

XXV Международная конференция
Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2021»
Посвящается 100-летию со дня рождения А.Д. Сахарова

XXV International Conference
Ion-Surface Interactions «ISI-2021»
Dedicated to the centenary of birth of A.D. Sakharov

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

Взаимодействие ионов с поверхностью

ВИП-2021

Труды
XXV Международной конференции

23 - 27 августа 2021 г.
Москва, Россия

Редакторы:

Е.Ю. Зыкова

Московский Государственный Университет

П.А. Карасев

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
Российской академии наук*

А.И. Титов

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет

В.Е. Юрасова

Московский Государственный Университет

Том 3

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

Ion-Surface Interactions

ISI–2021

Proceedings
of the XXV International Conference

August 23–27, 2021
Moscow, Russia

Editors

E.Yu. Zyкова

Moscow State University

P.A. Karaseov

St. Petersburg Academic University

A.I. Titov

St. Petersburg State Polytechnic University

V.E. Yurasova

Moscow State University

Volume 3

Секция 5. Взаимодействие плазмы с поверхностью – физика и технология

Section 5. Plasma-surface interaction – physics and technology

INFLUENCE OF PLASMA IMPURITIES ON THE FUEL RETENTION IN TUNGSTEN

A. Kreter, Ch. Linsmeier, S. Möller,
M. Rasinski, G. Sergienko, A. Terra and B. Unterberg

*Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung - Plasmaphysik,
Partner of the Trilateral Euregio Cluster (TEC), 52425 Jülich, Germany*

The retention of radioactive tritium in the wall materials of ITER is an economic and a safety issue and one of the aspects defining the availability of the device. Tungsten is foreseen as the plasma-facing material in the divertor region of ITER. It will be subjected to mixed species fluxes containing hydrogenic isotopes (H/D/T), helium produced in D-T reactions, as well as radiator gases such as argon, neon or nitrogen applied for a redistribution of power from the divertor plasma to a larger surface area. It is therefore necessary to test how tungsten performs with respect to hydrogen retention under the mixed species plasma conditions.

Helium has a prominent effect on the fuel retention in tungsten. In the range of wall temperatures 400-800 K the admixture of helium reduces the hydrogen retention by a factor 3-100 [1]. This effect is related to the formation of a layer of interconnected helium nano-bubbles with a maximum thickness of about 20 nm [2]. He nano-bubbles can effectively trap deuterium and provide a large effective surface area for the recombination to deuterium molecules. The open porosity of the layer provides pathways for D₂ to escape [3]. The nanobubble layer also reduces the D diffusivity [4]. A combination of diffusion barrier and interconnected porosity accounts for the reduced D retention when He nanobubbles are present.

The database on effects of other impurities, i.e. argon, neon and nitrogen, on the fuel retention, is not nearly as broad as for helium. Investigations exist on the effects of argon and neon, including permeation studies [5,6,7] as well as Molecular Dynamics simulations [8]. It was shown that, unlike for tungsten exposed to helium at an elevated temperature, fuzz structures are not formed with neon or argon. However, there is an effect on the hydrogen retention depending on the sample temperature. Nitrogen, unlike the above mentioned noble gases, forms chemical bonds with tungsten. N enriched layers appear to serve as a diffusion barrier for D [9,10]. The addition of nitrogen can significantly increase the hydrogen retention in tungsten [11,12] and the permeation flux [10].

Linear plasma devices are excellent test beds for investigating specific questions of plasma-material interactions (PMI) [13]. The materials can be tested under well-defined plasma

exposure conditions relevant to a fusion edge plasma. In this study, the influence of helium, argon, neon and nitrogen as plasma impurities on the deuterium retention in tungsten was investigated in the linear plasma device PSI-2 [14]. The main idea of the experiments was to vary the plasma composition by seeding impurities in deuterium plasmas, keeping all other parameters as reproducible as possible. Thus, this study provides systematic data on the influence of different impurities on the fuel retention.

Tungsten samples provided by A.L.M.T. Corp., Japan were mechanically polished and recrystallized at 2070 K for 1 h before the exposure. The recrystallization was done to exclude the possible influence of the W structure on the fuel retention. After the recrystallization, the typical grain size was of a few tens of μm .

In the experiments in PSI-2, plasmas with following compositions were produced: pure D, D+0.03He, D+0.07Ar, D+0.1Ne, D+0.05N and D+0.03He+0.07Ar. While varying the plasma composition, other exposure parameters within the experimental series were kept as similar as possible. In the first experimental series, two samples were simultaneously exposed to incident ion fluxes of the same order of magnitude of $10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$, but different by a factor of two, resulting in different sample temperatures T_s . The incident ion fluences were $5 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ to $1 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ for the samples at T_s of 500 and 770 K, respectively. In the second experimental series, samples were exposed to a fluence of $5 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ at T_s of 500 K. The incident ion energy E_i was 70 eV in both series, above the W sputtering threshold for Ar and N, but below it for D and He. The mass loss technique was applied to determine the amount of sputtered material after the exposure.

After exposures, the surface morphology was analysed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The D retention was determined by nuclear reaction analysis (NRA) with a probing depth of 4.2 μm , and by thermal desorption spectrometry (TDS). A high resolution mass spectrometer was used for TDS to separate the contributions of deuterium molecules and helium at mass 4. The total amount of outgassed deuterium was the sum of D atoms in D₂ (mass 4) and HD (mass 3). The contribution of other D containing molecules was less than ~1% and therefore neglected.

Investigations of the surface morphology for the samples exposed at $T_s=500 \text{ K}$ were recently published [15]. TEM observed a damaged near-surface layer in all cases, but of different thicknesses: 18 nm for D+He, 14 nm for pure D, 10 nm for D+N, 7 nm for D+Ne and 5 nm for D+Ar. The thickness of the damaged layer appears to correlate with the sputtering yields for Ar, Ne and N.

Figs. 1 and 2 summarize the deuterium retention in the samples exposed in PSI-2 at 500 K and 770 K, respectively. For all samples, the value of the total retention measured by TDS is higher than the retention in the first 4.2 μm , as determined by NRA. The ratios of the retention measured by TDS and NRA are 1.3-4 and 4-10 for 500 K and 770 K, respectively. This can be related to the diffusion increasing with the temperature and leading to a higher fraction of deuterium stored deeper than the NRA probing depth. Exposures in pure D, D+He and D+Ar plasmas were performed within two experimental series, showing a good reproducibility of the experiments. The values of the retention for the pure D and D+He cases are in agreement with the available database [1]. The amount of retained D for the pure D cases drops from $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ to $0.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}$ when the temperature is increased from 500 K to 770 K.

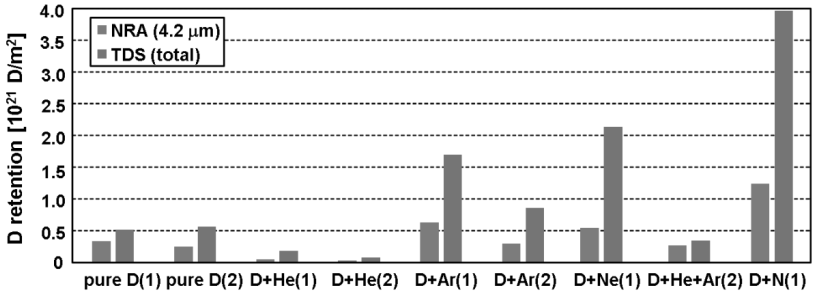


FIG. 1. D retention measured by NRA and TDS for different plasma compositions at $T_s=500$ K.

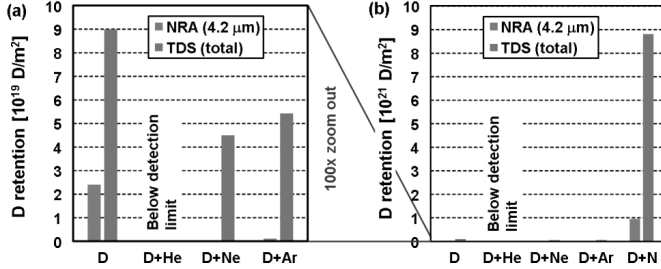


FIG. 2. D retention measured by NRA and TDS for different plasma compositions at $T_s=770$ K.

Thermal desorption spectra of D atoms from mass 4 for the cases of pure D, D+Ar and D+Ne plasmas from the first experimental series, $T_s=500$ K, are shown in Fig. 3. The effects of Ar and Ne appear to be similar, both leading to an increase of the deuterium retention (cf. Fig. 1). However, at $T_s=770$ K (TD spectra are not shown here), the effects of both Ar and Ne invert: the D retention drops (Fig. 2).

The temperature dependent influence of Ar and Ne on the D transport in W was also observed in the permeation experiments [7]. It was attributed to effects of sputtering and impurity precipitation. In fact, at 500 K the Ar impurity enhanced the D permeation, while at temperatures around 770 K both Ar and Ne decreased it (Fig. 4 in [7]).

Thermal desorption spectra for the cases of pure D, D+He, D+Ar and D+He+Ar plasmas for $T_s=500$ K from the second experimental series in PSI-2 are shown in Fig. 4. As shown above, the admixture of Ar at this temperature leads to an increase of the D retention. In the D+He case, the D retention is reduced by about one order of magnitude. For $T_s=770$ K, the retention dropped below the detection limit of $\sim 1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$, indicating a decrease of two orders of magnitude or more compared to the pure D exposure.

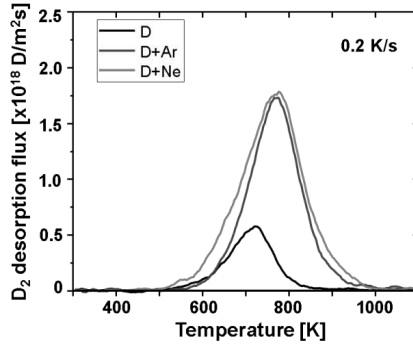


FIG. 3. TDS of W samples exposed to pure D, D+Ar and D+Ne plasmas at $T_s=500$ K.

The results were expected taking into account the available database on the effect of He [1]. However, if in addition to helium also argon is admixed, the D retention returns to a value similar to the exposure to pure D (cf. Fig. 1). The effect of He reducing the D retention appears to be overridden by argon. It can be attributed to the effect of sputtering. The reducing effect of He is based on the formation of a near-surface nano-bubble layer providing a network with open porosity. However, sputtering by argon does not allow the layer to develop. In turn, He prevents Ar from enhancing the D retention as in the case of D+Ar.

Fig. 5 shows the thermal desorption spectra for pure D and D+N exposures at both sample temperatures in PSI-2. For $T_s=500$ K, the D retention measured by TDS increases by a factor of 8 when N is admixed. Even more dramatic is the effect of nitrogen when the temperature is increased to 770 K. Here, while the retention for the pure D case expectedly drops by a factor of 6, in the D+N case it even increases. It results in an increase of the D retention by a factor of ~ 100 , when comparing the exposures to D+N and pure D plasmas at $T_s=770$ K.

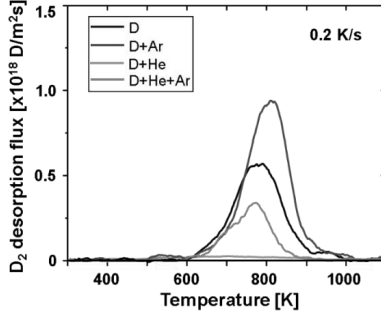


FIG. 4. TDS of W samples exposed to pure D, D+Ar, D+He and D+He+Ar plasmas at $T_s=500$ K.

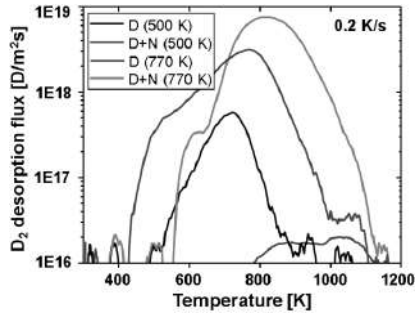


FIG. 5. TDS of W samples exposed to pure D and D+N plasmas at T_s of 500 and 770 K.

In conclusion, the influence of argon, neon, helium and nitrogen impurities on the deuterium retention in tungsten was studied in a systematic manner in the linear plasma device PSI-2. The effect of Ar and Ne was similar at the incident ion energies well above the sputtering threshold. At a surface temperature of 500 K, both impurities increased the D retention, while at 770 K the effect was opposite. The measurements are in agreement with the results of permeation studies [7], where the effects of Ar and Ne were attributed to sputtering and precipitation. When the incident ion energy approaches the sputtering threshold, neon can also reduce the D retention at 500 K. The admixture of helium reduced the D retention by a factor of 10-100 depending on the temperature. However, in the exposure to D+He+Ar plasma, the value of D retention was almost restored.

The observations suggest that the competition of two processes may be the key to understanding the effect of non-reactive impurities on the hydrogen retention in tungsten. On the one hand, the impurities damage the near-surface W layer, possibly making it porous and thus providing an escaping channel for hydrogen. Helium is the most prominent example of the

effect. On the other hand, by sputtering, the impurities can remove the damaged layer and prevent the formation of the additional release channel for hydrogen. The latter was observed, when in addition to helium argon was admixed and prevented the development of the layer with He nano-bubbles. The ambiguous effect of neon, when operating near the sputtering threshold, can also be attributed to the influence of sputtering.

Unlike the non-reactive impurities, nitrogen forms chemical bonds with tungsten. As observed in [9,10], nitrogen significantly reduces the diffusivity of hydrogen in tungsten. However, this diffusion barrier appears not to decrease, but to increase the inward flux of hydrogen. It can be explained by the difference in particle energies of the in- and outflux. The energetic incident particles have a significantly higher probability to penetrate through the nitrogen-rich layer than the particles stored under the layer. Therefore, nitrogen can change the balance towards the influx of hydrogen. The effect can be especially dramatic at elevated temperatures. While in the absence of nitrogen the fuel retention is expected to drop with the increasing material temperature, the desorption barrier caused by nitrogen can prevent the hydrogen release. Therefore, the use of nitrogen as a cooling gas can potentially have severe consequences on the fuel retention and the tritium cycle in a fusion reactor.

1. M.J. Baldwin et al., Nucl. Fusion 51 (2011) 103021.
2. M. Miyamoto et al., J. Nucl. Mater. 415 (2011) S657.
3. M. Reinhart et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 1021.
4. M.J. Baldwin and R.P Doerner, Nucl. Fusion 57 (2017) 076031.
5. M. Yajima et al., Plasma Sci. Technol. 15 (2013) 282.
6. L. Cheng et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 1025.
7. M. Ishida et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 1062.
8. M. Backman et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 046008.
9. L. Gao et al., Nucl. Fusion 56 (2016) 016004.
10. H.T. Lee et al., Phys. Scr. T159 (2014) 014021.
11. O. Ogorodnikova et al., Phys. Scr. T145 (2011) 014034.
12. H.T. Lee et al., J. Nucl. Mater. 463 (2015) 974.
13. Ch. Linsmeier et al., Nucl. Fusion 57 (2017) 092012.
14. A. Kreter et al., Fus. Sci. Technol. 68 (2015) 8.
15. M. Rasinski et al., Nucl. Mater. Energy 12 (2017) 302.

Deuterium trapping in co-deposited layers of ITER-relevant materials

S.A. Krat*, A.S. Prishvitsyn, Ya.A. Vasina, E.A. Fefelova, Yu.M. Gasparyan, A.A. Pisarev

**Plasma Physics department, National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia,
e-mail: sakrat@mephi.ru;*

Hydrogen isotope accumulation in fusion devices is a serious problem. Because deuterium-tritium mixture will be a working gas in future fusion devices, including ITER tokamak, tritium accumulation is an issue from the perspective of radiation safety. In total, only 700 grams of tritium are allowed to be present in ITER vessel at any time, with additional 120 in the cryopumps, and 180 grams allocated to measurement error, to the total of 1000 grams [1].

Besides radiation safety concerns, accumulation of hydrogen in near surface layers of fusion devices is also problematic from the perspective of plasma performance. During the discharge, accumulated hydrogen can desorb from plasma facing components (PFCs), which would result in cold (thermal energies) hydrogen being inserted into plasma, cooling it. This process of hydrogen circulation between the reactor wall and the plasma is called recycling and, ideally, should be negligible.

One of the main channels of hydrogen accumulation in fusion devices is co-deposition of material eroded from PFCs with hydrogen particles. The process of co-deposition is as follows: after being eroded, the particles of PFC material migrate through plasma and get redeposited on a surface in some other area of installation; simultaneously, the same surface is subject to hydrogen bombardment from plasma. The result of these two processes is a continuously growing hydrogen-rich co-deposited layer.

Co-deposited layers are problematic due to a number of reasons. Because the hydrogen accumulates in them as they grow, rather than being implanted into an already formed layer, the co-deposited layers have high hydrogen content throughout their whole depth. Such layers can, in principle, grow arbitrarily thick, increasing with discharge time, and can form in hard to reach places. All this means that co-deposited layers in fusion devices might accumulate arbitrarily high amounts of hydrogen isotopes, including radioactive tritium.

Because of their highly disorganized and full of defects structures, co-deposited layers often contain large amounts of hydrogen per atom of redeposited PFC. For ITER-relevant materials, deuterium content as high as 40 at. % was observed in Be layers forming in shadowed areas of JET tokamak divertor [2], and tungsten layers with deuterium content up to D/W = 5-10 at. % were produced in laboratory devices [3,4].

Carbon co-deposits, with hydrogen content over unity ($H/C > 1$) were observed due to carbon's ability to form long hydrocarbon molecules, which, coupled with high rate of carbon erosion by hydrogen, resulted in carbon being discarded as candidate material for ITER.

Hydrogen isotope content in co-deposited layers is determined by the deposition conditions, such as the temperature of the surface on which co-deposition occurs during co-deposition, the fluxes of both hydrogen and re-deposited material, the energy of hydrogen particles implanting into co-deposited layers, etc. Deposition conditions can vary strongly from fusion device to fusion device and even within one installation. This makes it vital to be able to predict the hydrogen isotope content in the co-deposited layers depending on the deposition conditions, so the areas of fast hydrogen accumulation can be identified, and the rate of tritium accumulation in fusion devices can be calculated.

The approach to predicting hydrogen isotope content in co-deposited layers currently in most widespread use is using variants of G. De Temmerman's empirical scaling [5], shown below for deuterium content in a metal co-deposited layer:

$$\frac{D}{Me} \sim \frac{I_0^\alpha}{I_m^\beta} E_n^\gamma \exp\left(\frac{\delta}{T^\varepsilon}\right) \quad (1)$$

where $E_n [eV]$ – the energy of implanted deuterium particles, I_0 – deuterium flux, $I_m \left[\frac{\text{particles}}{\text{m}^2 \text{s}} \right]$ – flux of deposited tungsten particles, $T [K]$ – substrate temperature, $\alpha \dots \varepsilon$ – empirical scaling parameters. This approach was first developed for beryllium layers in 2008, and has since been improved upon [4], and adapted to predicting deuterium content in tungsten layers [4,6] for a wide range of deposition conditions, including ITER-relevant ones.

