132
Lian H. 2-85
Liu C.-B. 2-80
Liu H. 1-67, 2-85
Liu H.-D. 2-80
Liu J. 2-127, 2-128, 2-130, 2-132
Liu J.D. 2-129
Liu Jiande 2-32
Liu Jie 2-32
Lobanova L.G. 1-67, 2-85
Lorenz K. 1-202

Luo G-N. 2-75, 2-80

Malherbe J.B. 2-298
Malikova Zh.B. 2-46
Medvedev O.S. 2-270
Meng X. 2-130
Mosiakova A.S. 1-133
Mou H. 2-37
Mulyukov R.R. 2-234

Narskikh E.A. 1-40
Nguyen Van Tiep 1-180
Nguyen Van Toan 1-180
Nikitin A. 1-187
Nikitin I.A. 1-133, 1-138, 2-270
Ntsoane T.P. 2-298

O'Connell J.H. 2-33
Ogorodnikova O.V. 1-187
Ostojic N. 1-40
Ovchinnikov M.A. 2-234

Petrovic S. 1-124
Pisarev A. 2-204

Razdobarin A.G. 2-270
Remnev G.E. 2-243
Rogozkin S. 1-187
Rymzhanov R.A. 2-32, 2-33, 2-38, 2-130
Ryzhkov V.A. 2-243

Samarov V. 2-204
Sarsekhan G.G. 1-274
Semenov-Shefov M.A. 1-67, 2-85
Senatulin B.R. 1-165
Sergeev N. 1-187
Sergeev N.S. 1-40
Shubina E.V. 2-270
Sinelnikov D.N. 1-133, 1-138, 2-270
Skryleva E.A. 1-165
Skuratov V.A. 1-180, 2-33, 2-38
Sohatsky A.S. 1-180
Sorokin I.A. 2-201
Sorokin M.V. 2-46
Sun Y.M. 2-130

Tao Z.-H. 2-80
Tarasyuk G. 2-204
Tatarintsev A.A. 1-165
Terent'ev E.V. 2-85
Thabethe T.T. 2-298
Timiryaev R.R. 2-234
Tolmachev A.I. 1-159
Tran Bao Trung 1-180

Umerenkova A.S. 1-40

Vershinina T.N. 1-180
Vlasukova L.A. 1-274
Volkov A.E. 2-33

Wang S. 1-67, 2-85
Wang Wentao 2-32

Xu L. 2-128
Xu L.J. 2-130, 2-132
Xu Lijun 2-32

Yan R. 2-85
Yan X. 2-128
Yan X.Y. 2-132
Yang C. 2-132
Yang X. 2-75
Yao H.J. 2-129

Zeng J. 2-130
Zeng Jian 2-32
Zhai Penfei 2-32
Zhai P. 2-128
Zhai P.F. 2-129, 2-130, 2-132
Zhang L. 1-67, 2-85
Zhang S.X. 2-129, 2-130
Zhang Shengxia 2-32
Zhang T. 2-132
Zhang Z. 2-37
Zhao Can C. 2-37
Zhao S.W. 2-132
Zhou H-S. 2-75, 2-80
Zemliakova M.A. 2-38

Абраева С.Т. 1-285
Абгарян В.К. 2-154
Абдиев Х.Э. 1-278
Абдувайитов А.А. 1-144, 1-148
Абрамова В.В. 2-197
Авыкянц Л.П. 2-147
Ажгихин М.И. 2-181
Айыыжы К.О. 2-294
Алчинова И.Б. 2-225
Амиров И.И. 1-112
Андреева В.Д. 1-206
Андрианов В.А. 1-219
Андрианов С.Л. 2-247
Андрианова Н.Н. 1-51, 2-15, 2-230
Антонов В.А. 2-7
Аристархов П.В. 1-80
Артемьев Д.Д. 2-49
Арустамов В.Н. 2-133
Асташинский В.М. 2-94, 2-190, 2-197
Афанасьев В.П. 1-129
Ахматов Г.Ё. 1-84
Ахмедов Ш.М. 1-141
Ахунов Ш.Дж. 1-141

Бабайцев А.В. 1-55
Бабенко П.Ю. 1-15, 1-25, 1-77,
Багаев С.И. 2-138
Барков К.А. 2-42
Басалай А.В. 2-138
Басов Б.А. 2-143
Баталов Р.И. 1-234
Бачурин В.И. 1-22, 1-101, 1-105, 2-116
Беграмбеков Л.Б. 2-107
Белов О.В. 1-62
Бельмесов А.А. 1-288
Беляев Г.Е. 1-62, 1-93
Бессмертный Д.Р. 1-28
Богачев А.А. 1-174
Болтаев Х.Х. 1-144, 1-148
Бондаренко Г.Г. 2-166
Боргардт Н.И. 1-190
Борисов А.М. 1-51, 2-15, 2-230, 2-237
Борисюк П.В. 2-259
Бортко Д.В. 2-259
Бурмистров Е.Р. 2-147
Буробин М.А. 2-157
Бурьянская Е.Л. 2-143
Буруто М.Д. 1-28
Бухенский К.В. 2-49
Буш А.А. 1-219