A more physics-grounded approach, for which extrapolating beyond experimentally tested deposition parameter ranges can be justified, was desired. Based on particle balance equation, a system of equations was formulated [7]:

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_S}{\partial x} - v \sum_i \frac{\partial C_t^i}{\partial x} - \sum_i \frac{\partial C_t^i}{\partial t} + \Phi \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_t^i}{\partial t} = 4\pi R D \left((n_t^i - C_t^i) C_S - C_t^i n_q^i \right) \quad (3)$$

where C_s – hydrogen concentration in solid solution and C_t^i – hydrogen concentration in an i type traps in the material bulk (dislocations, vacancies, vacancy clusters, etc.), D – hydrogen diffusion rate, v – the rate of the material movement as a whole, $\Phi=I_0/h$ – hydrogen particle flux at an x depth below the layer's surface, I_0 – total hydrogen implantation flux, h – maximum implantation depth, R – effective trap radius, $n_t^i = Z_i n_{me}$ – volumetric concentration of available trapping sites of type i , n_{me} – volumetric concentration of material, $n_q^i = \mu n_{me} e^{\frac{E_{b_i}}{kT}}$ – a coefficient incorporating Arrhenius factor for detrapping from traps, $\mu = \frac{\nu_{TS} \lambda^2}{D_n}$ – the ratio of detrapping attempt frequency ν_{TS} to trapping attempt frequency under the assumption that trapping attempt frequency $\nu_{ST} = \frac{D_0}{\lambda^2}$, where λ – characteristic interatomic distance.

In a steady-state situation, where all variables are time-independent, equations (2) and (3) can be solved analytically as follows:

$$C_z = \sum_i \frac{n_t^i C_s}{n_q^i + C_s} + C_s \quad (4)$$

$$C_s = \begin{cases} \frac{I_0 h}{D b^2} \left(\frac{bx}{h} + e^{-b} - e^{b(\frac{x}{h}-1)} \right) + C_0, & x < h \\ \frac{I_0 h}{D b^2} (b + e^{-b} - 1) + C_0, & x > h \end{cases} \quad (5)$$

where b is a parameter comparing rates of diffusive and convective transfer of hydrogen through the layer calculated as

$$b = \frac{vh}{D} \left(\frac{\sum_i n_t^i}{n_q^{eff}} + 1 \right) \quad (6)$$

where $n_{q_{eff}} = \mu n_{me} e^{\frac{E_{b_{eff}}}{kT}}$ – a coefficient incorporating Arrhenius factor for detrapping from one trap with a binding energy $E_{b_{eff}}$, which is calculated from equation

$$\sum_{i=1}^N \frac{n_t^i}{n_q^i + C_s} = \frac{\sum_{i=1}^N n_t^i}{n_q^{eff} + C_s} \quad (7)$$

The obtained solutions were verified experimentally both for beryllium and tungsten.

In case of tungsten the primary verification was carried out using MD-2 device [8], which is a magnetron deposition and in-vacuo thermal desorption spectroscopy analysis device allowing for production of co-deposited films with a wide variety of deposition parameters, most of all with substrate temperatures varied from room temperature up to 800 K. In addition to tungsten-deuterium co-deposition, additional experiments with molybdenum and aluminum co-depositions were performed. The resulting deuterium content against deposition temperature curve are shown in figure 1 [9].

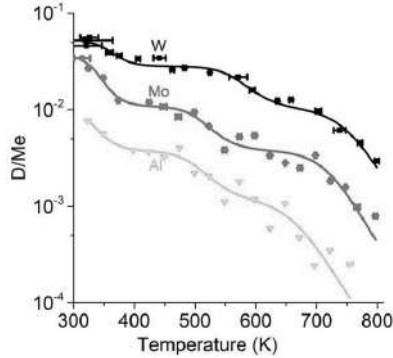


Figure 1. Deuterium content in atomic percent in W, Mo, and Al co-deposited layers against substrate temperature during deposition [9].

The experiments, performed with high temperature resolution, uncovered a characteristic step-like structure of the temperature dependence curve, where each step corresponds to one distinct trap type. This structure was well reproduced by the developed model.

In case of beryllium, the verification was conducted using experimental data from a number of publications, due to the danger of working with beryllium [10]. The developed model's predictions were tested against experimental results on a composite dataset. G. De Temmerman's scaling equation was also tested against the composite dataset and compared to the developed model. The results of comparison are shown in figure 2.

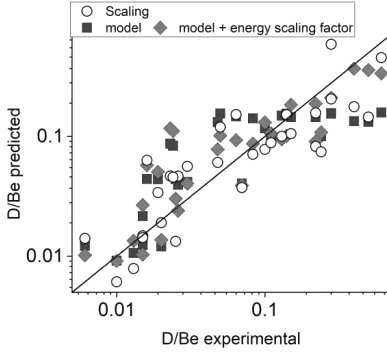


Figure 2. Expected deuterium content in co-deposited beryllium layers in various experimental conditions (vertical axis) against experimentally observed deuterium contents in those experiments (horizontal axis). Empty circles – G. De Temmerman’s empirical scaling, blue squares – predictions of the developed model, red diamonds – developed model with an added energy scaling factor for the total number of available traps [10].

It was observed that the developed model did not correctly predict experimentally observed deuterium contents in experiments where high ($D/Be > 20$ at.%) deuterium content was observed. In many of those experiments, deuterium implantation energy was the variable parameter. Two likely explanations for this deviation are formation of a distinct hydride phase in D-Be co-deposited layer, which is not reproduced in the model, and increase in the total number of available traps in the co-deposited layer with increase of deuterium implantation energy.

In order to overcome this issue, an empirical scaling factor similar to one observed in G. De Temmerman’s scaling equation was introduced for the total number of available traps, given as

$$Z_i = Z_{0i} \left(\frac{E_n}{E_{n0}} \right)^{\varepsilon_i} \quad 8$$

When this factor was added to the solution (4)-(7), the resulting match between model’s predictions and experimental data was no worse than the fully empirical scaling formula.

As such, at the moment the developed diffusion-based model is considered capable of correctly predicting deuterium content in co-deposited layers of ITER-relevant materials (beryllium and tungsten), including in ITER-relevant deposition parameters.

Work is being conducted to develop the model in two distinct ways in order to make it more relevant for ITER. Firstly, accounting for hydride formation in order to more accurately

predict deuterium content in Be, is being attempted by means of changing equation (3) to a more complete trap-solution balance equation. Secondly, competition between several simultaneously implanted hydrogen isotopes is being described, in order to more accurately predict tritium accumulation in layers from a D-T mixed plasma with trace amounts of H in it.

- [1] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, T. Loarer, G. Counsell, R. Neu, et al., Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER, *J. Nucl. Mater.* 390–391 (2009) 1–9.
- [2] S. Krat, M. Mayer, U. von Toussaint, P. Coad, A. Widdowson, Y. Gasparyan, et al., Beryllium film deposition in cavity samples in remote areas of the JET divertor during the 2011–2012 ITER-like wall campaign, *Nucl. Mater. Energy.* 12 (2017) 548–552.
- [3] S. Krat, Y. Gasparyan, Y. Vasina, A. Davletiyarova, A. Pisarev, Tungsten-deuterium co-deposition: Experiment and analytical description, *Vacuum.* 149 (2018) 23–28.
- [4] V.K. Alimov, J. Roth, W.M. Shu, D.A. Komarov, K. Isobe, T. Yamanishi, Deuterium trapping in tungsten deposition layers formed by deuterium plasma sputtering, *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 225–230.
- [5] G. De Temmerman, R.P. Doerner, Revised scaling equation for the prediction of tritium retention in beryllium co-deposited layers, *Nucl. Fusion.* 49 (2009) 042002.
- [6] G. De Temmerman, R.P. Doerner, Deuterium retention and release in tungsten co-deposited layers, *J. Nucl. Mater.* 389 (2009) 479–483.
- [7] S.A. Krat, A.S. Prishvitsyn, Y.A. Vasina, Y.M. Gasparyan, A.A. Pisarev, Model for hydrogen accumulation in co-deposited layers, *Nucl. Mater. Energy.* 24 (2020) 100763.
- [8] S.A. Krat, A.S. Popkov, Y.M. Gasparyan, Y.A. Vasina, A.S. Prishvitsyn, A.A. Pisarev, A setup for study of co-deposited films, *J. Instrum.* 15 (2020) P01011–P01011.
- [9] Y. Gasparyan, S. Krat, A. Davletiyarova, Y. Vasina, A. Pisarev, Temperature dependence of hydrogen co-deposition with metals, *Fusion Eng. Des.* 146 (2019)
- [10] S. Krat, Y. Gasparyan, Y. Vasina, A. Prishvitsyn, G.D. Temmerman, A. Pisarev, Analytical approach for description of deuterium content in deuterium-beryllium co-deposited layers, *Nucl. Mater. Energy.* 26 (2021) 100949.

Dust in tokamak and related safety open issues.

C. Grisolia^{a,b}

^aCEA, IRFM, F-13108 Saint Paul lez Durance, France

^bNational Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, 115409 Russian Federation

corresponding author: christian.grisolia@cea.fr

During fusion machine operation and due to plasma wall interaction, particles/dust will be created (size ranging from nanometer to tens of micron). Different morphologies of dust are expected to be produced from spherical particles induced by melting of metal after high heat flux interactions (unipolar arcs, ELMs,...) to fractal ones created by accretion. The later point is confirmed by dust collection in a full tungsten (W) environment machine, the WEST tokamak. Indeed, among the collected particles, spherical and complex shape submicron-sized ones are found. Their high specific surface area can be associated with high physico-chemical reactivity.

The first part of this presentation will be devoted to describe the processes of powder creation in fusion machines. It will also be recalled how the production of powders is currently estimated according to the processes involved. A critical analysis of the results predicted for the future fusion machines (ITER and DEMO) will be made, focusing in particular on the creation processes that may have been neglected due to the different plasma operation of the current machines.

The consequences of the presence of these tritiated and activated dust in the tokamak on the safety of the machine will be then detailed.

In the rest of this presentation we will focus on the study of relevant W tritiated particles.

Experimental results of tritium loading/desorption carried out on W particles having a wide range of surface topology will be recalled.

These experimental results are reproduced by using a kinetic surface model suggesting that the bulk contribution is very low for such particles. With this approach, the desorption kinetic is explained by the change of the desorption energy with the coverage of the surface by hydrogen which is highlighted by atomistic simulations: on bare surface, the desorption energy is 1.4 eV while for saturated surface, it drops below 0.8 eV.

This approach has numerous experimental consequences that will be described in detail in the presentation.

It will be shown, especially, that W dust placed on the bottom floor of a fusion machine and exposed to tritium gas will be loaded with tritium even at very low in vessel tritium pressure. Surface saturation can be reached rapidly at 1 Pa and 373 K. How the trapping on W massive material can be modified by the presence of fuzzy structure will be also addressed.

However, this saturation can be mitigated by isotopic exchange. Tritiated dust exposed to D₂ or H₂ at 300-373 K will lose their total quantity of tritium as soon as the H₂ or D₂ are the main isotopes in the vacuum vessel.

Some consequences of these observations will be discussed in terms of safety for the machine. Especially, we will investigate if this capacity to release tritium modifies the approaches that must be followed in the analysis of a LOVA (Loss Of vacuum Accident). Consequences expected on the measurement of tritium carried by dust and the evaluation of the tritium source term will be also reviewed.

STUDYING PLASMA-WALL-INTERACTION PROCESSES IN THE LABORATORY USING A SENSITIVE QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE

C.Cupak*, R.Stadlmayr*, H.Biber*, P.S.Szabo*, R.Cservený*, M.Fellinger* and F.Aumayr*

**Institute of Applied Physics, TU Wien, Fusion@ÖAW, Wiedner Hauptstraße 8-10,
1040 Vienna, Austria*

E-mail: cupak@iap.tuwien.ac.at

In nuclear fusion research, ion-solid interaction processes between plasma ions and relevant first wall materials like W are under continuous investigation. During operation of a magnetically confined nuclear fusion device, erosion of the reactor's first wall is occurring due to the continuous bombardment by energetic ions, called sputtering. This process is disadvantageous since sputtered wall atoms penetrate the fusion plasma, increase radiative losses and thus reduce the plasma temperature. Furthermore, retention of radioactive tritium due to ion implantation in the first wall has critical safety issues [1]. Since W has a comparably low sputtering yield and low hydrogen solubility, it is a promising candidate for application in fusion devices [2]. However, precise determination of material properties by laboratory experiments is crucial for the development of future nuclear fusion reactors.

In plasma-wall interaction research facilities, linear plasma devices are often used to mimic ion bombardment on materials inside an operating nuclear fusion device [3]. These experiments allow reaching similar ion fluxes and fluences like expected for the fusion reactor ITER [4]. However, the intense conditions can also form limitations for very filigree measurements, which may demand better control of experimental parameters and dynamic processes.

At TU Wien, we therefore established an experimental setup for investigation of first wall relevant material properties with special focus on parameter control. A simplified scheme of the setup is provided in figure 1. The key feature is the implementation of a highly sensitive Quartz Crystal Microbalance (QCM) technique in combination with an electron ionisation ion source in an UHV chamber, which allows measuring very small mass changes of a sample under ion bombardment *in-situ*. For this approach, the samples need to consist of quartz crystals coated with a thin layer (several 100nm) of the desired material of interest. During the experiments, a dedicated electronic circuit allows to record the resonance frequency of this quartz crystal during ion bombardment, which is directly connected to the mass change [5, 6]. For the special case of W, detection of erosion rates as small as 10^{-4} monolayers per second

are possible, which is especially useful for precise investigation of materials with relatively small sputter yields [7]. A Faraday cup allows to measure ion beam fluxes, which are necessary for sputter yield determination. Our ion source (SPECS IQE 12/38) enables a precise, liberate choice of ion energy, and is furthermore equipped with a Wien-filter module that allows both to choose a certain ion species while excluding transmission of energetic neutral particles. In addition, the flux of ions can be varied in order to mitigate dynamic modification of irradiated samples if desired. A recent experimental upgrade furthermore allows us to control the Wien-filter remotely via PC. In combination with the opportunity to supply selected working gas mixtures to the ion source, more complex irradiation procedures are possible, i.e., using a fast variation of ion species. By exploiting two sequential differential pumping stages, which are realised at the Wien-filter and at the deflection plate module, influences of the working gas on the background pressure are kept to a minimum. Usual pressures during operation are in the E-9 mbar range for Ar^{1+} irradiation. Further systematic manipulation of the background pressure can be performed using an additional fine tunable leak valve connected to a laboratory bottle with desired gas mixture, which allows adsorbate dependent sputter yield measurements.

The implementation of the so-called 3rd mode QCM technique [7] stipulates another key upgrade of the experimental setup. For this method, both the casual ground resonance and the third overtone frequency of the quartz crystal are recorded, which allows to determine a beat frequency that is only dependent on temperature variations and not on mass changes [7]. Using this quantity in our measurements, a convenient method for measuring actual quartz crystal temperatures without need of a thermocouple is available. Moreover, this technique also allows to compensate any temperature related effects on the recorded signal. An application of this method is important for determination of small sputtering yields like i.e., for D ions on W targets, where laboratory temperature variations can significantly contribute to the recorded frequency signal. Furthermore, this compensation technique allows to operate the QCM also at elevated temperatures using an ohmic heating system and to investigate outgassing processes of retained ions. For the latter purpose, a quadrupole mass spectrometer (Pfeiffer Vacuum PrismaPlus) enables to perform Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) measurements, while the total mass loss during the temperature increase can be recorded using the 3rd mode QCM technique [7].

Since an application of the QCM requires special samples consisting of quartz crystals with a thin coating of the desired material, experiments in the past were limited to rather idealistic surfaces with smooth textures only. In order to liberate this constraint, a so-called

Catcher - QCM (C-QCM) apparatus was implemented to the experimental setup. Based on the work of Berger et al. [8] and by usage of a manipulator with four degrees of freedom, our C-QCM can be freely positioned with respect to the irradiated sample. The C-QCM is used to investigate the angular distribution of sputtered atoms from the target, which leads to a net mass increase on the catcher crystal. Therefore, any kind of target samples, i.e., plain bulk sheets of W metal, advanced coatings with special surface structure but also full pieces of plasma facing components from prior studies in real nuclear fusion devices can be investigated in our setup.

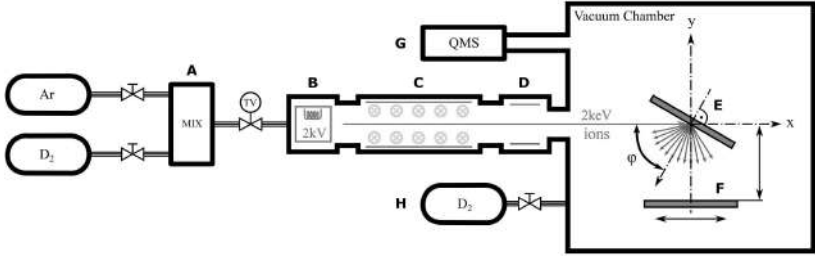


Figure 1: Simplified scheme of the QCM Setup at TU Wien. A - Reservoir for working gas mixture; B - Electron impact ion source (SPECS IQE 12/38) supported by a thermovalve (TV); C - Wien-filter with remote control for ion selection; D - Deflection plates for beam scanning; E - Target QCM irradiated under ion incidence angle φ ; F - Catcher QCM; G - Quadrupole mass spectrometer; H - Fine-tunable leak valve.

An exemplary demonstration of the strengths and capabilities of our QCM setup is presented in figure 2. Here, two individual C-QCM measurements were performed using both a comparably smooth W film with 29 nm RMS roughness for comparison and a bulk sample with complex W fuzz morphology under Ar^{1+} irradiation and an angle of incidence of 60° (respective target surface normal). W fuzz, which is a fibrous network on the nm-scale, develops under special irradiation conditions within a certain surface temperature regime and He plasma exposure [9]. Recent studies revealed that virgin W fuzz structures show severe reduction in effective sputtering yields by a factor of 17 in comparison to flat W surfaces due to enhanced local redeposition in this fibrous network [10]. With continuing erosion of the W-fuzz sample (i.e., by applying a certain Ar^{1+} fluence), the measured yield increases again but does not reach that of a smooth sample [10]. SEM measurements of the fuzz samples after irradiation show the formation of a scaly structure facing in the direction of the incident ion beam [10]. In figure. 2, results for such a W fuzz sample are shown after application of a total Ar^{1+} fluence of $2.3 \times 10^{20} \text{ Ar/m}^2$ (corresponding to approx. 7 nm erosion) and compared to the

measured trend for a smoother W film. Sputtering of the pre-irradiated fuzz is about 50 to 60% lower over the whole investigated angular range than for the smooth W target. This indicates that a considerable reduction in sputtering yield remains after alteration of the initial fuzz structure. These results are in good agreement with previous measurements [10].