Валеев В.Ф. 1-234
Валиуллин В.В. 1-55
Васильев О.С. 2-259
Васильковский К.Е. 2-162
Ведь М.В. 1-231, 1-234, 1-241
Верещака А.А. 2-138
Вишняков Н.В. 2-28, 2-278
Вихрова О.В. 1-234, 1-241
Вихров С.П. 2-28
Власов А.Н. 2-157
Вознюк Г.В. 1-223
Волкова Л.С. 1-267
Волков А.Е. 2-267
Волков С.С. 2-193, 2-301
Волосова М.А. 2-237
Воробьева Е.А. 1-219, 2-15, 2-237
Ворона А.К. 2-107

Гаврилов Г.А. 2-286
Гайнуллин И.К. 1-156
Гапонов В.А. 2-237
Гаспарян Ю.М. 2-88
Гольцман Г.Н. 2-42
Горбунов С.А. 2-267
Гордиенко А.М. 2-247
Горовой К.В. 2-247
Горшенков М.В. 2-267
Горяинов В.Ю. 2-98, 2-286
Грачев Е.Ю. 2-247
Гребенщикова Е.А. 1-257
Гренадёров А.С. 1-248
Григоренко И.Н. 1-223
Григорьев С.Н. 2-138
Грушевский Е.А. 2-116, 2-151
Гурулев А.В. 1-237

Данилов Ю.А. 1-227, 1-231, 1-234, 1-241
Дегтяренко П.Н. 2-68
Дектярев С.В. 1-237
Демина П.Б. 1-231
Демченко Д.С. 2-154
Денисов В.В. 2-176
Денисова Ю.А. 2-176
Джамбулова Т.Д. 2-216
Довганюк С.С. 2-107
Довранов К.Т. 2-65
Дорохин М.В. 1-231
Дроздов М.Н. 1-210
Дубков М.В. 2-157
Дудин Ю.А. 1-227, 1-231, 1-234, 1-241
Дьячков Г.А. 2-171
Дюбуа А.Б. 2-49
Дятлов Р.Н. 2-282

Евсеев А.П. 1-219
Евсин А.Е. 2-107
Евстифеев В.В. 1-152
Евтихиев В.П. 1-223
Ерзинкян А.Л. 1-219
Ермачихин А.В. 2-278

Жилицкий В.Е. 2-7
Жупанов В.Г. 1-89
Журавлев М.В. 2-211

Завгородняя А.М. 1-129
Зайков В.А. 2-53
Зайцева Н.В. 2-98
Захаров А.М.
Здоровейщев А.В. 1-227, 1-231, 1-234, 1-241
Здоровейщев Д.А. 1-227, 1-231, 1-234
Зиновьев А.Н. 1-15, 1-25, 1-77
Зыкова Е.Ю. 2-23

Изобелло А.Ю. 2-138
Изюмов М.О. 1-112
Иноземцев К.О. 2-225
Иброхимов Р.Р. 1-84
Иванов А.И. 2-294
Иванов В.В. 2-157
Иванов Д.А. 1-43
Иванов И.А. 1-244
Иванова А.И. 1-237
Иешкин А.Е. 1-28, 1-190, 2-23
Искандаров Н.А. 1-174
Искандарова Ф.А. 1-84
Исхакова С.С. 1-141, 2-290

Кабачков Е.Н. 1-288
Калентьева И.Л. 1-231, 1-241
Калинина Г.В. 2-267
Камардин А.И. 2-162
Камелина К.Д. 1-251
Капралов А.А. 2-286
Капустин Ю.В. 2-212
Карабешкин К.В. 1-257
Карасев К.П. 1-36, 1-288
Карасев П.А. 1-36, 1-206, 1-288
Карганов М.Ю. 2-225
Касимов Б.Ш. 1-141
Кибалов Д.С. 1-105
Кизириди П.П. 2-181
Киреев Г.С. 1-190
Киреев Д.С. 1-28, 1-32, 2-68
Кирюшин Д.В. 2-247
Китаева Т.И. 2-193, 2-301
Клауз А.В. 1-174
Клевцов А.И. 1-206
Коваленко М.О. 2-90
Ковалюк В.В. 2-42
Кодиров А.Р 2-65
Кодирова И.К. 1-144, 1-148
Козлов Е.А. 2-247
Койшыбаева Ж.К. 1-244
Комаров Ф.Ф. 2-53
Конаков А.А. 1-210, 1-214
Кондрусь И.В. 2-90
Константинов С.В. 2-53
Конусов Ф.В. 1-244, 1-254
Конюхов А.Н. 2-49
Корнева О.С. 1-237
Коробейщиков Н.Г. 1-170, 1-184
Королев Д.С. 1-194, 1-210, 1-214

Косенюк Е.С. 2-68
Костина Н.В. 1-152
Кочемасов И.Ю. 2-162
Кочетов С.Н. 2-212
Крайнова Е.О. 1-248
Крат С.А. 2-88
Кристя В.И. 2-166
Крутилина Е.А. 2-190
Кудрин А.В. 1-210, 1-231
Кузнецов И.С. 2-185
Кузнецов Ю.М. 1-231
Кузьменко В.О. 2-124
Кузьмицкий А.М. 2-94, 2-190, 2-197
Куклев В.В. 2-28
Кулаков В.А. 2-42
Кулевой Т.В. 1-174, 1-219
Куликов А.Н. 1-22
Куликаускас В.С. 1-267
Куприянов А.Н. 1-112
Купцов А.Д. 2-171
Курбанов Р.Т. 1-58
Кучаров С.Ш. 1-281
Кучерявый С.И. 2-49

Ларичев М.Н. 1-62, 1-93
Лебедев М.Е. 1-101
Левик Д.В. 2-157
Леонов А.А. 2-176
Лесников В.П. 1-227
Литвинов В.Г. 2-28, 2-278
Лобанова Л.Г. 1-129
Лубенченко А.В. 1-43, 2-68
Лубенченко О.И. 1-43
Лобзов К.Н. 1-101
Лукьянцев Д.С. 1-43
Лукьянчук А.А. 1-174
Лю Ю. 1-251
Людин В.Б. 2-237
Лямкин П.В. 1-219
Лях М.А. 2-255
Ляшко С.Д. 1-109

Ма Ли 1-70
Мавлявиев Т.И. 2-42
Маджара Н.Е. 1-248, 2-181
Мазалецкий Л.А. 1-101, 1-112, 2-103
Макарова К.Т. 2-143
Макеев М.О. 2-143
Максимов С.Е. 1-58, 1-84
Мальцев А.А. 2-143
Мамонтов Е.В. 2-282
Манухин В.В. 1-73
Маркова Е.А. 1-257, 1-262, 2-304
Мартинович В.А. 1-271
Мартыненко Ю.В. 2-212
Матюнина К.С. 1-214
Мельников А.В. 2-154
Мельников А.Е. 2-111
Мельник Н.Н. 2-294
Мелкозерова Ю.А. 1-156
Микушкин В.М. 1-257, 1-262, 2-304
Миннебаев Д.К. 1-32, 1-190
Миннебаев К.Ф. 1-28, 1-32
Мишустин В.Г. 2-28
Митрофанов М.И. 1-223
Михайлов В.С. 1-25, 1-77
Могулкин А.И. 2-154
Моисеев К.М. 2-42, 2-143
Москаленко С.С. 1-156
Мулюков Р.Р. 1-51, 2-230
Мусин А.И. 1-80
Мустафоева Н.М. 1-281
Мяконьких А.В. 2-111, 2-124

Нагель М.Ю. 2-212
Надирадзе А.Б. 1-55
Назаров А.А. 1-214
Назаров А.В. 2-68
Наумов В.В. 2-255
Никитин А.А. 1-174
Никитин С.П. 2-185
Никифорова Н.Н. 1-84
Николаев А.В. 2-157
Николаев В.И. 1-206
Николаев Д.Н. 1-223
Николаев И.В. 1-184
Николин С.В. 2-193, 2-301
Никольская А.А. 1-210, 1-214
Никонов С.Ю. 2-304

Новиков Д.А. 1-257, 1-262, 2-304
Норкулова Ш.Х. 1-281
Нормуродов Д.А. 2-65
Нормуродов М.Т. 2-65
Нормуродова М.О. 2-290
Нуждин В.И. 1-234

Обрезков О.И. 2-212
Овчинников М.А. 1-51, 2-15, 2-230, 2-237
Озур Г.Е. 2-181
Оксенгендлер Б.Л. 1-84
Окулич В.И. 2-57
Окулич Е.В. 2-57
Осипков А.С. 2-143
Оскомов К.В. 1-248
Орликовская Н.Г. 2-23