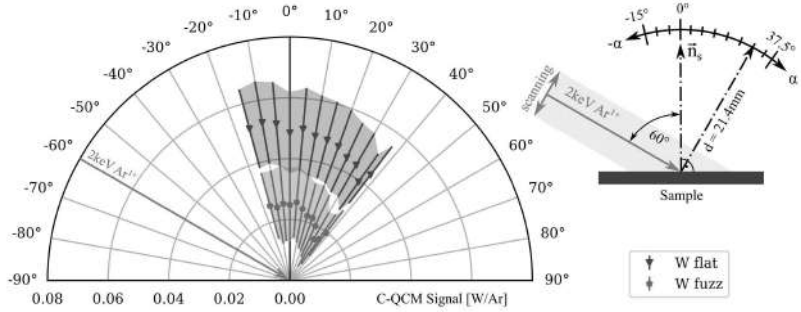


Figure 1: Polar plot of the Catcher-QCM signal, measured along a circular path around the target. Experiments were performed with 2keV Ar^{1+} ions under 60° ion incidence for both a smooth W film (blue) and for a pre-irradiated W fuzz sample (green). The positive signal values correspond to a net mass increase on the Catcher-QCM due to deposition of sputtered atoms from the target. The shaded areas illustrate experimental standard deviations. The sketch in the top right corner highlights the geometrical conditions of the experiment. The lower signal for the pre-irradiated W fuzz sample indicates a reduction of the sputter yield by a factor of 2. Pre-irradiation of the W-fuzz target with Ar^{1+} ions can modify the original fuzz structure into a scaly structure (see [10]).

Acknowledgments

This work has been carried out within the framework of the EUROfusion Consortium and has received funding from the Euratom research and training programme 2014–2018 and 2019–2020 under grant agreement No 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. Financial support by KKKÖ is acknowledged.

References

- [1] S. Brezinsek, J. Coenen, T. Schwarz-Selinger *et al.* Nuclear Fusion. 57 (2017) 116041
- [2] R. Neu, A. Kallenbach, M. Balden *et al.* J. Nucl. Mater. 438 (2013) 34 – 41
- [3] A. Kreter, C. Brandt, A. Huber, S. Kraus, S. Möller, M. Reinhart, B. Schweer, G. Sergienko and B. Unterberg. Fusion Science and Technology. 68 (2015) 8-14

- [4] H.J.N. van Eck, T. Abrams, M.A. van den Berg, et al. Fusion Engineering and Design. 89 (2014) 2150-2154
- [5] G. Sauerbrey. Zeitschrift für Physik. 155 (1959) 206.
- [6] G. Hayderer, M. Schmid, P. Varga, H. P. Winter and F. Aumayr. Review of Scientific Instruments. 70 (1999) 3696.
- [7] R. Stadlmayr, P.S. Szabo, H. Biber, H.R. Koslowski, E. Kadletz, C. Cupak, R.A. Wilhelm, M. Schmid, C. Linsmeier and F. Aumayr. Review of Scientific Instruments. 91 (2020) 125104.
- [8] B. M. Berger, P. S. Szabo, R. Stadlmayr, F. Aumayr. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 406 (2017) 533–537.
- [9] S. Kajita, N. Yoshida, N. Ohno. Nuclear Materials and Energy. 25 (2020) 100828.
- [10] R. Stadlmayr, P. S. Szabo, D. Mayer, C. Cupak, T. Dittmar, L. Bischoff, S. Möller, M. Rasinski, R. A. Wilhelm, W. Möller, F. Aumayr. Journal of Nuclear Materials. 532 (2020) 152019.

MODERN ETCHING TECHNOLOGIES IN NANOELECTRONICS

Georgy K. Vinogradov

*JSC "NPP ESTO" Russia 124460 Moscow, Zelenograd,
Georgievsky Ave 5/1, Russia, e-mail: vinogradov@nppesto.ru*

Plasma etching is a key process of so-called dry technologies in modern semiconductor electronics (aka nanoelectronics). Even though low-temperature laboratory plasma was generated firstly over about a hundred fifty years ago, we are still working with those well-known types of gas discharges referred to as: capacitively coupled plasma (CCP) and inductively coupled plasma (ICP). Microwave (MW) discharges occupy their small niche in this huge industry and are preferentially used for only downstream free-radical processing.

Positive ions play a key role in mechanistic momentum and energy transfer between plasma and surface. They generate a lot of physical and chemical consequences affecting material and energy exchange between the plasma and surface. Depending on the mass and kinetic energy, the ions control mainly physical processes leading to the destruction of chemical bonds. It leads to material transformations and initiates a great variety of chemical reactions. In this sense ions control a majority of semiconductor manufacturing plasma processes.

From another hand, it is also known that the highest chemical selectivity of the target processes can never be achieved at high ion energies when the destruction of chemical bonds, sputtering and ion implantation prevails. It means that ion density, ion energy control and especially ion energy distribution function are the key characteristics of manufacturing plasma technologies. Those characteristics are determined by the gas discharge type with numerous parameters and process chamber configurations. Hence, any progress in this area is finally determined by the particular features of the discharge or plasma generators (sources).

Looking back at the history of CCP and ICP industrial gas discharges it is rather difficult to find out a fundamental reason of their preferable use in various applications in the past. Both had been utilized for the batch processing of small semiconductor wafers in 1950-1970 years in large quartz cylinders with a discharge excitation in volume by surrounding coil inductors or large external RF electrodes. It was practically no difference between the two visible discharge plasma types. The plasma was long time used as a media similar to a gas or liquid chemically active media like acids and bases diffusing between the wafers loaded in the batch.

When the nature of anisotropic etching as that determined by the anisotropic ion flux through the plasma-surface sheath was understood, clear merits of CCP discharges were associated with this feature forever. The first industrial differentiation was introduced with a classic planar capacitive design known as “Reinberg reactor” [1] used initially for PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Semiconductor wafers were placed on the bottom electrode around the pumping orifice in its center. An opposite gas in/out structure was then also widely used until the introduction of a single wafer manufacturing with silicon wafer of about 100 mm (four inches) diameter. The single-wafer design determined the roadmap of further CCP development as equipotential electrodes and relatively narrow flat discharge gap for anisotropic etching utilizing an RF sheath between the bulk plasma and wafer surface as a kind of wide “ion projector” with ion energies typically up to several hundreds of electronevolts.

The next step up has happened with the introduction of two RF generators of high and low frequencies in order to split the plasma density generation and the RF sheath control. Such CCP planar reactors became the mainstream in microelectronics plasma technologies for many years ahead till nowadays. A challenge for the best High Aspect Ratio Contact (HARC) etching was started and did not finish yet even with a modern “more than Moor” trend. Today all advanced CCP processing chambers have at least three or even four RF generators of different frequencies in order to control separately not only ion density and energy but also Ion Energy Distribution Function (IEDF) and their radial flux distribution across the wafer using the transmission line and skin effects.

Meanwhile ICP reactors were still behind and did not approach high technologies of anisotropic etching. Their main development was in so called downstream chambers applied to photoresist strip and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). ICP is known to be easily operating in a very wide pressure and power density ranges but having a substantially radially non-uniform axisymmetric structure being generated by a vortex electric field.

A breakthrough in the use of ICP sources for anisotropic etching has happened with an introduction of so-called Decoupled Plasma Source (DPS, Applied Materials - AMAT, USA [2]). This plasma source represented a bell-shaped plasma volume excited by an inductive coil (antenna) while the processed wafer was as usually on the capacitively coupled pedestal. Plasma uniformity at the wafer surface was achieved due to an averaging of the ICP generated as a donut-shape ring. This plasma density distribution needs long enough diffusion path to the wafer from the coil to become enough uniform. That is why all ICP discharges have

enough bulky large chambers. The wafer RF bias and according ion accelerating sheath was generated as usually.

Since the introduction of the DPS, the industrial etch applications had been split for two groups of CCP and ICP technologies as follow: CCP – high-end silicon oxide etching of high aspect ratio contacts (HARC), self-aligned contact etc., and ICP – for metal, silicon, poly-Si, polymer etc.. It is thus a current status quo between two technologies. CCP planar reactor – small volume (fast chemical kinetics), relatively higher gas pressure; and ICP – larger volume and higher pressure range (especially low-pressure limit).

The next great challenge from the ICP side happened when Ogle [3] introduced so-called Transformer Coupled Plasma (TCP) source with a flat or pancake excitation inductive coil. A new way of development projects appeared as very attractive: ICP discharges showed up as flat shape similar to CCP planar reactors being capable not only to substitute them but also substantially outperform. A lot of plasma laboratories Worldwide started experimenting in this new research field. However, TCP could not reach those heights as it was believed in for a very basic reason mentioned above: radial nonuniformity of the donut-shape plasma.

A ring-shape current picks up the whole inductive field from the coil and therefore it is no adsorption of the RF power in the middle of the antenna. The external plasma ring is shielding the central zone. The axial plasma density is achieved by the diffusion from the exterior plasma ring. Hence, the discharge gap cannot be compressed to the same low level (15-40 mm) as a CCP planar gap. Indeed, the plasma density distribution becomes substantially radially nonuniform because of the suppressed plasma diffusion.

Another basic problem of ICP- including TCP-type discharges is non-ideality of antenna inductors: they generate not only magnetic fields but also very high potential electric currents flowing from the inductor to the wafer thus generating an RF sheath at both the discharge vessel and wafer surfaces. This capacitive current brings about substantial erosion of the dielectric plate separating the TCP antenna from plasma. In some sense, a high-power ICP discharge with an air inductor (no-core) is a hybrid type discharge generating both inductive circular (vortex) plasma and potential (capacitive) electric sheath. This problem was long time not understood until the general method of phase push-pull balancing was discovered invented [4,5].

Overall, TCP sources operate in their main niche of middle to high plasma density and low-pressure range while CCP planar reactors operate like very high ion energy projectors for dielectric etching. It is indeed difficult to imagine but modern 300 mm dielectric etchers deliver to their narrow-gap planar reactors up to about 30 kW of RF power.

The next realized ICP technology was so-called “GroovyICP” [6]. It was the only successful attempt to design a narrow-gap planar type ICP reactor overcoming the drawbacks of known ICP and CCP technologies. The idea was to combine in one plane several independent embedded one into another ring-shape inductive discharges like “matryoshka” and thus generate a narrow-gap uniform inductive plasma over the whole wafer surface with local control of the plasma density.

Therefore, precise local control of both chemistry and ion density, which was a goal of the basic trend in manufacturing plasma technologies, was achieved. As a result, a universal type of narrow-gap plasma reactor was successfully applied for several manufacturing technologies demanding substantially different internal discharge parameters in terms of ion and radical density, ion energy, gas pressure and ion directionality, etch selectivity etc..

Initial target of the new technology was set up for HARC as the most difficult and demanding case with a high-energy (~10 keV peak-to-peak) ion sheath. Surprisingly, it was also discovered that the same tool is applicable for extremely low etch rate processes yet operating in a stable low-power inductive mode. A precise, uniform and highly reproducible angstrom-level controllability of oxide and nitride etch (~50 Å/min) using GroovyICP for spacer etch. A very low ion energy but very high plasma density regimes are also available in the same reactor thus embracing practically all fields of plasma manufacturing conditions. A chemical situation in the chamber is controlled by selected materials of the plasma sources which range from quartz and various ceramics to monocrystalline silicon (for SiO₂, ONON and low-k HARC).

Plasma probe diagnostics show a simple discharge structure with indeed additive plasma (ion) density within the whole discharge gap from the independent antennas, which are pumping RF energy locally.

1. A.R. Reinberg, “Radial flow reactor”, US Pat. 3757733.
2. Y. Ye et al., *Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 96-12 (1996) 222.
3. J.Ogle, “Method and apparatus for producing magnetically-coupled planar plasma” US Pat. 4948458.
4. G.Vinogradov and S.Yoneyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 35 (1996) L1130.
5. G.Vinogradov, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 400.
6. G.Vinogradov, M.Takeda, *Solid State Technology*, April 2005 Online, www.solid-state.com.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ 3D ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

FABRICATION OF A MICROSTRUCTURED SILICON SUBSTRATE FOR 3D ALL- SOLID-STATE LITHIUM-ION BATTERIES

С.В. Курбатов¹, А.С. Рудый¹, О.В. Морозов²
S.V. Kurbatov¹, A.S. Rudy¹, O.V. Morozov²

¹*Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова, ул. Советская, д.14,
г. Ярославль, Россия, e-mail: kurbatov-93@bk.ru;*

²*ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, ул. Университетская д. 2, г. Ярославль, Россия*

The processes of manufacturing a microstructured silicon substrate for 3D SSLIBs is described. The substrate with an array of truncated microcones array was fabricated using a modified Bosch-process. Then, smoothing bosch scallops on the sidewalls of the microcones was performed using plasma etching of Si in SF₆ and a wet chemical etching of silicone oxide layer. The resultant tapered structures make deposition of a thin-film functional layers more conformal and layers itself more uniform.

Основным недостатком твердотельных тонкопленочных литий ионных аккумуляторов (ТТЛИА) является низкая удельная емкость (~100 мАч/г) [1]. Использование микроструктурированной подложки для изготовления 3D ТТЛИА позволяет увеличить удельную емкость и мощность аккумулятора по сравнению с аналогичной электрохимической системой в планарном исполнении [2-3]. Это увеличение будет прямо пропорционально увеличению площади поверхности подложки за счет формирования микроструктур. Однако, форма микроструктур ограничивается технологией нанесения аккумуляторных слоев. Так при использовании ВЧ магнетронного распыления наблюдается сильная неоднородность слоев по толщине на боковых стенках и горизонтальных поверхностях высоко аспектных структур [4-5]. Решением данной проблемы может быть использование конических микроструктур. В данной работе представлена технология изготовления подложки в виде массива усеченных микроконусов, сформированных на поверхности кремния методом плазмохимического травления.

Технологический маршрут изготовления подложки схематически представлен на рисунке 1. Фоторезистивная маска со сферическим профилем была изготовлена в два этапа. На первом этапе, с помощью фотолитографии на поверхности кремниевой пластины был сформирован рисунок в виде массива кругов диаметром 10 мкм и периодом 15 мкм. Далее пластина помещалась в сушильный шкаф и выдерживалась там

при температуре 145 °С в течении 25 минут для оплавления фоторезиста. Режим оплавления был подобран экспериментально для фоторезиста Microposit S1813. В этих условиях фоторезист переходит в вязкое состояние и приобретает сферическую форму за счет сил поверхностного натяжения [6]. Изображения маски до и после оплавления представлены на рис.2, а, б.

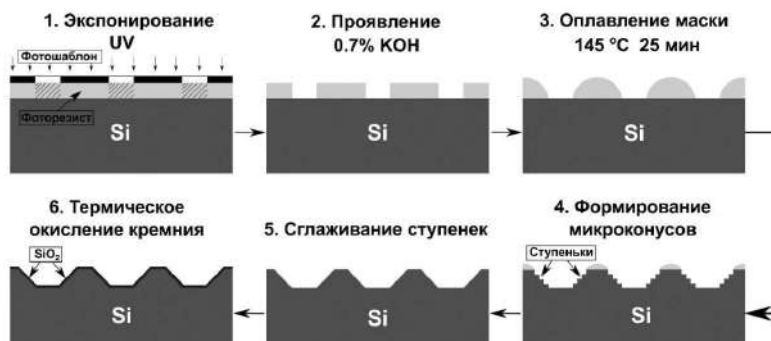


Рис. 1. Технологический маршрут изготовления микроструктурированной подложки для 3D ТТЛИА.

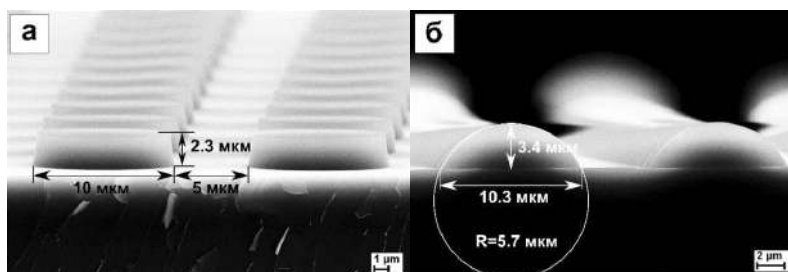


Рис.2. РЭМ-изображения фоторезистивной маски: а) исходная маска б) после оплавления при температуре 145 °С в течении 25 минут.

Плазмохимическое травление кремния через оплавленную маску выполнялось на установке Plasmalab System100 (Oxford Instruments) с индуктивным источником (ICP 380). Для формирования конических микроструктур использовался модернизированный Bosch-процесс травления кремния [7]. В данном методе угол наклона между основанием и образующей конуса задается величиной бокового сдвига маски и глубиной травления кремния за один цикл. Изображение изготовленной структуры со средним углом наклона $\sim 48^\circ$ представлено на рисунке 3, а. Поверхность боковых стенок в виде ступенек

(scallops) образуется вследствие циклического характера процесса травления. В данном случае ступеньки нежелательны, так как они приводят к разрыву функциональных слоев аккумулятора.

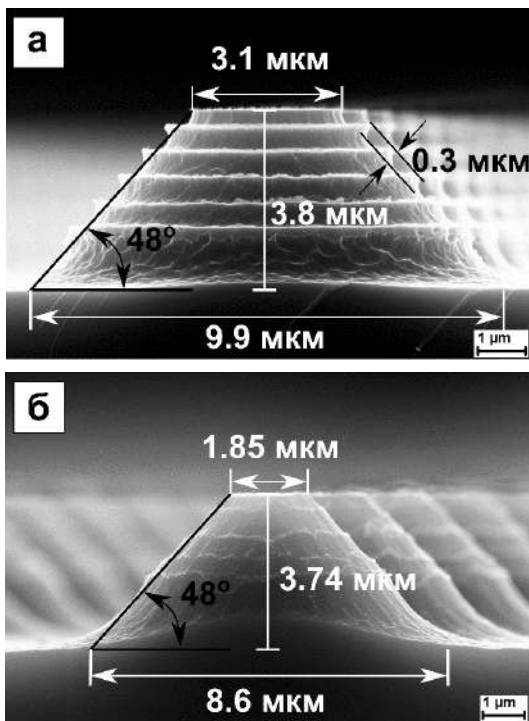


Рис.3. РЭМ-изображения конических микроструктур: а) микроконус полученный за 6 циклов модернизированного Bosch-процесса б) микроконус после сглаживания в плазме SF_6 в течении 30 с без смещения.