Павлов О.Н. 2-68
Павлов С.К. 1-47, 1-244, 1-251, 1-254
Пак С.С. 1-285
Папорков В.А. 2-255
Парафин А.Е. 1-227, 1-234, 1-241
Пассет Р.С. 2-98, 2-286
Печников А.И. 1-206
Пименов И.Е. 2-120
Подорожний О.В. 1-190
Поляков М.В. 1-267
Полякова М.В. 2-225
Попов А.А. 2-103
Попов В.П. 2-7
Попов Н.С. 2-237
Попова К.С. 2-216
Привезенцев В.В. 1-267
Приходько А.С. 1-190
Пришвицын А.С. 2-88
Проказников А.В. 2-255
Просолов К.А. 2-216
Прянишников К.Е. 1-219
Пунтаков Н.А. 2-107
Пуха В.Е. 1-36, 1-288
Пухов Д.Э. 1-101
Пушкин Д.Б. 1-89
Пушкин Т.В. 1-129

Раджабов А.Ш. 2-290
Разницын О.А. 1-174
Расулова Д. 1-144
Ремнев Г.Е. 1-47, 1-251, 1-254, 2-211
Ревин А.А. 1-210
Рогожкин С.В. 1-174
Романов И.Р. 1-89
Романов С.С. 2-42
Рукина Ю.И. 2-212
Руденко А.М. 2-171
Руденко К.В. 2-111, 2-124
Рудый А.С. 1-22, 1-105
Румянцев А.В. 1-190
Рыбин Н.Б. 2-251, 2-294
Рыбина Н.В. 2-251, 2-294
Рыжков В.А. 2-211
Рымжанов Р.А. 2-267

Саввин Н.О. 2-107
Савчук М.В. 2-176
Савинский Н.Г. 2-116, 2-151
Самойлов В.Н. 1-80
Сафошкин А.С. 2-49
Свижевская М.В. 1-93
Селюков Р.В. 2-255
Семенов-Шефов М.А. 1-129
Сенкевич С.В. 2-98
Сергеев Н.С.
Сиделёв Д.В. 1-244
Сидельников Д. 1-62
Сидорова С.В. 2-120, 2-171
Симакин С.Г. 1-101
Симонов А.А. 2-162
Скрипов И.Н. 1-206
Скрябин А.С. 1-89
Смаев А.В. 1-25
Смирнов А.Н. 1-223
Смирнов В.К. 1-105
Смирнова М.А. 1-22, 1-101
Соловьёв А.А. 1-248, 2-181
Сотникова Г.Ю. 2-98, 2-286
Стрелецкий О.А. 2-60
Стрижкин Д.А. 1-36, 1-288
Сулейманов С.Х. 1-84
Суминов И.В. 2-237
Сыпченко В.С. 1-70

Сыров А.А. 1-97
Сюй Цзиньтянь 1-70

Таперо М.К. 1-241
Тарбоков В.А. 1-47, 1-244, 1-251, 1-254
Татаринцев А.А. 1-28, 2-23, 2-68
Татарский Д.А. 1-210, 1-214
Ташатов А.К. 1-281, 2-65
Ташмухамедова Д.А. 1-148, 1-278, 1-285
Терещенко А.Н. 1-267
Тетельбаум Д.И. 1-210, 1-214, 2-57
Тимиряев Р.Р. 2-230
Титов А.И. 1-36, 1-206
Титов Д.Р. 2-103
Тихоненко Ф.В. 2-7
Тищенко В.Н. 2-176
Толипова Ш.А. 1-278
Толстогузов А.Б. 1-119
Томилин С.В. 1-97, 1-109
Томилина О.А. 1-97, 1-109
Трегулов В.В. 2-251, 2-294
Трубин Ф.В. 2-212
Трубицын А.А. 2-247
Трушин О.С. 2-103, 2-116, 2-151
Тюрин Ю.И. 1-70

Углов В.В. 2-90, 2-94, 2-138
Умеренкова А.С. 2-88
Умирзаков Б.Е. 1-144, 1-148, 1-278
Ураков А.Н. 1-285
Усманов Д.Т. 1-141, 2-290

Фаттахов И.С. 2-103
Федин П.А. 1-174, 1-219
Федоренко Е.Д. 1-36, 1-206
Федорович С.Д. 1-51, 1-129
Фетисов И.С. 2-42
Фишер М.Р. 2-166
Фирсов А.А. 1-267
Францкевич А.В. 1-271
Францкевич Н.В. 1-271

Хайдаров А.А. 2-60
Халилуллин Р.Р. 2-124
Харин С.А. 2-225
Хартов С.А. 2-154
Харьяков В.П. 2-133
Хасаншин Р.Х. 2-185
Хасанов У. 1-141
Хилов В.С. 2-251
Хисамов Р.Х. 1-28, 1-51, 2-230
Хомич А.А. 1-174
Хрипунов Б.И. 2-212
Хуан Ц. 1-251
Худойбердиев И.Ф. 1-285
Худайкулов И.Х. 2-133
Хужаниёзов Ж.Б. 1-148
Хужаниязова А.У. 1-278
Хыдырова С.Ю. 2-42

Чадов А.А.
Чебохин М.М. 2-103
Черенда Н.Н. 2-94, 2-138
Черныш В.С. 1-28, 1-32
Чжэнчуань Чжао 1-47
Чижов И.В. 2-53
Чурилов А.Б. 1-101, 1-105

Шамаев Х. 1-144
Шаркеев Ю.П. 2-216
Шахмин А.Л. 1-36, 1-206
Шевчук С.Л. 2-212
Шендрикова Л.А. 2-116
Шергин А.П. 1-15
Шилов В.А. 2-259
Шиманский В.И. 2-94, 2-190, 2-197
Шишкин М.К. 1-129
Шутьев О.Л. 2-212
Щербаков А.А.

Эрова Т.Х. 1-141
Эшбобоев С.Н. 1-281

Юнин П.А. 1-210, 1-214
Юсупжанова М.Б. 1-278, 1-285

ОГЛАВЛЕНИЕ

Секция №4. Ионно-индуцированные процессы в тонких пленках и наноструктурах 5

В.П. Попов, В.Е. Жилицкий, В.А. Антонов, Ф.В. Тихоненко. Импеданс-спектроскопия SOI структур с нанослоем HZA BOX и CO^+ имплантированной высокоомной областью в подложке Si..... 7

Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, Е.А. Воробьева, М.А. Овчинников. Динамический отжиг графита при имитации реакторного облучения высокодозной имплантацией ионов углерода..... 15

A.S. Babushkin, A.N. Kupriyanov. A molecular dynamics study of mechanical stress changes in Cr and Cu polycrystalline films due to low energy Ar ion bombardment..... 19

Е.Ю. Зыкова, А.Е. Иешкин, Н.Г. Орликовская, А.А. Татаринцев. Катодолюминесценция, ионно-имплантированного Ga_2O_3 23

Н.В. Вишняков, С.П. Вихров, В.Г. Мишустин, В.Г. Литвинов, В.В. Куклев. Применение ионной обработки поверхности для создания омических контактов в тонкопленочных устройствах на аморфном гидрированном кремнии 28

Pengfei Zhai, Yuhui Hu, Lijun Xu, Ruslan Rymzhanov, Wentao Wang, Shengxia Zhang, Peipei Hu, Zongzhen Li, Jian Zeng, Jiande Liu, Jinglai Duan, Jie Liu. Surface ion tracks created by swift heavy ions under grazing incidence 32

R.A. Rymzhanov, J.H. O'Connell, V.A. Skuratov, A.E. Volkov. Exploring surface excitation kinetics in dielectrics under swift heavy ion irradiation..... 33

L. Fu, Z. Zhang, H. Mou, C. Zhao Can, J. Guo, G. Du. Production of nitrogen-vacancy centers in diamond by highly charged ions..... 37

M.A. Zemliakova, R.A. Rymzhanov, V.A. Skuratov. Effects of AlN irradiation with swift heavy ions: multiscale modelling 38

С.Ю. Хыдырова, С.С. Романов, И.С. Фетисов, Т.И. Мавлявиев, В.А. Кулаков, К.А. Барков, В.В. Ковалюк, Г.Н. Гольцман, К.М. Моисеев. Формирование сверхпроводящих тонких плёнок V_3Si совместным магнетронным распылением в импульсном режиме с ионным ассистированием..... 42

M.V. Sorokin, Zh.B. Malikova, G.M. Aralbayeva, D.Kh. Kenbayev, A.S. El-Said, M. Izerrouken, A.K. Dauletbekova, A.T. Akilbekov, I. Ahmad. Thermal annealing of alkali and alkaline-earth halides irradiated with swift ions at room temperature 46

Д.Д. Артемьев, К.В. Бухенский, А.Б. Дюбуа, А.Н. Конюхов, С.И. Кучерявый, А.С. Сафошкин. Моделирование многочастичных взаимодействий в полупроводниковых гетеропереходах..... 49

С.В. Константинов, И.В. Чижов, Ф.Ф. Комаров, В.А. Зайков. Влияние протонного облучения на структурно-фазовое состояние и свойства покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN 53

Е.В. Окулич, В.И. Окулич, Д.И. Тетельбаум. Модификация поверхностных слоев β-Ga_2O_3:Fe под действием имплантации ионов серы 57

О.А. Стрелецкий, А.А. Хайдаров. Формирование длинных углеродных цепочек внутри многостенных нанотрубок воздействием импульсной плазмы капиллярного разряда на поверхность графита..... 60

М.Т. Нормуродов, А.К. Ташатов, Д.А. Нормуродов, К.Т. Довранов, А.Р. Кодиров. Многослойное структуры Si/$BaSi_2$/Si (111), полученных методоми напыления 65