Сглаживание ступенек выполнялось за счет изотропного травления кремния в плазме SF_6 без дополнительного смещения. На рисунке 3, б показан результат сглаживания ступенек за 30 с травления. Из рисунка видно, что размер микроконусов уменьшился, но угол наклона боковых стенок в целом сохраняется. Финишное сглаживание достигалось за счет термического окисления кремния и последующего селективного травления слоя окисла в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ 5:1.

После сглаживания подложка была повторно окислена до толщины ~ 1.0 мкм. Диэлектрический слой, наносимый на подложку, служит в качестве электрического изолятора и барьерного слоя, который препятствует диффузии лития в материал

подложки. Далее на подложку с помощью ВЧ магнетронного распыления были нанесены функциональные слои Si-O-Al (анод)/LiPON (твердый электролит)/LiCoO₂ (катод) с металлическими пленками Ti, выполнявшими роль токоотводов (см. рис.4).

Таким образом, структурированная поверхность кремния позволила получить сплошные малодефектные функциональные слои. Однако на СЭМ изображениях наблюдаются различия в толщине пленок (в среднем на 20%) в долинах и на боковых стенках конусов. Кроме того, пленки имеют механические напряжения на перегибах у верхнего и нижнего оснований конусов (отмечены цифрами 1 и 2 на рис.4). При циклировании аккумулятора в этих местах могут образовываться трещины изолирующие функциональные слои на поверхности микроконусов.

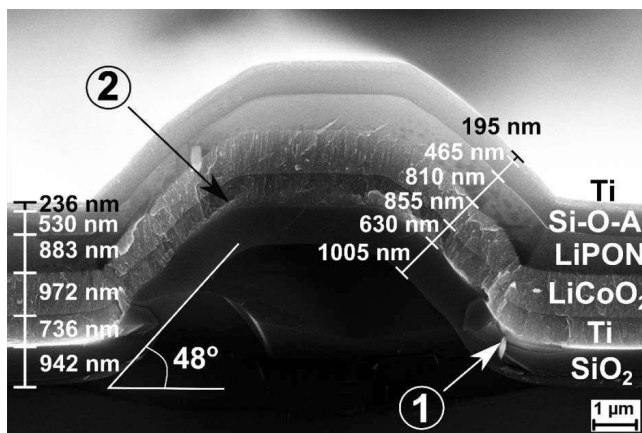


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного сечения 3Д ТТЛИА с микроструктурированной подложкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯргУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006 на оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур».

1. C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D.P. Wilkinson, J. Zhang, Nano Energy 33 (2017) 363
2. J.W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H.S. White, Chem. Rev. 104 (2004) 4463.
3. C. Yue, J. Li, L. Lin, Front. Mech. Eng.12 (2017) 459.
4. Handbook of Thin Film Deposition - 3rd Edition, Elsevier, 2012.
5. E.M. Jonh, Physical Vapor Deposition of Thin Films, Wiley, 2000.
6. F.T. O'Neill, J.T. Sheridan, Optic, 113 (2002) 391.
7. А.С. Рудый, О.В. Морозов, С.В. Курбатов, Поверхность, 5 (2021) 56

COMPARISON OF DEUTERIUM RETENTION IN TUNGSTEN AND WCrY ALLOY IN THE PRESENCE OF HELIUM

Z. Harutyunyan¹, Yu. Gasparyan¹, A. Pisarev¹, A. Litnovsky^{1,2}, F. Klein², Ch. Linsmeier²

¹*Department of Plasma Physics, Institute of Laser and Plasma Technologies National
Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe sh., 31, 115409 Moscow, Russian
Federation*

e-mail: Harutyunyan@plasma.mephi.ru

²*Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, 52425 Jülich,
Germany*

During operation of the future fusion power plant, the plasma-facing components (PFC) will be exposed to intense fluxes of particles of deuterium, tritium, helium, as well as neutrons arising in the process of the D–T fusion reaction. In this regard, one of the important challenges is to minimize the accumulation of radioactive tritium in the PFC [1, 2], as well as to study the effect on the accumulation of helium impurities in the plasma.

Tungsten is one of most promising material for PFC due to its many advantages such as high melting point, low sputtering rate, and high thermal conductivity. On the other hand, various W alloys and composites are under development to improve its resistivity to high thermal loads and radiation damage [3]. In particular, W-Cr-Y Self-Passivating Metal Alloys with Reduced Thermooxidation (SMART) are proposed to reduce risks in the event of severe accidents [4].

In this work, we investigated deuterium and helium retention in pure W and W-Cr-Y SMART alloy (produced in Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany) under sequential irradiation with corresponding ions. The energy of He ions was 3 keV and the energy of D₃⁺ ions was 2 keV (0.67 keV/D, which is below the threshold for the formation of Frenkel pairs) in all experiments. Experiments were carried out in the ultrahigh vacuum dual-beam installation MEDION, which allows for irradiation of samples placed in the chamber with a mass-separated deuterium and a helium ion beams. The presence of a differential pumping system allows for an analysis of helium and deuterium trapping by thermal desorption spectroscopy (TDS) directly in the irradiation chamber without contact with the atmosphere. In the experimental series, 6×6 mm² samples were used, cut from polycrystalline tungsten foil with a thickness of 50 microns and a purity of 99.95% (produced by Plansee, Austria). All tungsten samples were pre-annealed at a temperature 2000 K for 30 minutes, and then loaded to the installation for irradiation, where they were additionally heated at 1500 K after the contact with air. Samples of W-Cr-Y alloy were manufactured using mechanical alloying

followed by Field-Assisted Sintering Technology (FAST), cut to the size of 10×10×1 mm, and then polished. Due to limitations in operation temperature of W-Cr-Y samples, these samples were annealed at 1200 K for 5 minutes after the contact with air.

The first series of experiments was done with a pure W sample. One sample was irradiated several times by the same fluence of D ions (10^{21} D/m²), but with a different fluence of He ion pre-irradiation in the range of 1×10^{19} - 7×10^{22} He/m². TDS up to 1000 K was performed 45 minutes after each D irradiation with the heating rate of 2 K/s. This temperature was sufficient for the complete release of deuterium from a pure W sample. He fluence was gradually increased from 1×10^{19} to 7×10^{22} He/m². Such irradiation conditions correspond to active surface modification and saturation of the tungsten surface layer with helium [5].

The second series of experiments was carried out with the sample of W-Cr-Y alloy. In this case, the fluence range of preliminary irradiation at room temperature with He ions was 1×10^{19} - 1×10^{22} He/m². The TDS analysis was performed up to a temperature of 1200 K, since the temperature of 1000 K was not enough for the complete release of deuterium from the sample.

The D and He release from the sample was recorded using two quadrupole mass spectrometers (QMS). To resolve D₂ and He gases, we used a Hiden Hal 51 QMS, which allows measurements with varying the energy of ionizing electrons. For helium and deuterium, the threshold ionization energy is 24.5 eV and 15.4 eV, respectively. In this work, measurements were carried out with an electron energy of 19 eV (Hiden-19 eV), which is lower than the helium ionization threshold and allows one to measure only the deuterium signal, and with an energy of 31 eV (Hiden-31 eV), at which the sum of the signals of helium and deuterium is measured. To measure signals of other masses, which include H₂, H₂O, and deuterium-containing masses (HD, HDO, D₂O), we used a Pfeiffer Vacuum QME 100 QMS with the fixed electron energy 63 eV. After each separate TDS measurement, the sensitivity of both QMS was controlled using a helium leak.

Figure 1 shows the total D retention for both materials depending on the He pre-irradiation fluence. The D retention is higher in the W-Cr-Y alloy for the entire fluence range. At the same time it should be noted, that the W-Cr-Y sample was annealed at much lower temperature. All general trends however, are very similar for both materials. At low fluence, the increase of the He fluence was accompanied with the increase in the total D retention (figure 1).

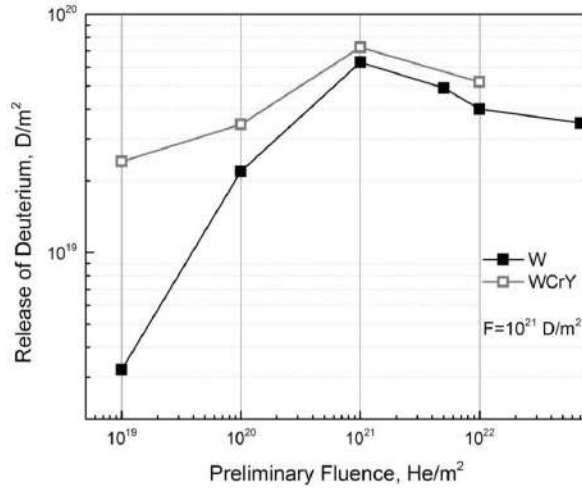


Figure 1. The total D retention as a function of the fluence of He pre-implantation.

After the fluence of 10^{21} He/m², one can see an opposite trend. The efficiency of deuterium trapping drops down sharply. Our previous experiments [5] demonstrated that the surface layer is saturated with helium at this fluence.

Thus, the D retention in W-Cr-Y is not much different from that of pure W that is a good news for potential use of this material in fusion devices.

1. J. Roth, et al., J. Nucl. Mater. 390 (2009) 1–9.
2. R.A. Pitts, et al., Nucl. Mater. En. 20 (2019) 100696.
3. Ch. Linsmeier, et al, Nucl. Fusion 57 (2017) 092007.
4. A. Litnovsky, et. al., Plasma Phys. Control. Fusion 59 (2017) 064003.
5. Z.R. Harutyunyan, et.al, J. Nucl. Mater. 548 (2021) 152848.

СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ТИТАНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ MULTICOMPONENT SURFACE LAYER SYNTHESIS IN TITANIUM UNDER THE IMPACT OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

Н.Н. Черенда¹, В.В. Углов¹, И.С. Роговая¹, В.И. Шиманский¹, В.М. Асташинский²,
А.М. Кузьмицкий², Ю.Ф. Иванов³, В.В. Шугуров³, Н.А. Прокопенко³, Е.А. Петрикова³
N.N Cherenda¹, V.V. Uglov¹, I.S. Rogovaya¹, V.I. Shymanski¹, V.M. Astashynski²,
A.M. Kuzmitski², Yu.F. Ivanov³, V.V. Shugurov³, N.A. Prokopenko³, E.A. Petrikova³

¹ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by;*

² *Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15, 220072, Минск, Беларусь*

³ *Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический, 2/3, 634055, Томск, Россия*

Structure and phase composition changes in the Ti surface layer doped with Nb, Zr and Al atoms under the impact of compression plasma flows on “coating Nb-Ti-Zr-Al/Ti substrate” system were investigated in this work. The findings showed that plasma impact resulted in partial dissolution of coating in Ti surface layer and formation of Ti₂N and βTi phases. Decrease of the friction coefficient after plasma treatment was found.

В настоящее время широко проводятся исследования по синтезу и исследованию свойств многокомпонентных сплавов. В частности, одним из видов таких сплавов являются высокоэнтропийные сплавы, состоящие из 5 и более элементов с примерно равными концентрациями около 5–35 ат. %. Такие сплавы обладают более высокими прочностными свойствами по сравнению со сталями и другими конструкционными сплавами [1]. Кроме того, высокоэнтропийные сплавы не имеют температурного порога хладноломкости, как стали, и поэтому могут использоваться при отрицательных температурах. Интерес исследователей привлекают также магнитные, электрические и термические свойства высокоэнтропийных сплавов [1]. Целью данной работы был синтез многокомпонентных поверхностных слоев в титане, полученных путем осаждения покрытия Nb-Ti-Zr-Al на титан марки ВТ1-0 и последующего воздействия компрессионных плазменных потоков, генерируемых в атмосфере азота.

Многокомпонентное покрытие наносилось на установке QUINTA методом плазма-ассистированного катодно дугового осаждения с использованием катодов циркония, ниобия, а также композитного катода 50% Ti – 50% Al [2]. Осаждение проводилось с предварительной очисткой поверхности с помощью газоплазменного генератора ПИНК-П в атмосфере аргона при давлении 0.3 Па. Полученные образцы с

покрытиями обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП) на магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота. Обработка образцов осуществлялась тремя импульсами на расстояниях от катода 8-12 см при давлении азота в камере 400 Па. Плотность энергии, поглощенной поверхностью образца менялась в диапазоне 30-45 Дж/см². Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. Структурно-фазовое состояние поверхностного слоя исследовалось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении Cu K α в фокусировке параллельных пучков. Измерение микротвердости выполнялось на полуавтоматическом микротвердомере Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments при нагрузке 100 г. и времени выдержки 10 с. Коэффициент трения определялся с помощью трибометра ТАУ-1М при нагрузке на индентер, изготовленного из сплава ВК8, 50 г. Для определения параметров шероховатости поверхности использовался профилометр MarSuftr SD 26.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 1) исходное покрытие представляет собой преимущественно однофазный твердый раствор (в пределах разрешения метода) Nb-Zr-Ti-Al на основе ОЦК кристаллической решетки с параметром 0.3409 нм. Энергодисперсионный микроанализ показал следующий состав покрытия: 27.3 ат.% Al, 26.4 ат.% Nb, 26.8 ат.% Zr, 19.5 ат.% Ti.

В результате плазменного воздействия происходит плавление покрытия и поверхностного слоя подложки, жидкофазное перемешивание расплава и его кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения, что приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя образцов (рисунок 1). Наблюдается увеличение интенсивности дифракционных линий титана, что связано с перемешиванием материала покрытия и поверхностного слоя титана в расплаве и увеличением объемной доли титана в анализируемом слое. Также наблюдается уменьшение интенсивности линий твердого раствора Nb-Zr-Ti-Al. Присутствие этой фазы обнаружено при максимальной плотности энергии, использованной в эксперименте, т.е. полного растворения покрытия в анализируемом слое не происходит. Также можно заметить, что повышение плотности поглощенной энергии при воздействии КПП привело к увеличению интенсивности линии (221) β -Ti. Данная фаза могла быть стабилизирована при комнатной температуре атомами, входящими в состав покрытия.

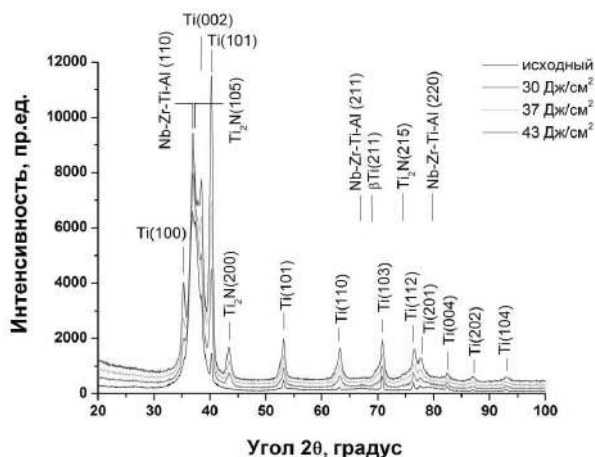


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов сплавов с покрытием до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии.

При воздействии КПП происходит формирование нитрида титана Ti_2N с ОЦК кристаллической решеткой в результате взаимодействия титана с остаточной атмосферой вакуумной камеры [3]. При этом интенсивность линий нитрида возрастает с увеличением плотности поглощенной энергии. Следует отметить, что наблюдаемые дифракционные линии Ti_2N практически точно соответствуют линиям эталона. Однако эти же линии могут соответствовать и твердому раствору на основе ГЦК нитрида δTiN , формирующемуся при взаимодействии твердого раствора на основе титана с азотом из окружающей атмосферы.

Из рисунка 1 видно, что после воздействия КПП наблюдается смещение дифракционных линий αTi в область больших углов. По величине смещения было определено изменение параметров решетки титана. Установлено, что с увеличением плотности поглощенной энергии от 30 до 43 Дж/см² происходит уменьшение параметра решетки c от 0.4677 до 0.4668 нм. Этот эффект может быть связан с формированием твердого раствора титана с элементами атомный радиус которых меньше, чем у титана – например алюминий. Также возможно возникновение макронапряжений в анализируемом слое.

Трибологические испытания показали (рисунок 2), что при увеличении плотности поглощенной энергии наблюдается тенденция к уменьшению коэффициента трения. Одними из основных причин, влияющих на поведение коэффициента трения

материалов после плазменного воздействия, являются изменение микротвердости и рельефа поверхности. Проведенные измерения микротвердости показали уменьшение микротвердости от 303 Нв в исходном образце с покрытием до 207 Нв после обработки КПП с плотностью поглощенной энергии 45 Дж/см². В тоже время, увеличение плотности поглощенной энергии ведет к увеличению волнистости поверхности (параметр Wa) от 0.518 до 4.049 мкм, что уменьшает площадь фактического контакта в паре трения и обуславливает уменьшение коэффициента трения.

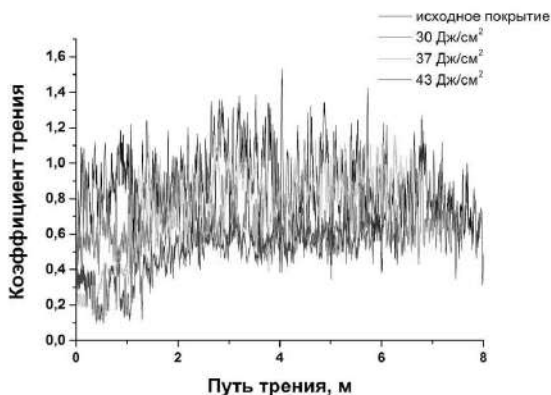


Рисунок 2 - Зависимость коэффициента трения от длины пути пройденного индентером исходного образца с покрытием и образцов, обработанных КПП с различной плотностью поглощенной энергии.

Таким образом, установлено, что воздействие компрессионных плазменных потоков на систему «покрытие Nb-Ti-Zr-Al/подложка ВТ1-0» приводит к перемешиванию материала покрытия и подложки. С увеличением плотности поглощенной энергии в анализируемом слое наблюдается увеличение объемной доли фаз Ti₂N и βTi, а также уменьшение параметра решетки *c* в αTi. Уменьшение коэффициента трения образцов после воздействия КПП связывается с увеличением волнистости поверхности.

Данная работа была выполнена в рамках гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований №T20P-030.

1. Y.F.Ye, Q.Wang, J.Lu, C.T.Liu, Y.Yang. Materials Today. 19(6) (2016) 349
2. N A Prokopenko, E A Petrikova, V V Shugurov, M S Petykevith, Yu F Ivanov and V V Uglov. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 1093 (2021) 012025
3. N.N. Cherenda, V.I. Shimanskii, V.V. Uglov, V.M. Astashinskii, and V.A. Ukhov. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 6(2) (2012) 319.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СПЛАВА
Ti-6Al-4V, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ МЕДИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ
STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF Ti-6Al-4V ALLOY SURFACE
LAYER DOPED WITH COPPER ATOMS UNDER THE IMPACT OF
COMPRESSION PLASMA FLOWS**

Н.Н. Черенда¹, В.В. Углов¹, А.В. Басалай², А.Ю. Изобелло², В.М. Асташинский³,
А.М. Кузьмицкий³
N.N Cherenda¹, V.V. Uglov¹, A.V. Basalai², A.Yu. Isobello², V.M. Astashynski³,
A.M. Kuzmitski³

¹ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,
Беларусь, e-mail: cherenda@bsu.by;*

² *Физико-технический институт НАН Беларуси, ул. Купревича 10, 220141, Минск,
Беларусь*

³ *Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15,
220072, Минск, Беларусь*

Structure and phase composition changes in the Ti-6Al-4V surface layer doped with copper atoms under the action of compression plasma flows were investigated in this work. The findings showed that plasma impact resulted in formation of α -Ti(Cu) solid solution in the alloyed layer and formation of δ -TiN at the surface. Increase of the energy absorbed by the surface during plasma impact (30-43 J/cm²/pulse) led to diminishing of Cu concentration (1.3-0.3 at.%) in the analyzed layer.

Титановые сплавы широко используются при изготовлении ортопедических и стоматологических имплантатов. Наиболее распространенным сплавом на основе титана является ($\alpha+\beta$)-сплав Ti-6Al-4V. Сплавы типа Ti-Al-V обладают высокой стойкостью к солевой коррозии и хорошей технологичностью – подвергаются ковке и термообработке, обрабатываются резанием лучше чистого титана. Однако в ряде работ отмечается, что использование сплава типа Ti-Al-V в медицине в качестве компонентов эндопротезов может вызывать осложнения в организме человека из-за токсичности ванадия и алюминия, содержащихся в составе сплава. Кроме того, бактериальная инфекция – одна из распространенных причин выхода из строя имплантатов на основе титана. Известно, что даже если операция проводится в строгих асептических условиях, средний уровень инфицирования ортопедических титановых имплантатов достигает 5 %. Поэтому разработка сплавов Ti с бактериальными ингибирующими свойствами является актуальной задачей. Улучшение антибактериальных свойств может быть достигнуто путем дополнительного легирования титанового сплава атомами Ag и Cu [1-3].

Целью данной работы являлось изучение структурно-фазового состояния поверхностного слоя сплава Ti-6Al-4V, легированного атомами меди под действием компрессионных плазменных потоков (КПП). Легирование осуществлялось предварительным осаждением покрытия меди толщиной ~ 1 мкм на образцы сплава катодно-дуговым вакуумным осаждением и последующим воздействием компрессионными плазменными потоками. В результате плазменного воздействия происходит плавление покрытия и поверхностного слоя подложки, жидкофазное перемешивание расплава и его кристаллизация в условиях сверхбыстрого охлаждения [4]. Обработку образцов КПП осуществляли тремя импульсами при начальном напряжении на конденсаторной батарее 4 кВ. Расстояние между образцом и срезом катода электроразрядной системы варьировалось в диапазоне 8-12 см. Увеличение этого расстояния обуславливает уменьшение энергии, поглощаемой поверхностью образца при плазменном воздействии в диапазоне 30-43 Дж/см²/импульс. Эксперименты проводили в режиме “остаточного газа”, при котором предварительно откачанную вакуумную камеру заполняли рабочим газом – азотом до давления 400 Па. Фазовый состав исследовался методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении CuK α в фокусировке параллельных пучков. Морфология и элементный состав поверхности образцов изучались с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP.

На рисунке 1 представлены результаты анализа фазового состава исследуемых образцов. В исходном образце с покрытием дифракционные линии α -Ti смещены в сторону больших дифракционных углов относительно эталона, так как основной фазой сплава Ti-6Al-4V является твердый раствор замещения α -Ti (Al, V).

На дифрактограммах образцов после воздействия КПП дифракционные линии меди отсутствуют. В тоже время, на левой стороне всех дифракционных линий α -Ti появляются «плечи», которые могут свидетельствовать о формировании дополнительной фазы на основе α -Ti с большим параметром решетки, например, мартенситной или твердого раствора с участием атомов примеси большего, чем у титана радиуса. Интенсивность линий этой фазы уменьшается с увеличением плотности энергии, поглощаемой поверхностью. Кроме того, наблюдается появление линий δ -TiN, интенсивность которых увеличивается с увеличением поглощенной энергии. Формирование поверхностного слоя нитрида титана δ -TiN как раствора замещения происходит с уменьшением его параметра решетки. Появление нитрида после воздействия КПП обусловлено взаимодействием атомов титана на поверхности с

атомами остаточной атмосферы вакуумной камеры на этапе охлаждения поверхностного слоя после распада плазменного потока [5].

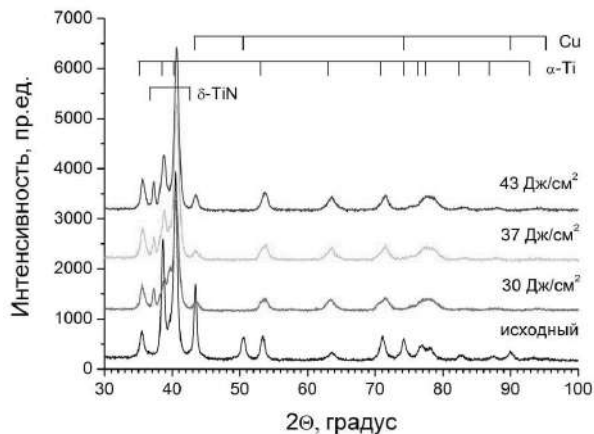


Рисунок 1 – Участки дифрактограмм исходного образца сплава с покрытием и образцов, обработанных КПП.

Формирование нитридной пленки на поверхности образцов сплава при воздействии подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рисунок 2). Как видно из рисунка, после воздействия КПП при 30 Дж/см²/импульс пленка состоит из зерен размером до 2 мкм с дендритной структурой, свидетельствующей о кристаллизации в условиях быстрого охлаждения.

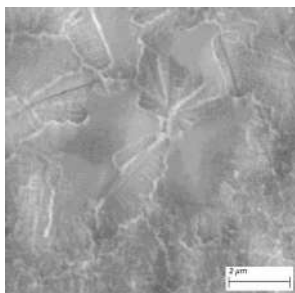


Рисунок 2 – Морфология поверхности образца сплава с покрытием меди после обработки КПП при плотности энергии 30 Дж/см²/импульс

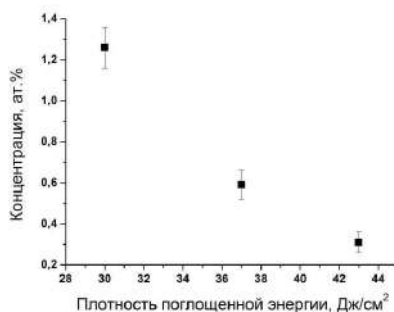


Рисунок 3 – Зависимость концентрации меди в анализируемом слое образцов от плотности энергии, поглощенной поверхностным слоем.

Исследование элементного состава поверхностного слоя толщиной ~ 1 мкм с помощью энергодисперсионного микроанализа показало, что в поверхностном слое титанового сплава после осаждения покрытия меди и последующего воздействия КПП присутствуют атомы меди. Увеличение плотности энергии, поглощенной поверхностным слоем при воздействии КПП, ведет к уменьшению в нем концентрации меди с 1.3 до 0.3 ат.% (рисунок 3). Основная причина такого поведения связана с эрозией поверхностного слоя при плазменном воздействии. Механизмом эрозии является гидродинамическое течение расплава под давлением плазменного потока, растекающегося радиально вдоль поверхности, приводящее к выбросу части расплава за пределы образца [6]. Такой механизм эрозии превалирует над испарением поверхности при условии, что диаметр образца меньше диаметра плазменного потока в области его взаимодействия с поверхностью.

Сопоставление данных фазового и элементного анализа позволяет предположить, что твердый раствор на основе α -Ti с большим периодом решетки, формирующийся при плазменном воздействии, содержит атомы меди, радиус которых больше радиуса атомов титана. Увеличение плотности поглощенной энергии, приводящее к уменьшению концентрации меди в поверхностном слое, обуславливает уменьшение объемной доли этого твердого раствора и уменьшение интенсивности его дифракционных линий.

Таким образом, воздействие компрессионных плазменных потоков на сплав Ti-6Al-4V с покрытием меди позволяет легировать поверхностный слой сплава атомами меди с концентрацией до 1.3 ат. % (в используемых режимах воздействия). Атомы меди преимущественно входят в состав твердого раствора на основе α -Ti. Увеличение плотности поглощенной энергии ведет к уменьшению концентрации меди.

1. L.Ren, Z.Ma, M.Li, Y.Zhang, W.Liu, Z.Liao, K.Yang. Journal of Materials Science & Technology. 30(7) (2014) 699.
2. S.Maharubin, Y.Hu, D.Sooriyaarachchi, W.Cong, G.Z.Tan. Materials Science and Engineering. 105 (2019) 110.
3. G.Li, Y.Wang, L.Qiao, R.Zhao, S.Zhang, R.Zhang, C.Chen, X.Li, Y.Zhao. Surface & Coatings Technology. 375 (2019) 74.
4. В.В.Углов, Н.Н.Черенда, В.М.Анищик, В.М.Асташинский, Н.Т.Квасов, Модификация материалов компрессионными плазменными потоками, Минск: БГУ, 2013.
5. Н.Н.Черенда, В.И.Шиманский, В.В.Углов, В.М.Асташинский, В.А. Ухов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 4 (2012) 35.
6. Н.Н.Черенда, А.Я.Лейви, В.В.Углов, В.М.Асташинский, А.М.Кузьмицкий, А.П.Яловец, А.В.Басалай, Известия высших учебных заведений. Физика. 58 (9/3) (2015) 159.

**К вопросу о кратерах на поверхности металлов после иммерсионной имплантации
из плазмы вакуумного дугового разряда**

Н.Н. Никитенков¹⁾, А.Н. Сутыгина¹⁾, В.С. Сыпченко¹⁾, Ю.И. Тюрин¹⁾, Ле Чжан¹⁾

¹⁾ Томский политехнический университет, Томск, Россия

**On the issue of craters on the metals surface after immersion implantation from the
plasma of a vacuum arc discharge**

N.N. Nikitenkov¹⁾, A.N. Sutygina¹⁾, V.S. Syphenko¹⁾, Yu.I. Tyurin¹⁾, Le Zhang¹⁾

¹⁾Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

The paper presents the study results of the craters formatting on the surface of stainless steel and Zr-1% Nb alloy during plasma-immersion ion implantation of titanium from the vacuum arc discharge (VAD) plasma. The interpretation of the results is given under the assumption of the presence in VAD plasma of significant number of a titanium heavy clusters Ti_n ($n > 10$ is the atoms number in the cluster).

Плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ) из вакуумного дугового разряда (ВДР), как и все вакуумные ионно-плазменные технологии находят все более широкое применение, несмотря на некоторое количество необъясненных на настоящий момент явлений. Одним из таких явлений являются кратеры, образующиеся на поверхности имплантируемых образцов. В докладе приводятся экспериментальные закономерности (полученные нами при исследовании появления кратеров), которые просто объясняются, если принять гипотезу о наличии в плазме вакуумного дугового разряда тяжелых кластеров M_n^{k+} (M – металл, $n=10-100$ и более – число атомов в кластере, k – зарядность). Физическими основаниями для выдвижения такой гипотезы послужили: *во-первых*, наличие микрокапель металла в плазме ВДР (например, [1]), которые также появляются на поверхности образцов после ПИИИ из ВДР, и размеры которых варьируются от единиц микрон, до исчезающе малых (на изображениях, полученных сканирующим электронным микроскопом (СЭМ)); *во-вторых*, особенности процессов в катодном пятне, в процессе формирования плазмы ВДР [2] (в частности, возникновение высокоинтенсивной электронной эмиссии [3], которая может ионизовать и даже разрушить мельчайшие микрокапли), *в-третьих*, результаты исследований механизмов взаимодействия кластеров указанных размеров с поверхностью металлов [4]. Вместе с тем, экспериментально массовый (кластерный) состав плазмы ВДР в настоящее время не исследован из-за больших экспериментальных сложностей, обусловленных высокой температурой в катодном пятне, условиями высокого вакуума,

и малым объемом плазмы ВДР. Поэтому приводимые ниже объяснения полученных экспериментальных закономерностей являются всего лишь гипотезой.

В настоящем докладе приведены результаты исследования ПИИИ Ti в образцы сплава циркония Э110 и нержавеющей стали. Параметры имплантации приведены в

Таблица 1. Параметры ПИИИ.

Ток дуги	70 А
Давление в камере (Ar)	0,15 Па
Потенциал смещения	500–1500 В
Частота следования импульсов	10 ² имп./с
Длительность импульса	5 мкс
Плотность тока	5 мА/см ²
Температура мишени (образца)	300–400 °С
Время обработки	5–30 мин

таб.1. На рис. 1 представлены, полученные методом ВИМС, профили концентрации титана и циркония, полученные после ПИИИ Ti в образец Zr при разных величинах смещения (известно, что, при достаточном большом времени ПИИИ, на поверхности образца нарастает пленка имплантируемого металла). Из рисунка видно, что чем меньше потенциал смещения (энергия

поступающих на поверхность частиц), тем больше толщина плёнки. Причем при уменьшении потенциала смещения в 1,5 раза (от 1000 до 1500 В), толщина покрытия

уменьшается в 2 раза от (~ 0,2 до 0,4 мкм). В печати уменьшение толщины имплантированного слоя с увеличением энергии часто объясняют увеличением вклада ионного распыления при увеличении энергии ионов. Однако, такое объяснение не выдерживает критики, если речь идет об одноатомных, однозарядных ионах, причем, в нашем случае одни и те же ионы (титан) отвечают и за рост пленки и за её распыление. То есть, надо учитывать, что налетающие ионы остаются в плёнке, создав каскад атомных столкновений, приводящий к распылению. Поэтому, чтобы процесс нарастания пленки перешёл к её распылению (утончению плёнки), коэффициент распыления (S) при увеличении энергии ионов от 1000 до 1250 В должен скачком увеличиться до значений S>1 (причем, значительно больше 1, чтобы компенсировать нарастание пленки за

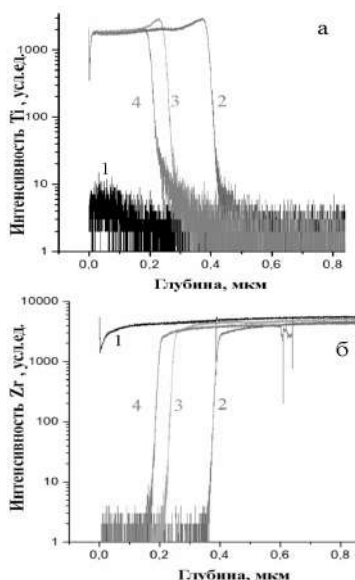
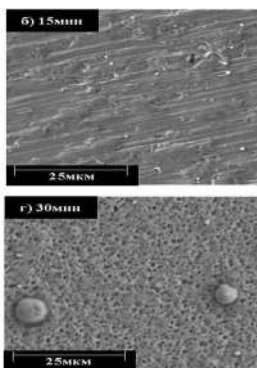
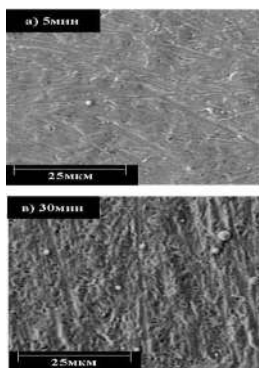


Рисунок 1 – ВИМС профили распределения Ti (а) и Zr (б) в образцах Zr-1%Nb после ПИИИ титана при разных потенциалах смещения: 1) blank, 2) 1000В, 3) 1250В, 4) 1500В. Время ПИИИ 30 мин всех случаях.

счёт внедрение тех же ионов, которые инициируют процесс распыления). Однако,

обширные экспериментальные данные (например, [5, гл.4]) показывают, что значение коэффициента распыления в области энергий налетающих ионов 0,1–2 кэВ при близких величинах масс иона и мишени составляют только десятые доли от 1.

На рисунке 2 представлены, полученные методом сканирующей электронной



микроскопии, изображения поверхностей сплава Zr-1%Nb и нержавеющей стали после ПИИИ титана из плазмы ВДР, в зависимости от времени облучения при смещении на образцах –1500 и –2000 В. Видно, в частности, что после времени облучения, большим 15 мин на поверхности как

Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхностей после ПИИИ титана: поверхность Zr-1%Nb после ПИИИ Ti при напряжении смещения сплава Э110, так и нержавеющей стали наблюдаются кратеры. В работе [6] при величине смещения на образце –1000 В кратеров не удалось наблюдать при времени равном 30 мин. Таким образом, появление кратеров при ПИИИ характеризуется двумя пороговыми параметрами одновременно: 1) величина смещения на подложке должна быть больше –1000 В (по абсолютной величине), 2) время облучения больше 15 минут.

Кроме представленных на рис. 1 и 2 результатов, методом атомной силовой микроскопии в контактном режиме, были исследованы размеры кратеров (рис. 2в) (соответствующие результаты будут представлены в докладе). В целом, форма кратера похожа на воронку от взрыва гранаты шириной на половине высоты ~ 100 нм, а средней глубину ~ 20 нм (измерения делались на 3-х выбранных кратерах). Полученные форма, глубина и полуширина кратеров очень похожи на те, что получены и измерены при взаимодействии кластеров сравнимых с нашими энергий и масс (о возможных массах кластеров при ПИИИ см. ниже), но на других металлах [7,8]. Таким образом, полученные результаты дают основания представить процесс модификации поверхности металлов путем ПИИИ из металлической плазмы ВДР, следующим образом.

1. При потенциале смещения на образце ниже порогового (оценочно, ≤ 1 кВ), соответственно, энергия извлекаемых из плазмы ионов меньше 1 кэВ) происходит разрушение поверхностного слоя образца и нарастание слоя имплантируемого металла

(соответствует кривой 4, рис 1). Происходить это может за счет наличия в плазме ионизованных микрокапель нано метрового размера и (или) кластеров, формирующихся при расширении атомарной составляющей плазмы ВДР в вакуум в присутствии буферного газа (Ar). При таких энергиях, поступающих на поверхность кластеров, механизм их взаимодействия с поверхностью в конечном счете приводит к их осаждению на поверхность (условия при которых реализуются различные механизмы взаимодействия кластеров с поверхностью обсуждаются в [8]).