А.В. Назаров, Д.С. Киреев, Е.С. Косенюк, А.А. Татаринцев, А.В. Лубенченко, О.Н. Павлов, П.Н. Дегтяренко. Модификация поверхности сплава Hastelloy C-276 облучением газовыми кластерными ионами 68

Секция № 5. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология 73

X. Yang, H-S. Zhou, G-N. Luo and Linear plasma groups in ASIPP. Progress of high flux linear plasma facilities at ASIPP 75

H.-D. Liu, X.-C.Li, C.-B. Liu, Z.-H. Tao, G.-Z. Guo, H.-S. Zhou, G.-N. Luo. Plasma-driven permeation of deuterium through materials..... 80

L.G. Lobanova, V.P. Afanas'ev, L. Zhang, M.A. Semenov-Shefov, S. Wang, H. Lian, X. Cui, J. Chen, E.V. Terent'ev, R. Yan, H. Liu. Plasma-chemical mechanism of erosion of in-vessel materials in the east tokamak..... 85

С.А. Крат, А.С. Пришвицын, А.С. Умеренкова, Ю.М. Гаспарян. Со-осаждение дейтерия с бором..... 88

В.В. Углов, И.В. Кондрусь, М.О. Коваленко. Воздействие компрессионных плазменных потоков на керамики MeB_2 (Me = Nb, Ta)..... 90

Н.Н. Черенда, В.В. Углов, В.И. Шиманский, В.М. Асташинский, А.М. Кузьмицкий. Динамические явления и структурно-фазовые превращения в материалах, вызванные воздействием компрессионных плазменных потоков..... 94

Г.Ю. Сотникова, В.Ю. Горяинов, Н.В. Зайцева, Р.С. Пассет, С.В. Сенкевич. Наноструктурирование поверхности пьезоэлектрической керамики на основе титаната цирконата свинца под действием импульсной высокоэнергетической плазменной нагрузки..... 98

О.С. Трушин, И.С. Фаттахов, М.М. Чебохин, Д.Р. Титов, А.А. Попов, Л.А. Мазалецкий. Управляемое наноструктурирование тонких пленок методом наклонного напыления 103

Н.О. Саввин, А.Е. Евсин, А.К. Ворона, Н.А. Пунтаков, С.С. Довганюк, Л.Б. Беграмбеков. Закономерности плазменного оксидирования циркониевых сплавов при различных режимах облучения 107

К.В. Руденко, А.Е. Мельников, А.В. Мяконьких. Эффекты маски в приповерхностной области микроструктур при глубоком криогенном травлении кремния в плазме SF_6/O_2..... 111

Е.А. Грушевский, Н.Г. Савинский, О.С. Трушин, В.И. Бачурин, Л.А. Шендрикова. Синтез ферромагнитных одномерных наноструктур, электроосаждённых в матрицы оксида алюминия 116

И.Е. Пименов, С.В. Сидорова. Формирование композиционного островкового покрытия методом магнетронного распыления с ионным ассистированием..... 120

А.В. Мяконьких, В.О. Кузьменко, Р.Р. Халилуллин, К.В. Руденко. Реализация ионно-стимулированного атомно-слоевого травления в ICP реакторе: влияние распределения ионов по энергиям на поверхности..... 124

Y. Gu, Y. Hu, J. Liu, P. Kluth and J. Duan. Interactions between Closely Adjacent Ion Tracks in Polyimide 127

X. Yan, L. Xu, P. Zhai, J. Liu. Radiation Effect in SiC Material Induced by Heavy Ions of Different Energy 128

J.D. Liu, D.L. Cao, S.X. Zhang, H.J. Yao, P.F. Zhai, J.L. Duan and J. Liu. Covalent organic framework-coated polyimide ion-track-etched separator with high thermal stability for lithium-ion batteries..... 129

L.J. Xu, R.A. Rymzhanov, P.F. Zhai, S.X Zhang, P.P. Hu, X. Meng, J. Zeng, Y.M. Sun, J. Liu. Direct fabrication of sub-10 nm nanopores in metal oxide nanosheets using swift heavy ions..... 130

X.Y. Yan, P.F. Zhai, C. Yang, S.W. Zhao, P.P. Hu, T. Zhang, Q.Y. Chen, L.J. Xu, Z.Z. Li, J.L. Duan, J. Liu. Damage formation for leakage current degradation in SiC Schottky diode by heavy ions irradiation under 200 V..... 132

И.Х. Худайкулов, В.Н. Арустамов, В.П. Харьяков. Морфологические и структурные свойства покрытия, полученного магнетронным распылением и вакуумно-дуговым методом 133