2. При энергиях >1 кэВ включается другой механизм взаимодействия кластеров с поверхностью, приводящий к распылению выросшего слоя (см. кривые 2, 3 относительно кривой 1, рис. 1). Под «другим механизмом» мы понимаем появление в потоке частиц, поступающих на поверхность, тяжелых положительно заряженных кластеров способных создавать тепловые пики. Согласно [4] условием создания теплового пика кластером является величина энергии столкновения кластера с поверхностью, которая в расчете на один атом кластера, должна быть ≥ 10 эВ/атом. При ускоряющем напряжении ≥ 1000 В этому условию будут, очевидно, удовлетворять кластеры с числом атомов до 100 (и более, при увеличении энергии). Заметим, что в работе [4] термин «тепловой пик» не используется, речь в ней идет о создании в области столкновения коротко живущей (~ 10 – 100 фс) среды, с температурой $\geq 10^4$ – 10^5 К; плотностью в 4–5 раз большей плотности твердого тела; давлением $\geq 10^4$ Мбар; скорость нагрева может достигать 10^6 К/сек. Понятно, что речь идет об объеме, включающем сам разрушающийся при ударе о поверхность кластер и приповерхностную область частичного внедрения кластера. Понятно также, что приведенные выше (и в [4]) экстремальные параметры при столь малых размерах нагреваемого объема должны приводить к взрывному разлету атомов в вакуум и формированию кратера.

Заключение. Современные установки, использующие ПИИИ из ВДР, созданы исключительно для технологических целей. С их помощью невозможно измерять многие параметры, позволяющие разобраться с физикой явлений. Вывод: необходимы инвестиции в совершенствование имеющихся и создание новых установок.

1. Бумагина А.И. Дисс. кандидата физ.-мат. наук. Томск: ТПУ. 2015. 132 с.
2. Rosen E.J.L. PhD- Diss: Rheinisch – Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. – 2004. –137 p.
3. Mesyats G.A., Zubarev N.M. // J. Appl. Phys., 2013, V. 113, 203301. <https://doi.org/10.1063/1.4807303>
4. Макаров Г.Н.// УФН, 2006, Т. 176, № 2, 4 С. 95. DOI: 10.3367/UFNr.0176.200602a.0121
5. Распыление твердых тел ионной моббардировкой. П/р Р. Бериша, М.Мир, 1984, 335 с.
6. Сутыгина А.Н., Никитенков Н. Н., Кашкаров Е.Б. и др.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2017, № 4, С.74–79.
7. Popok V.N., Campbell E.B. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. V.11. С.19–30.
8. Popok V. N. // Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 72. – P. 137–157.

**ЗАХВАТ И УДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ В СЛОЯХ, ОБРАЗУЕМЫХ НА МЕТАЛЛАХ, ПРИ
ПЛАЗМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ**
**TRAPPING AND RETENTION OF GASES IN LAYERS FORMED ON METALS DURING
PLASMA DEPOSITION OF ALUMINUM ATOMS**

Беграмбеков Л.Б., Довганюк С.С., Рукина Ю.Г., Касимова Н.Н.
Begrambekov L.B., Dovganyuk S.S., Rukina Yu.G., Kasimova N.N.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

In this work, a thermal desorption study of the formation and modification of layers formed by the deposition of aluminum atoms on the surface of tungsten, molybdenum, titanium, nickel, iron and stainless steel was carried out. The features of the capture of hydrogen during the formation of surface layers on various metals and the nature of its retention are revealed.

В работе [1] измерялась термодесорбция водорода и аргона из поверхностных слоёв, сформированных на поверхности вольфрама атомами бериллия и алюминия, распылёнными ионами аргоновой плазмы с поверхности соответствующих мишеней.

В представленной работе расширены эти исследования. Из-за токсичности бериллия эксперименты выполнялись только с алюминием. Изучается формирование и модификация при повышении температуры слоёв, образуемых при напылении атомов алюминия на поверхность вольфрама, молибдена, титана, никеля, циркония, железа и нержавеющей стали. Высказываются предположения об особенностях захвата водорода и аргона в поверхностные слои, сформированные на различных металлах и об условиях их термической десорбции.

Напыление атомов алюминия проводилось в инициированном электронами тлеющем аргоновом разряде в установке. Образцы перед напылением не обезгаживались. Параметры напыления: давление остаточного газа $2,6 \times 10^{-4}$ Па, давление рабочего газа (Ar) $1,3 \times 10^{-1}$ Па, температура образцов 500 К, скорость осаждения атомов $3,3 \times 10^{14}$ ат/см²сек, плотность осаждения атомов алюминия $1,2 \times 10^{18}$ ат/см². ТДС анализ проводился при следующих параметрах: давление остаточного газа $\leq 1 \times 10^{-5}$ Па, скорость нагрева образцов 5 К/сек, температура нагрева образцов ≤ 1600 К.

Сравнение ТДС спектров образцов металлов до и после напыления атомов алюминия свидетельствуют о захвате в процессе напыления аргона и водорода из остаточного газа. Захват водорода при напылении атомов алюминия на вольфрам происходил в высокотемпературные ловушки, не характерные для вольфрама и алюминия. Спектры ТДС аргона включали один или несколько резких пиков (рис. 1 а и б). Сопоставление фазовой диаграммы соединения Al-W [4] с положением пика в ТДС спектре аргона из образца вольфрама после напыления атомов алюминия позволило считать, что десорбция аргона при температуре 1040 К была вызвана образованием структуры интерметаллида Al₅W. Второй, не столь резкий, максимум десорбции

аргона ($T=1400$ К) сопровождался десорбцией, практически, всего захваченного водорода (рис 1 а), а также испарением 95% алюминия, согласно результатам энергодисперсионного анализа. Эти результаты указывали, что водород захватывался в образующиеся при напылении атомов алюминия Al-W слои и сохранялся при их кристаллизации при 1040 К. А выделение водорода и остатков аргона в районе 1400 К было вызвано разложением интерметаллида. На основе результатов интерпретации особенностей спектров аргона и водорода из слоя, на поверхности вольфрама, проводился анализ процессов на поверхности других металлов при напылении атомов алюминия.

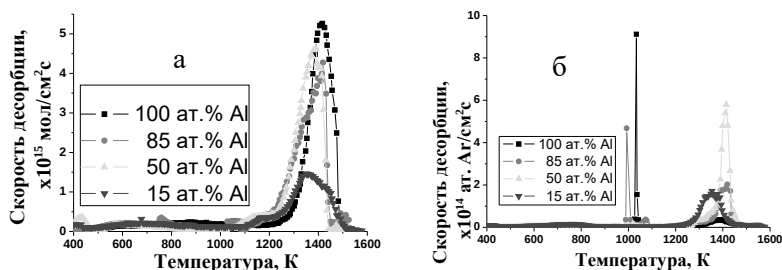


Рис.1. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца вольфрама

При напылении атомов алюминия на молибден также происходил захват водорода в образующееся соединение Al-Mo. Однако, в отличие от процессов на поверхности вольфрама, водород десорбировал, в основном, вблизи температуры кристаллизации интерметаллида при 960 К. О температуре разложения интерметаллида можно было судить по температуре десорбции остатков аргона (1300-1550 К) (рис 2).

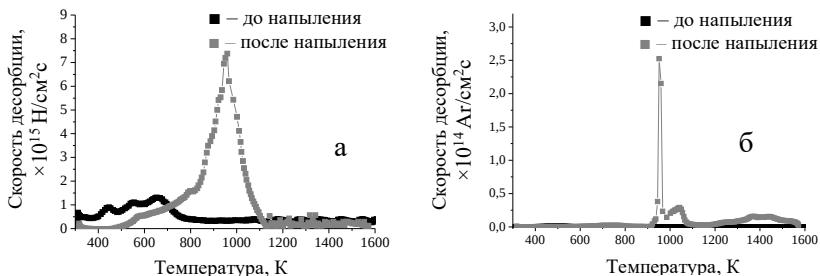


Рис. 2. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца молибдена.

ТДС спектры до и после напыления образцов металлов, имеющих прочный оксидный поверхностный слой – нержавеющей стали, титана и циркония, и никеля, не имеющего слоя оксида на поверхности, мало отличаются друг от друга по величине и по форме. Этот факт позволяет предположить, что напыление атомов водорода на эти металлы происходило, практически, без захвата водорода.

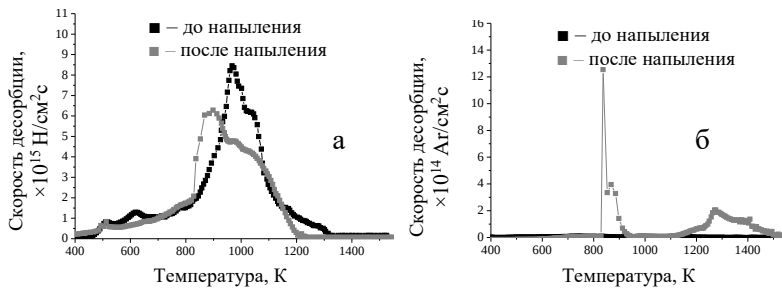


Рис. 3. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца нержавеющей стали.

Вместе с тем характер частичных изменений формы спектров, измеренных после насыщения, может рассматриваться как свидетельство перехода части водорода из перечисленных металлов в соответствующие интерметаллиды при их образовании. Начало десорбции водорода из образцов нержавеющей стали и титана можно связать с кристаллизацией интерметаллидов, соответственно, при 830 и 940 К, а окончание десорбции с их разложением при 1300-1400 и 1150-1400 К.

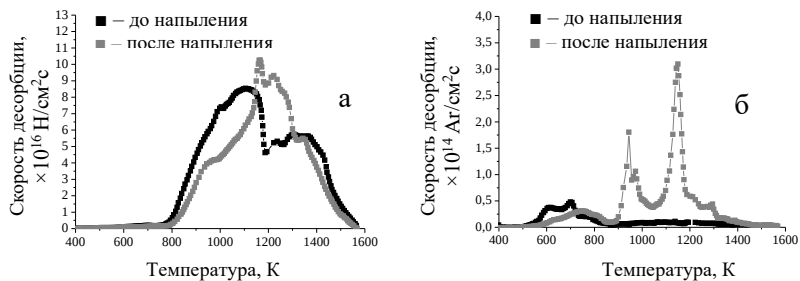


Рис. 4. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца титана.

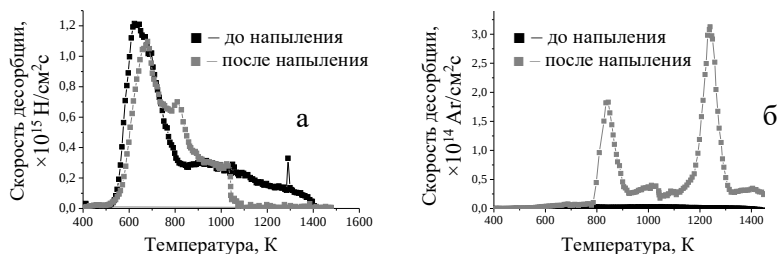


Рис. 5. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца никеля.

Максимум десорбции основной части водорода из никелевого образца и из Al-Ni слоя отмечался при 700 К. Локальные максимумы наблюдались при 800 К и при 1030 К. Максимумы в спектре аргона позволяют полагать, что при этих температурах происходили

структурные преобразования в слое Al-Ni. Полное обезгаживание (1030 К) произошло задолго до разложения интерметаллида при 1220-1480 К.

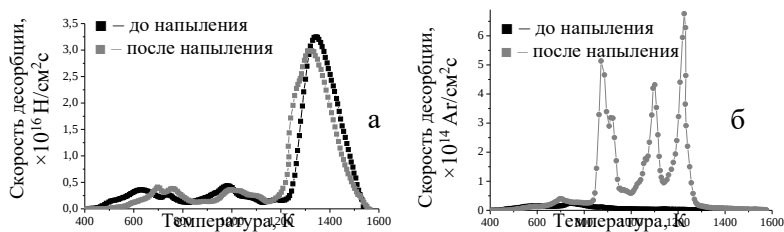


Рис. 6. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца циркония.

Десорбция водорода из образца циркония начиналась уже после разложения интерметаллидов при 1200 К, чему способствовал, по-видимому, слой поверхностного оксида, сохраняющий свои свойства до высоких температур.

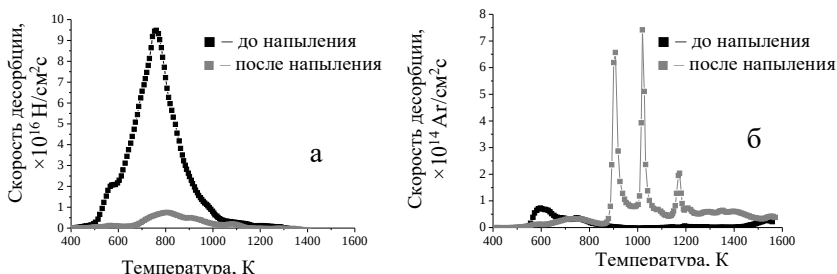


Рис. 7. ТДС спектры (а) водорода и (б) аргона из образца железа.

В отличие от всех рассмотренных случаев суммарное количество водорода в образце железа и в образованном поверхностном слое оказалось намного меньшим, чем было в образце до напыления. Можно полагать, что десорбция водорода из напылённого образца происходила ещё до начала структурных преобразований в слое.

Закключение. Получены свидетельства образования поверхностных слоёв алюминий-металл подложки при напылении в аргоновой плазме атомов алюминия на вольфрам, молибден, нержавеющую сталь, никель, титан, цирконий и захвата в них аргона и водорода остаточного газа. Сделан вывод о том, что температуры интенсивных пиков в ТДС спектрах аргона указывают на температуры кристаллизации и разложения подобных структур. Рассмотрены особенности удержания водорода и десорбции из поверхностных слоёв на разных металлах.

[1] – L.B. Begrambekov, A.S. Kaplevsky, S.S. Dovganyuk, N.N. Kasimova, Journal of Physics: Conference Series, 1396 (1), статья № 012008.

[2] – H. Baker, H. Okamoto et. al., ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams, Materials Park, Ohio 44073-0002.

**ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА НАНОМЕТРОВОЙ
ТОЛЩИНЫ
EFFECT OF ION-PLASMA TREATMENT ON THE ELECTRIC CONDUCTIVITY
OF NANOMETER THICKNESS TUNGSTEN FILMS**

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

*Ярославский филиал ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, 150007, ул. Университетская, 21,
Ярославль, Россия, e-mail:ildamirov@yandex.ru*

It is shown that a more than two-fold decrease in resistivity of nanometer-thick W films as a result of treatment in the RF inductive discharge plasma in Ar is due to a change in the phase composition of the film, suppression of the β -phase, and an increase in the highly conductive α -phase W. Such a transformation of the phase composition, a decrease resistivity is result of plasma heating.

Вольфрам нанометровой толщины является одним кандидатов для использования в качестве металла металлизации суб-10 нанометровой технологии изготовления интегральных схем [1]. Электропроводность пленки W толщиной <10 нм вследствие меньшей длины свободного пробега электронов становится больше, чем у обычно используемой меди. Кроме того W имеет преимущество в более высокой температуре плавления. Однако пленки W нанометровой толщины, полученные при обычно используемой технологии их нанесения методом магнетронного напыления имеют высокое удельное электрическое сопротивление (УЭС), главным образом, из-за наличия в ней кроме высокопроводящей α -фазы еще низкопроводящей β -фазы W. Для получения высокопроводящих, состоящих только α -фазы W разрабатываются методы атомно-слоевого осаждения [2] и нанесения их с использованием более плотной плазмы [3]. Уменьшение УЭС пленок металлов можно добиться также путем их термического или ионно-плазменного отжига. В [4] было показано, что ионно-плазменная обработка пленок Co нанометровой толщины приводит к изменению их УЭС. Целью данной работы являлось исследование влияние ионно-плазменной обработки на УЭС пленок W толщиной 5, 10, 20 и 40 нм.

Пленки W нанометровой толщины наносили на установке магнетронного распыления SCR-650 фирмы Alcatel с использованием мишени W чистотой 99.95% и Ar (99.995%). Остаточное давление составляло $5 \cdot 10^{-5}$ Па, рабочее давление Ar – $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Мощность 300 Вт. Слои W номинальной толщиной 5, 10, 20 и 40 нм осаждали на

поверхность окисленных пластин Si (100) диаметром 100 мм при температуре 300 и 750 К без подачи ВЧ смещения. Далее пластины Si с пленкой металла разрезали на образцы размером $\sim 10 \times 10$ мм. Анализ морфологии поверхности пленок проводили с использованием СЭМ Supra 40 (Carl Zeiss). Рентгеноструктурный анализ (РСА) пленок проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3М (съемка θ - 2θ дифрактограмм). Он показал, что пленки W, нанесенные при комнатной температуре включали как α -фазу W так и β -фазу W, а пленка W полученная при высокой температуре только α -фазу (рис. 1). Поверхностное и удельное электрическое сопротивление R_s и ρ пленок W определяли четырехзондовым методом. Толщину пленки измеряли с использованием СЭМ на сколе пластины Si с нанесенной пленкой W.

Обработку образцов проводили в реакторе плотной аргоновой плазмы ВЧ индукционного разряда ($f=13.56$ МГц, 1 кВт) подробно описанном в [4]. В камере находился ВЧ электрод, на который с использованием загрузочного устройства устанавливалась Al пластина с образцами. На электрод подавали заданную ВЧ мощность смещения ($f=13.56$ МГц). Возникающий при этом потенциал самосмещения определял энергию падающих ионов [4]. Ионно-плазменную обработку (ИПО) осуществляли в стационарном режиме при комнатной температуре ~ 300 К и нестационарном режиме, когда образец нагревался в плазме в процессе ИПО. В первом случае образец помещался на Al держателе на теплопроводящей вакуумной смазке, а во втором он лежал на держателе без обеспечения теплоотвода. Условия проведения эксперимента были следующими. Рабочее давление $P=0.15$ Па, расход газа Q равнялся $20 \text{ ст. см}^3/\text{мин}$, ВЧ мощность, подаваемая на индуктор, равнялась 800 Вт. ВЧ мощность смещения изменяли от 0 до 150 Вт. Время плазменной обработки изменяли от 15 до 60 с, в зависимости от ВЧ мощности смещения $W_{\text{см}}$, подаваемой на электрод. Для того чтобы выделить эффект чистого нагрева образца на электропроводность пленки W на держатель помещали также перевернутый образец. В этом случае ионно-плазменной обработке подвергался кремний, а не вольфрам. Кроме того, использовали образцы с нанесенной пленкой W, нанесенной на лицевую и тыльную сторону пластины. Обычно на подложкодержателе устанавливали три образца, один из которых был на вакуумной смазке, а другие два лежали пленкой вверх - режим ИПО и вниз - режим плазменного нагрева (ПН). После определенного времени обработки измеряли R_s , ρ , а затем повторяли процесс.

Плазменные обработки образцов с пленками W толщиной 20 и 40 нм длительностью по 2 минуты показали, что R_s резко уменьшается более чем два раза уже

после первой обработки (рис 2а). Рентгеноструктурный анализ обработанных пленок W показал изменение фазового состава пленок толщиной 20 и 40 нм. Пленки стали

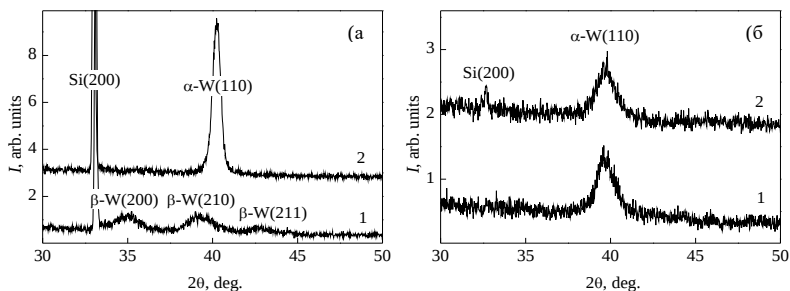


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с пленок W толщиной 20 нм, осажденных при 300 К - (а), и 750 К – (б). 1- пленка до обработки, 2- пленка после обработки.

содержать только α -фазу (рис. 1). Уменьшение времени обработки до 90 и 60 секунд минут показало, что резкого изменения R_s пленки не происходило. При $t_{tr} = 60$ с R_s линейно уменьшалось только при обработке в режиме плазменного нагрева (рис 2, прямые 3 и 4), а при ИПО обработке R_s оставалось постоянным (рис. 2, прямые 1 и 2). С увеличением ВЧ мощности смещения на 20 Вт резкое уменьшение R_s происходило уже в первые 60 с обработки только в режиме ПН, а режиме ИПО наблюдалось нелинейное уменьшение R_s (рис. 2б). R_s двух термостатированных образцов не изменялась (прямые 1 и 2).

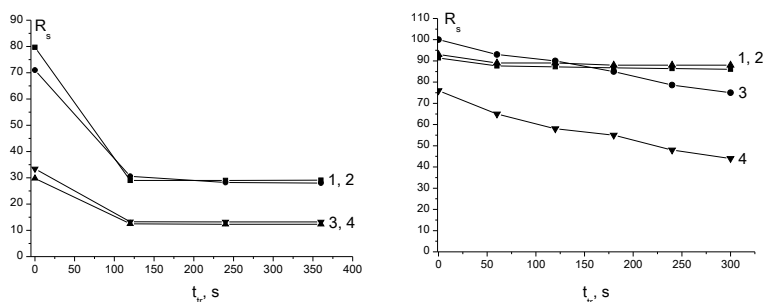


Рис. 2. Зависимость R_s пленок W толщиной 20 нм (1,2) и 40 нм (3, 4) обработанных в режиме ИПО (1, 3) и ПН (2, 4) с периодом обработки 120 сек – А) и 60 секунд - Б). $W_{cm} = 0$.

Фазовая трансформация пленки W обусловлена нагревом образца, который происходит в процессе плазменной обработки, а не ионной бомбардировкой. Ионная

бомбардировка, наоборот, способствует сохранению фазового состава. Этим можно объяснить неизменность R_s пленки W при ионно-плазменной обработке, в то время как при плазменном ее нагреве R_s уменьшалось (рис. 2б). Оценки показывают, что температура, до которой нагревались образцы при плазменной обработке ($W_{cm}=0$) за две минуты не превышала 330-340 К. Это свидетельствовало, что β -фаза W является нестабильной. Фазовую ее трансформация наблюдали даже при комнатной температуре [5]. Можно отметить, что фазовой трансформации пленок W толщиной 5 и 10 нм, состоящих из β -фазы, при ионно-плазменной и плазменном нагреве в течение 120 с не происходило. Время фазовой трансформации пленок W (20, 40 нм) обработанных в режиме плазменного нагрева при ВЧ мощности смещения 100 Вт уменьшилось до 15 секунд. Минимальное полученное удельное сопротивление пленок W толщиной 20 и 40 нм составляло 27.5 и 12.8 мкОм см, соответственно. Оно было сравнимо с УЭС пленок полученных в [2,3] и было в 2.4 раза больше УЭС объемного вольфрама.

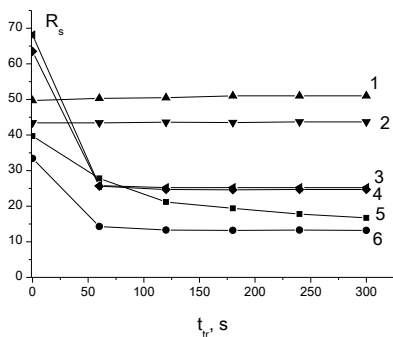


Рис. 3 Зависимость R_s пленок W толщиной 35-40 нм (1, 2, 5, 6) и 20 нм (3, 4) обработанных в стационарном режиме ИПО при $T=300$ К (1, 2), в режиме ИПО (3, 5) и ПН (4, 6) с периодом обработки 60 секунд. $W_{cm}=20$ Вт.

Таким образом, ионно-плазменная обработка и плазменный нагрев являются эффективными способами управления фазовым составом пленки W, уменьшения его удельного электрического сопротивления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-27017\18.

1. K. Barmak, S. Ezzat, R. Gusley, A. Jog, S. Kerdsonpanya, A. Khaniya, E. Milosevic, W. Richardson, K. Sentosun, A. Zangiabadi, D. Gall, J. Vac. Sci. Technol. A 38 (2020) 033406.
2. S.J. Lee, T.H. Kim, B.-H. Jeong, K.N. Kim, G.Y. Yeom. Thin Solid Films 674 (2019) 64.
3. M.Yang, A.A.I. Aarnink, J. Schmitz, A.Y. Kovalgin. Thin Solid Films 646 (2018) 199.
4. И.И. Амиров, Р.В. Селоков, В. Наумов, Е.С. Горлачев, Микроэлектроника, 50 (2021) 3.
5. S. M. Rossnagel, I. C. Noyan, C. Cabral Jr., J. Vac. Scien. Technol. B 20, (2002) 2047.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА СЛАБОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ В ВЧ РАЗРЯДЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

В.С. Желтухин¹, И.Ш. Абдуллин², Д.Д. Николсон¹
V.S. Zheltukhin¹, I. Sh. Abdullin², D.D. Nicholson¹

¹ *Каф.ЛНТБМ, ФГБОУ ВО КНИТУ, ул. К.Маркса, 68, Казань, Россия,
e-mail:vzheltukhin@gmail.com ;*

² *ООО «Плазма-ВСТ», ул. Курская, д. 27, оф. 1000, Казань, Россия*

A molecular-dynamic model of UHMWPE surface modification by a low-intensity flow of low-energy Ar ions generated by a low-pressure RF discharge is considered. It was found that ion bombardment initiates the rupture of intramolecular bonds and the formation of radicals on the UHMWPE surface, it hydrophilic as a result.

Введение.

Обработка материалов в ВЧ разряде пониженного давления (1,33-133 Па) является эффективным способом модификации поверхностных наноструктур [1, 2]. Основным фактором воздействия ВЧ плазмы пониженного давления на материалы является бомбардировка поверхности ионами с энергией от 30 до 100 эВ при плотности ионного тока на поверхность от 0,3 до 1,5 А·м⁻² [1].

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) приобретает гидрофильные свойства после обработки ВЧ разряде пониженного давления в среде аргона, что существенно улучшает адгезионную прочность композиционных материалов на основе СВМПЭ [2]. В результате обработки на поверхности образуются свободные радикалы, которые реагируют с кислородом воздуха и образуют гидрофильные функциональные группы. При этом остаются не выясненными ряд вопросов, касающихся механизма модификации. Детально исследовать механизм взаимодействия плазмы с поверхностью полимерных материалов, в том числе в процессе плазменного воздействия, возможно с помощью метода молекулярной динамики [3].

Целью настоящей работы является исследование модификации СВМПЭ в ВЧ-разряде пониженного давления методами классической молекулярной механики.

Модель плазменной обработки СВМПЭ.

Полиэтилен $[-CH_2-]_n$ является продуктом полимеризации этилена. Полиэтилен относится к кристалло-аморфным полимерам, в нем чередуются аморфные и кристаллические участки (кристаллиты), при этом доля кристаллических участков в СВМПЭ достигает 95-97% [4]. Упаковка макромолекул в кристаллите –

орторомбическая. Поэтому при создании молекулярно-динамической модели СВМПЭ рассматривался кристаллический участок в случае, когда плоскость зигзага ориентирована параллельно поверхности.

Моделирование проводилось для элементарной ячейки полимера размером 4,7x5,5x5,3 нм³. Используются модели объединенного атома (UAM – United Atom Model), в которой звено -CH₂- рассматривается как одна частица и полно-атомная модель (AAM – All Atom Model).

Модель описывается системой уравнений движения взаимодействующих частиц:

$$\frac{d\mathbf{v}_k}{dt} = \frac{1}{m_k} \sum_{l \neq k} \mathbf{F}_{kl}, \quad k = 1, \dots, N+1, \quad \frac{d\mathbf{r}_k}{dt} = \mathbf{v}_k, \quad (1)$$

$$\mathbf{v}_k(0) = \begin{cases} 0, & k = 1, \dots, N, \\ \sqrt{2W_i/m_i}, & k = N+1, \end{cases} \quad \mathbf{r}_k(0) = \mathbf{r}_{k0}, \quad k = 1, \dots, N+1. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{v}_k$ – вектор скорости k -ой частицы, $\mathbf{r}_k$ – ее радиус-вектор, $\mathbf{r}_{k0}$ – координаты начального положения частиц, $\mathbf{F}_{kl}$ – сила, действующая на k -ую частицу со стороны l -ой частицы, m_k – масса k -й частицы, $k = 1, \dots, N$, $m_{N+1} = m_i$ – масса бомбардирующего иона, W_i – его кинетическая энергия, t – время, N – количество атомов в модельной ячейке материала, частица с индексом $N+1$ соответствует налетающему иону. Силы взаимодействия k -го и l -го атомов $\mathbf{F}_{kl}$ задаются с помощью парных или многочастичных потенциалов, $\mathbf{F}_{kl} = -\text{grad } U_{kl}$, где U_{kl} рассчитывается как сумма потенциалов валентных и невалентных взаимодействий [5].

Силовое поле частиц в полиэтилене для модели объединенного атома аппроксимировалось потенциалом Дрейдинга [7], для полно-атомной модели использовался многочастичный полуэмпирический потенциал AIREBO-M [8]. Взаимодействие атома аргона с макромолекулами полиэтилена моделировалось с помощью потенциала Леннард-Джонса [9, 10].

Для решения системы уравнений (1)-(20) использован алгоритм Верле [11, 12]. Модель реализована с помощью пакета LAMMPS [13, 15]. Численное интегрирование системы уравнений (1)-(2) проводилось с шагом по времени $\delta t = 0.1$ фс. Визуализация результатов расчета проводилась в пакете VMD, OVITO [15–17].

Результаты моделирования.

Результаты моделирования показали, что коэффициент распыления составляет от 1 до 5 частиц, в зависимости от энергии налетающей частицы. Распыленные частицы представляют собой коротко-цепочечные радикалы $[-\text{CH}_2-]_n$, $n=2 \div 6$.

Таким образом, при деструкции молекулы СВМПЭ в результате бомбардировки ионом аргона могут возникнуть частицы низкомолекулярных соединений (алкенов, алкилов). Часть из них навсегда покидают поверхность ячейки, часть остается внутри ячейки. При этом в случае вдоль траектории иона образуется заметный трек, представляющий собой разрушенные цепочки молекул ПЭ, и наполненный короткими радикальными остатками, в соответствии с теорией локального теплового пика [18].

Глубина внедрения иона Ag в элементарную ячейку определялась как расстояние от поверхности, на которой ион терял энергию до полного замедления. Глубина внедрения составила 0,85 нм при энергии иона $W_i=10$ эВ, 1,81 нм при $W_i=50$ эВ и 2,8 нм при $W_i=100$ эВ.

Закключение. Таким образом, моделирование показывает, что вследствие разрыва межмолекулярных и межатомных связей и низкоэнергетической ионной имплантации, в поверхностном нанослое возникают нескомпенсированные углеродные связи с длительным временем жизни, способные к образованию функциональных групп после плазменной обработки. В случае межмолекулярного попадания имплантированных ионов возникают напряженные состояния в поверхностном слое, за счет этого возрастает поверхностная энергия. Совокупное действие этих факторов способствует активации поверхности и увеличению адгезии СВМПЭ волокон к матрицам.

1. И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, Н.Ф.Кашапов, Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2000.
2. V.V.Kudinov, N.V.Korneeva, I.Sh.Abdullin, 18th Intern. Conf. on Composite Materials, ICCM-18, Jeju Island, S. Korea.– August 21-26, 2011. Paper AF 253 (USB).
3. Д.К.Рапапорт, Искусство молекулярной динамики, М.–Ижевск: НИЦ «Регуляр. и хаотич. динамика», Ижевский ин-т компьют. исслед., 2012.
4. В.А.Марнихин, Л.П.Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, Л.: Химия, 1977.
5. Х.Т.Холмуродов, М.В.Алтайский, Т.Дардин, Ф.П.Филатов, Физ. элемент. частиц и атомного ядра **34** 3 (2003) 474–515.
6. W.L.Jorgensen, J.D.Madura, C.J.Swenson, J. Am. Chem. Soc. **106** 22 (1984) 6638–6646.
7. S.L.Mayo, B.D.Olafson, W.A.Goddard, J. Phys. Chem. **94** 26 (1990) 8897–8909.
8. T.C.O'Connor, J. Andzelm, M.O.Robbins, J. Chem. Phys. **142**, (2015)024903;
9. R.Rozas, T.Kraska, J. Phys. Chem. C **111** 43 (2007) 15784–15791.
10. B.G.Sumpter, D.W.Noid, B.Wunderlich, Macromolecules **25** 26 (1992) 7247–7255.
11. L.Verlet, Phys. Rev., **165** (1968) 201–214.
12. W.C.Swope, H.C.Andersen, P.H.Berens, K.R.Wilson, J. Chem. Phys., (1982) **76** 637–649.
13. S. Plimpton, J Comp Phys, **117** (1995) 1–19
14. <http://lammps.sandia.gov/>
15. W.Humphrey, A.Dalke, K.Schulten, J. Molec. Graphics. **14** (1996) 33–38.
16. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
17. <https://www.ovito.org/>
18. А.И.Калининченко, В.Е.Стрельницкий, Вопр. Атом. науки и техн., **5** 88 (2005) 159-163.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИТОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ПОТОКА КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ

У.С.Андропова¹, О.А.Серенко¹, В.Н. Черник², Л.С. Новиков²

¹ИНЭОС РАН, Москва, Россия

²НИИЯФ МГУ, Москва, Россия

It is shown that *in situ* filling of polyimide contributes to an increase in the order of material resistance to the effects of atomic oxygen flow, reducing surface degradation during irradiation in comparison with the unfilled matrix.

Проблема повышения стойкости полиимида (ПИ) и других полимерных материалов к воздействию атомарного кислорода (АК) является весьма актуальной.

Перспективный способ повышения стойкости представляет собой введение компонентов, устойчивых к воздействию АК, непосредственно в полимерную матрицу для формирования защитного слоя не только на поверхности полиимида, а по всему его объему. В настоящее время самым распространенным способом получения таких композиционных материалов является золь-гель метод и, в частности, метод наполнения полимерной матрицы *in situ*, при котором защитные частицы формируются непосредственно в объеме полимера. В данной работе продолжены исследования этого метода, начатые авторами в работах [1, 2], в которых рассматривались полиимидные нанокompозиты с введенными прекурсорами-металлоалкоксисилоксанами с центральными атомами металлов Al, Fe, Zr, Cr. В дополнение к этим металлам исследуются нанокompозиты с Hf, Ti Ga.

Методами ИК- и КР-спектроскопии было установлено что вне зависимости от типа центрального атома размер образующихся в полимере частиц не превышает 15 нм. Так же было доказано, что при *insitu* наполнении ПИ и со-ПИ в частицах наполнителя на основе металлоалкоксисилоксанов сохраняются связи М-О-Si-O-Si, т. е. частица имеет гибридную структуру, состоящую из связанных блоков (М-О-Si-O-Si) и (Si-O-Si). Установлено, что отсутствует взаимодействие между поверхностью частиц и полимером.

Использование перечисленных прекурсоров дисперсной фазы не ухудшает уникальные термические свойства полимеров, повышается их температура стеклования, как это видно из данных, приведенных в Табл.1, 2.

Таблица 1. Термические свойства ПИ, металлоалкоксисилоксанов на композитной основе

Образец	Концентрация прекурсора, мас. %	T _g , °C	T _d , °C	T _{5%} , °C	T _{dm} [*] , °C	Содержание кокса, мас. %
ПИ	0	381	497	570	-	0
Al-силоксан	100	-	268	310	-	86
Fe-силоксан	100	-	235	290	-	80
Cr-силоксан	100	-	271	367	-	56
Zr-силоксан	100	-	278	362	-	87
Hf-силоксан	100	-	247	416	-	90
Nb-силоксан	100	-	259	334	-	86
ПИ-Al-силоксан	3	390		538	497	13
	14	390		456	497	6
ПИ-Fe-силоксан	3	395		476	415	8
	14	389		450	420	14
ПИ-Cr-силоксан	3	386		480	457	4
	14	371		407	445	7
ПИ-Zr-силоксан	3	387		550	497	10
	14	386		507	497	17
ПИ-Hf-силоксан	3	387		548	497	8
	14	393		573	497	18
ПИ-Nb-силоксан	3	381		566	497	12
	14	386		572	502	13
	25	387		525	511	26

T_{dm} – температура начала термоокислительной деградации матричного полимера.

Таблица 2. Термические свойства со-ПИ* и композитов на его основе

Образец	Концентрация прекурсора, мас. %	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	T _{5%} , °C
со-ПИ	0	224	433	442
со-ПИ-Cr-силоксан	3	224	381	437
	14	224	381	379
со-ПИ-Hf-силоксан	3	224	391	455
	14	224	391	450
со-ПИ-Nb-силоксан	3	224	382	450
	14	-	382	450

*термогравиметрическая кривая матричного полимера содержит две ступени с разными температурами начала разложения (T_{d1} и T_{d2})

Для определения стойкости к АК образцы облучались пучком кислородной плазмы, формируемым в плазменном ускорителе установки, имитирующей условия на низкой околоземной орбите. Установка состоит из вакуумной камеры, в которой размещен плазменный ускоритель. С помощью вакуумной откачки криогенными насосами в камере поддерживается давление $(0.5-2) \cdot 10^{-2}$ Па при расходе

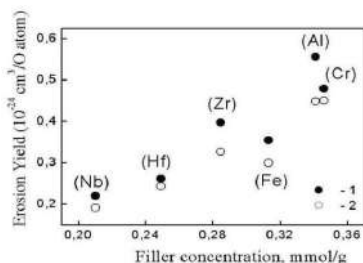
плазмообразующего газа-кислорода 0.5 л*Па/с. При этом эффективная плотность потока АК по полиимидному эквиваленту составляет $(3-4) \cdot 10^{16}$ ат см²/с.