А.В. Басалай, Н.Н. Черенда, А.Ю. Изобелло, В.В. Углов, А.А. Верещака, С.Н. Григорьев, С.И.Багаев. Формирование коррозионностойких покрытий на основе нитридов переходных металлов методом вакуумно-дугового осаждения..... 138

Б.А. Басов, К.Т. Макарова, Е.Л. Бурьянская, К.М. Моисеев, А.С. Осипков, А.А. Мальцев, М.О. Макеев. Исследование изменения приповерхностного слоя сегнетоэлектрической пленки пвдф при её поляризации в плазме тлеющего разряда..... 143

Е.Р. Бурмистров, Л.П. Авакянц. Плазмонное детектирование терагерцевого излучения в светодиодных гетероструктурах с множественными квантовыми ямами $In_xGa_{1-x}N/GaN$..... 147

Е.А. Грушевский, Н.Г. Савинский, О.С. Трушин. Микромагнитное моделирование групповых и одиночных одномерных ферромагнитных наноструктур. 151

В.К. Абгарян, Д.С. Демченко, А.В. Мельников, А.И. Могулкин, С.А. Хартов. Разработка нейтрализатора на базе высокочастотного разряда для ионных источников 154

М.В. Дубков, М.А. Буробин, А.Н. Власов, В.В. Иванов, А.В. Николаев, Д.В. Левик. Исследование взаимодействия плазмы, получаемой при электровзрыве металла в импульсном магнитном поле, с поверхностями проводников и диэлектриков 157

А.И. Камардин, А.А. Симонов, И.Ю. Кочемасов, К.Е. Васильковский. Исследование оксидных покрытий, формируемых с использованием ионнно-плазменной обработки 162

Г.Г. Бондаренко, В.И. Кристя, М.Р. Фишер. Моделирование влияния тонкой диэлектрической пленки, существующей на части поверхности катода, на переход тлеющего газового разряда в дуговой разряд..... 166

А.Д. Купцов, Г.А. Дьячков, А.М. Руденко, С.В. Сидорова. Разработка системы позиционирования и ионной обработки подложки в вакууме..... 171

А.А. Леонов, Ю.А. Денисова, В.В. Денисов, В.Н. Тищенко, М.В. Савчук. Структура и свойства поверхности штамповой стали Х12МФ после азотирования в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом 176

Н. Маджара, Г.Е. Озур, П.П. Кизириди, М.И. Ажгихин, А.А. Соловьёв. Установка для формирования поверхностных сплавов на протяженных цилиндрических изделиях методом импульсной электронно-пучковой обработки нанесенных покрытий 181

Р.Х. Хасаншин, С.П. Никитин, И.С. Кузнецов Воздействие комплекса факторов космического пространства на покровные стекла солнечных батарей искусственных спутников Земли 185

Е.А. Крутилина, В.И. Шиманский, В.М. Асташиснкий, А.М. Кузьмицкий. Окислительная эрозия поверхности твердого сплава при воздействии компрессионных плазменных потоков 190

С.В. Николин, С.С. Волков, Т.И. Китаева. Начальные стадии зажигания разряда в дуговом разряднике 193

В.И. Шиманский, В.В. Абрамова, В.М. Асташиснкий, А.М. Кузьмицкий. Использование компрессионных плазменных потоков для формирования сплавов Zr-Cr-Nb с повышенной стойкостью к окислению..... 197

D.A. Butniakov, I.A. Sorokin, D.V. Kolodko. Diffusion flux enhancement and its | prospects..... 201

V. Samarov, Yu. Chernyatev, G Tarasyuk, A. Pisarev. Thermal desorption of hydrogen from titanium films co-deposited by magnetron sputtering 204

***Секция № 6. Ионное облучение в биологии и медицине*..... 209**

Г.Е. Ремнев, М.В. Журавлев, В.А. Рыжков. Импульсные ускорители легких ионов наносекундной длительности и перспектива их применения в ядерной медицине..... 211

О.И. Обрезков, М.Ю. Нагель, Ю.В. Мартыненко, Б.И. Хрипунов, О.Л. Шутьев, С.Л. Шевчук, Ю.В. Капустин, Ю.И. Рукина, С.Н. Кочетов, Ф.В. Трубин. Соответствие между морфологией покрытий, создаваемых плазменными методами на электродах, ёмкостью их двойного электрического слоя и начальным рельефом подложки..... 212

Ю.П. Шаркеев, К.А. Просолов, К.С. Попова, Т.Д. Джамбулова. ВЧ-магнетронные биопокрытия: структура, коррозионные свойства, медицинские приложения..... 216

V.V. Andreev, A.V. Artemyev, I.A. Barykov, E.I. Grudiev, S.A. Dvinin, A.V. Kalashnikov, A.S. Kritchenkov, D.V. Chuprov. Nonequilibrium low-temperature Ar plasma of RF and UHF discharges: a tool for modifying the physicochemical and structural parameters of organic polymers on chitosan's films example..... 220

И.Б. Алчинова, М.В. Полякова, С.А. Харин, К.О. Иноземцев, М.Ю. Карганов. Фрагментация ДНК фага Лямбда под действием космического излучения при длительном экспонировании в контейнерах на внешней поверхности МКС 225

Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, М.А. Овчинников, Р.Р. Мулюков, Р.Р. Тимиряев, Р.Х. Хисамов. Эрозия наноструктурного альфа и омега титана при облучении ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ..... 230

R.R. Mulyukov, R.Kh. Khisamov, A.M. Borisov, M.A. Ovchinnikov, R.R. Timiryaev. Antibacterial nanospike surface on nanostructured titanium. 234

А.М. Борисов, М.А. Волосова, Е.А. Воробьева, В.А. Гапонов, В.Б. Людин, М.А. Овчинников, Н.С. Попов, И.В. Суминов. Получение графеновой суспензии плазменно-электролитным расщеплением графита 237

Секция № 7. Методы анализа поверхности 241

V.A. Ryzhkov, G.E. Remnev. Nuclear Surface Analysis by Ion Bunches 243

А.А. Трубицын, С.Л. Андрианов, А.М. Гордиенко, К.В. Горовой, Е.Ю. Грачев, Д.В. Кирюшин, Е.А. Козлов. Проблемы растровой электронной микроскопии и современные подходы их решения 247

Н.В. Рыбина, Н.Б. Рыбин, В.В. Трегулов, В.С. Хилов. Исследование свойств поверхности металлических пленок, облученных лазерными импульсами..... 251

Р.В. Селюков, А.В. Проказников, В.А. Папорков, М.А. Лях, В.В. Наумов. Метод исследования магнитооптического отклика отдельных магнитных нанослоев трехслойной системы..... 255

В.А. Шилов, Д.В. Бортко, П.В. Борисюк, О.С. Васильев. Эволюция электронных свойств нанокластеров тантала и оксидов тантала в зависимости от размера в окрестности перехода металл-неметалл 259

I.A. Barykov, A.R. Egorov, A.S. Kritchenkov. Chitosan's films processed by resonant microwave plasma: comparative analysis IR-spectra 263

С.А. Горбунов, А.Е. Волков, М.В. Горшенков, Г.В. Калинина, Р.А. Рымжанов. Исследование нанопор, синтезируемых при травлении оливина, облученного быстрыми тяжелыми ионами вдоль различных кристаллографических направлений, при помощи сканирующего электронного микроскопа 267

M.V. Grishaev, N.E. Efimov, D.N. Sinelnikov, I.A. Nikitin, Y.M. Gasparyan, O.S. Medvedev, E.V. Shubina, A.G. Razdobarin, D.I. Elets. On the development of quantitative laser-induced methods for surface analysis in fusion devices..... 270

A.S. Kritchenkov, A.V. Artemyev, O.M. Hubiev. AR plasma of resonant UHF discharge-assisted on wettability, swelling and solubility of chitosan films 274

В.Г. Литвинов, А.В. Ермачихин, Н.В. Вишняков. Исследование облученных кремниевых гетероструктурных фотоэлектрических преобразователей 278

Е.В. Мамонтов, Р.Н. Дятлов. Времяпролётная масс-спектрометрия ионов в радиочастотных линейных электрических полях..... 282

Р.С. Пассет, Г.А.Гаврилов, В.Ю. Горяинов, А.А. Капралов, Г.Ю.Сотникова. Высокоскоростной термометр среднего ИК-излучения для контроля температуры поверхности во время воздействия плазмы 286

А.Ш. Раджабов, Д.Т. Усманов, С.С. Исхакова, М.О. Нормуродова. Закономерности поверхностной ионизации молекул триэтиламина в сильном электрическом поле.... 290

Н.Б. Рыбин, Н.В. Рыбина, В.В. Трегулов, А.И. Иванов, Н.Н. Мельник, К.О. Айыыжы. Морфология и оптические свойства полупроводниковых структур, содержащих серебряные и медные наночастицы 294

U. Dockrat, T.P. Ntsoane, J.B. Malherbe, T.T. Thabethe. Biomimetic apatite coatings on glassy carbon: influence of surface treatment 298

С.С. Волков, Т.И. Китаева, С.В. Николин. Физические принципы построения промышленных спектрометров обратно рассеянных ионов низких энергий и атомов отдачи 301

Д.А. Новиков, Е.А. Маркова, С.Ю. Никонов, В.М. Микушкин. РФЭС диагностика полупроводников на основе GaAs с очисткой поверхности ионным травлением 304