В эксперименте для определения интенсивности воздействия использовался метод эффективного флюенса (ЭФ)]. По этому методу реальный флюенс частиц приводится к некоторому флюенсу атомов О, вызывающему эквивалентные потери массы образца при энергии равной 5 эВ. ЭФ определяется по потерям массы образца-свидетеля из эталонного материала – полиимида с известным коэффициентом эрозии $4,3 \cdot 10^{-24}$ г/см² при 5 эВ. Измерение массы образцов производилось вне вакуумной камеры на аналитических микровесах HR-202i с ценой деления 10 мкг до и после каждого цикла облучения потоком плазмы. По изменениям массы образцов с учетом экспонированной площади вычислялись удельные потери массы.

Таблица 3. Удельные потери массы в мг см-2 для нанокмпозитов с разными центральными атомами при увеличении флюенса АК

Флюенс, 10 ²⁰ см ⁻²	Ti	Ti	Ti	Ga	Ga	Ga	нет	Hf	Hf	Полиимид ПМ
0	0	0,00	0	0	0	0	0	0	0	0
3,80	0,19	0,14	0,05	0,31	0,19	0,12	1,2	0,16	0,25	1,63
7,4	0,32	0,27	0,12	0,43	0,37	0,19	1,7	0,24	0,45	3,17
10,5	0,33	0,3	0,12	0,44	0,5	0,28	1,8	0,25	0,52	4,49
13,40	0,37	0,37	0,16	0,52	0,67	0,3	1,9	0,32	0,64	5,74

Количественная оценка степени разрушения полимера производилась по величине коэффициента эрозии (R_m), вычисляемому по отношению удельных потерь массы материала к эффективному флюенсу атомарного кислорода, который в свою очередь определяется по удельным потерям массы образца-свидетеля.



Экспериментально доказано, что нет прямой зависимости между геометрическими параметрами наноразмерного наполнителя, термическими свойствами гибридных частиц и нанокмпозитов со способностью последних выдерживать поток плазмы кислорода. Исходя из того,

что эффективность защиты полимера наполнителем от воздействия атомарного кислорода зависит от числа «защитных элементов» в полимере, в качестве количественной характеристики «числа защитных элементов» ПИ-пленки предложено использовать число молей образующегося в результате гидролитической

поликонденсации сетчатого органо-неорганического полимера, формирующего дисперсную фазу в ПИ.

На рисунке приведена Зависимость коэффициента эрозии нанокompозитов от концентрации наполнителя в ммоль/г на основе различных металлоалкоксисилоксанов. Тип центрального атома-прекурсора указан в скобках. Нанокompозиты получены методом *insitu* наполнения ПИ. Концентрация прекурсора 14 мас. %.

При близком весовом содержании частиц (~8 мас. %) концентрации наполнителя, выраженные в единицах ммоль/г, различаются. Хорошо прослеживается влияние природы центрального атома металла прекурсора на эрозионную стойкость нанокompозитов. Например, высокая эффективность защиты, характеризуемая низким коэффициентом эрозии нанокompозита, достигается при меньшем числе «элементов защиты» наполненной пленки в случае применения в качестве прекурсора дисперсной фазы Nb-силоксана. Эффективность использования Al-силоксана, по сравнению с ним, в решении задачи повышения эрозионной стойкости ПИ-покрытий, меньше.

Таким образом, экспериментально доказано, что введение гибридного наполнителя позволяет «корректировать» эрозионную стойкость к АК нанокompозитов на основе ПИ и со-ПИ, при этом не влияя на исходные термические показатели полимеров. Предложенный нами ранее подход к оценке эффективности разных наноразмерных наполнителей, основанный на построении зависимости коэффициента эрозии композитной пленки (покрытия) от концентрации наполнителя, выраженной в ммоль/(г полимера), позволяет сравнивать эффективность применения наноразмерных наполнителей разного элементного состава при разработке новых материалов на различных по структуре полиимидных матрицах.

Защитная функция гибридных наночастиц на основе металлоалкоксисилоксана основана на комбинации нескольких процессов: предотвращение проникновения АК внутрь полимерной пленки и абляции материала, изменение окислительной деструкции полимера из-за рекомбинации образующихся радикалов на поверхности наночастиц, самовосстановление защитного внутреннего слоя под действием АК за счет постреакционной конденсации гидроксильных групп, скорость протекания которой зависит от химической структуры заместителя у атома кремния в наночастицах. Катализатором этой реакции является атом металла, входящий в блок M-O-Si гибридной частицы.

О ПРОЦЕССАХ ИОНИЗАЦИИ И ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ В КАТОДНОМ ПЯТНЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В ВАКУУМЕ

В.Н. Арустамов, Х.Б. Ашуров, И.Х. Худойкулов, Б.Р.Кахрамонов, А.М.Журавлев.

V.N. Arustamov, Kh.B. Ashurov, I.Kh. Khudakulov, B.R. Kakhramonov, A.M.

Juravlev.

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий

АНРУз, Ташкент, Узбекистан; arustamov@iplt.uz

Показано, что при плотности электронного тока 10^6 А/см² вероятность ионизации близка к единице вплоть до концентраций $7.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и начинает падать при больших концентрациях. В результате перезарядки ионов на расстоянии $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-6} см от катода возникает слой ионов, создающий поля до $5 \cdot 10^7$ В/см.

It is shown that at an electron current density of 10^6 A / cm², the ionization probability is close to unity up to concentrations of $7.5 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ and begins to decrease at high concentrations. As a result of the recharging of ions at a distance of $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-6} cm from the cathode, a layer of ions appears, which creates fields up to $5 \cdot 10^7$ V / cm.

Изучение процессов катодном пятне вакуумного дугового разряда уделяется повышенное внимание из-за широких возможностей формирования инновационных технологических методов обработки очистки, металлической поверхности, нанесения антикоррозионных, износостойких покрытий, реализации новых схем процессов синтеза мелкодисперсных, наноматериалов. обеспечивающих существенное увеличение срока службы изделий энерго- ресурсо сбережение. Решающая роль в достижении высокоэффективного технологического воздействия принадлежит ионной компоненте в плазменном образовании катодном пятне

Особой интересен представляет факт наличия быстрых ионов, с энергией на уровне 100эВ,двигающихся к аноду и участвующих в токопереносенаряду с электронами. И составляющий до 8% от тока разряда [1]. Этому явлению и уделено внимание в настоящей работе. При аналитическом изучении этого вопроса исключим наличие многократной ионизации, и ограничимся рассмотрением одномерной задачи.

Плотность тока F эмиссии электронов определяется уравнением Фаулера-Нордгейма, одна из записей которого имеет вид [2]:

$$j_e = \frac{1,55 \cdot 10^{-6} E_c^2}{t^2(y) \varphi} \exp \left[-\frac{6,85 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \theta(y)}{E_c} \right] \quad (\text{А см}^{-2}) \quad (1)$$

Где E_c - напряженность электрического поля, в $B \cdot c \cdot m^{-1}$; φ – работа выхода электрона, в эВ; $t(y) \approx 1$ и $\theta(y)$ – функции, табулированные Нордгеймом, где $y = \frac{3,62 \cdot 10^{-4} \sqrt{E_c}}{\varphi}$.

Зависимость вероятности ионизации атомов в катодном пятне от концентрации для $\theta(y)$ имеют крутой наклон. А для реализации плотности тока F эмиссии $j_e > 10^6 \text{ А см}^{-2}$ необходимо сильное электрическое поле ($E_c > 10^7 \text{ В см}^{-1}$).

Которое в нашем случае в КП вакуумной дуги создается объемным зарядом тока ионов на катод. Согласно формуле Мак-Коуна, напряженность электрического поля определяется выражением [3]:

$$E_c^2 = 7,57 \cdot 10^5 U_c^{0,5} \left[\left(\frac{m_e}{m_i} \right)^{0,5} j_i - j_e \right] (\text{В см}^{-2}) \quad (2)$$

(2) следует, что для формирования электрического поля E_c необходима плотность тока ионов, определяемая следующим выражением

$$j_i = \frac{3,07 \cdot 10^{-8} E_c^2}{U_c^{0,5} A_c^{0,5}} (\text{А см}^{-2}) \quad (3)$$

Разделив (1) на (3), для отношения плотности тока электронов к плотности тока ионов получаем выражение вида

$$\frac{j_e}{j_i} = \frac{50,5 U_c^{0,5} A_c^{0,5}}{\varphi} \exp \left[- \frac{6,85 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \theta(y)}{E_c} \right] \quad (4)$$

Как следует из (4), зависимость отношения j_e/j_i от φ и E_c очень сильная.

При относительно малых токах дуги наблюдаются интенсивные колебания катодного падения потенциала с амплитудой до $U_c=100-150\text{В}$. При этом для появления $U_c \approx 10^2 \text{ В}$ при $L \leq 10^{-8} \text{ Гн}$ требуется скорость спада тока $\dot{I} \geq 10^{10} \text{ Ас}^{-1}$. Полагаем что формирование импульсов U_c является внутренним свойством КП. Основным механизмов генерации всплесков U_c может служить интенсивная резонансная перезарядка ионов на встречном потоке испаренных атомов. С ростом интенсивности испарения область последних перезарядок ионов приближается к катоду, что вызывает рост электрического поля у поверхности катода. Увеличение напряженности электрического поля обуславливает рост плотности тока F (или T-F) эмиссии, и, соответственно, мощности джоулевого нагрева.

Сечение резонансной перезарядки иона примерно на два порядка больше газокинетического сечения соударения атомов. Поэтому на длине свободного пробега атома происходит более десятка актов перезарядки ионов. На расстоянии $\sim \lambda_a$ от

поверхности катода основная масса атомов движется по траекториям, близким к нормали. Следовательно, в результате интенсивной перезарядки ионов на встречном потоке атомов слой ионов отбрасывается от катода, работа по разведению зарядов в случае КП осуществляется за счет части кинетической энергии атомов. Время процесса интенсивной перезарядки будет определяться временем поступления интенсивного потока атомов при взрывном испарении катода, которое можно оценить из выражения

$$\Delta t_n \sim \frac{\Delta h}{v_3} \exp\left(-\frac{\lambda_d}{kT}\right)$$

(здесь Δh – толщина перегретого слоя, v_3 – скорость звука). Очевидно, что минимальное значение $\Delta t_m \sim \frac{\Delta h}{v_3}$ (в действительности оно примерно на порядок большее). Если принять $\Delta h \sim 1$ мкм, то $\Delta t_m \sim 3 \cdot 10^{-10}$ с, а действительное значение $\Delta t_n \sim 3$ –5 нс. Реализация всплесков U_c вследствие резонансной перезарядки ионов соответствует закону сохранения энергии, импульса и заряда, а большое значение сечения взаимодействия, делает этот процесс вполне вероятным.

В контексте колебаний U_c следует учесть неравномерность поступления паров, обусловленное, временем жизни катодного пятна

При росте интенсивного испарения катодное падение потенциала снижается до уровня $U_c = U_c \min$. При снижении U_c уменьшается энергия (температура) электронов. Это приводит к уменьшению сечения ионизации атомов. Следовательно, концентрация ионов не будет изменяться столь резко. При снижении интенсивности испарения катода растет U_c , соответственно, растет средняя вероятность ионизации атомов. Хорошо известно, что сечение ионизации принимает максимальное значение при $E_c = (4-5)U_c$, а затем уменьшается. Расчеты показали, что снижение интенсивности испарения катода на 50-60% относительно номинального уровня ещё не приводит гибели КП.

Таким образом, катодное падение потенциала кроме таких важнейших функций, как ускорение до необходимой энергии электронов, ускорения ионов бомбардирующих и нагревающих катод до температуры, обеспечивающей атомно-ионный баланс и «участия» в формировании сильного поля, выполняет роль «регулятора» вероятности ионизации атомов в КП. В результате концентрация ионов и плотность тока ионов на катод изменяются не очень сильно. КП, будучи открытой системой, в значительной степени способно к саморегулированию и самосогласованию параметров пятна. В этом процессе участвуют причинно-следственные связи (положительные и отрицательные), возникающие в КП.

С учетом того что КП постоянно генерируются и отмирают катодное падение потенциала подвержено хаотичным колебаниям с амплитудой до 100-150В. Временной масштаб изменения параметров КП составляет $\sim 10^{-9}$ - 10^{-8} с. Время туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер можно оценить из соотношения неопределенности $\Delta T \sim \hbar / \Delta E$. Если принять $\Delta E \sim \varphi$, то $\Delta T \sim 10^{-15}$ с. Следовательно, электроны практически синхронно “реагируют” на изменение электрического поля и поля температур.

Прикатодную область разряда можно разделить на три области, определяемые сечениями перезарядки, упругого соударения атомов и ионизации электронным ударом. При этом электрическое поле, определяемое уравнением Маккоуна [4], локализовано в области свободного пробега ионов, и электроны достигают области граничную область имея энергию катодного падения. Вероятность ионизации каждого атома в катодном пятне будет равна

$$P = n_e v_e \sigma_e \tau_a$$

где n_e и v_e – соответственно концентрация и скорость электронов; σ_e – сечение ионизации атома электронами с энергией E_e ; τ_a – время нахождения атома в ионизационной области. Если положить $x = \lambda_e$, то можно получить для P_i .

$$P_i = \frac{3\gamma j_e \sigma_i}{2e v_t n_a \sigma_a}$$

где $\gamma = (\lambda_e / \lambda_a)^2$; n_a и σ_a – соответственно концентрация и сечение упругого соударения атомов. Так как γ и v_t (при $E_e > 10$ эВ и $T = (3-4.5) \times 10^3$ К) изменяются не очень сильно, то P_i примет вид

$$P_i = A \frac{j_e \sigma_i}{n_a},$$

где $A = 3\gamma / 2e v_t \sigma_a$ (для меди $A \approx 3 \cdot 10^{30} \text{ а}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$).

При $\sigma_i = 2.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [4] можно получить (рис. 2), что вплоть до ($n_a \approx 7.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $j_e = 105 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ вероятность ионизации, равная единице, начинает падать при $n_a > 7.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. По-видимому, этим и объясняется значительное снижение степени ионизации при переходе к материалам с высокой упругостью пара (типа Zn, Cd).

Особо важна область, где происходит интенсивная резонансная перезарядка ионов (сечение $\sigma_{\text{рез}} \approx 10^{-14} \text{ см}^2$ [5]), в результате которой происходит обмен зарядами

между ионами и атомами. После перезарядки ион движется некоторое время Δt от катода (т. е. против поля) и оказывается смещенным на расстояние Δx , что объясняется тем что масса атомов движется от катода, а ионы к катоду по траекториям, близким к нормали). Если положить $E = \text{const}$ (что возможно при $\Delta x < \lambda_i$), то

$$\Delta x = \frac{kT}{g_i E}.$$

Время между двумя соударениями, приводящими к перезарядке, определяется выражением вида $\tau_{\text{рез}} = 1/n_a v_{\text{отн}} \sigma_{\text{рез}}$, где $v_{\text{отн}}$ — относительная скорость иона и атома ($v_{\text{отн}} \approx 10^5$ см*сек⁻¹). Если $2\Delta t \geq \tau_{\text{рез}}$, то перезарядка повторяется, а ионный ток на катод существенно снижается. Потоки атомов и скорости испарения, при которых выполняется условие $\Delta t \geq (1/2) \tau_{\text{рез}}$, определяются

$$v_a \geq \frac{E g_i}{2 m_i \sigma_{\text{рез}} v_{\text{отн}}}, G \geq \frac{E g_i}{2 \sigma_{\text{рез}} v_{\text{отн}}}$$

где v_a и G — соответственно поток атомов и скорость испарения из пятна.

При увеличении температуры катодного пятна область перезарядки ионов приближается к катоду до расстояний $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ см. При катодном падении потенциала 10 – 20 В возникают поля $\sim (2-5) \cdot 10^7$ в*см⁻¹.

При подобных полях громадные плотности тока (10^7 - 10^8 а*см⁻²) термоавтоэлектронной эмиссии разогревают катод джоулевым теплом и теплом Ноттингама, приводя к взрыву эмиттера. В результате взрыва катодное пятно разрушается, чем, по-видимому, и объясняется очень малая (несколько микросекунд) продолжительность существования элементарных катодных пятен [1] и дугового разряда в области малых токов. При увеличении тока дуги (увеличении числа пятен) отдельные взрывы – распады не играют большой роли в общем дуговом цикле, что приводит к увеличению вероятности существования разряда.

Литература

- [1] И. Г. К е с а е в. Катодные процессы электрической дуги. Изд. «Наука», М., 1968.
- [2] Е. А. Литвинов, Г. А. Месяц, А. Ф. Шубин. Изв. вузов, № 4, 147, 1970.
- [3] А. Финкельбург, Г. Мекке. Электрические дуги и термическая плазма. ИЛ, М., 1961.
- [4] S. S. Mackeown. Phys. Kev., 34, 611, 1929.
- [5] Б. М. Смирно в. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, М., 1968.

Анализ условий формирования анодного пятна вакуумной дуги и реакция анодного падения потенциала на инъекцию плазмы

В.Н. Арустамов, Х.Б. Ашуров, И.Х. Худойкулов.

V.N. Arustamov, Kh.B. Ashurov, I.Kh. Khudaykulov.

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий

АНРУз, Ташкент, Узбекистан; arustamov@iplt.uz

В процессе исследования изучалось влияние инъекции контролируемых потоков плазмы в прианодную область разряда на анодное падение потенциала.

In the course of the study, the effect of injection of controlled plasma flows into the near-anode region of the discharge on the anodic potential drop was studied.

В качестве анода использована молибденовая фольга толщиной 120 мкм. Для ограничения рабочей поверхности со стороны исследуемого разряда анод покрывался слюдяной пластинкой, в котором имелось отверстие $\varnothing 6,2$ мм. В качестве катода использовался молибденовый прут $\varnothing 4$ мм, расположенный соосно с отверстием в аноде на расстоянии 12 мм. Для инъекции плазмы использовался вспомогательный разряд с противоположной стороны анода. Электродная система выполнена таким образом, что аноды у этих разрядов были общими. Источником питания разрядов являлась искусственная длинная линия z_1 , длительность разряда которой составляла 35 мкс. Вспомогательный разряд инициировался плазмой основного разряда. Характерные осциллограммы тока и напряжения приведены на рис.1. Как следует из осциллограмм разряда, начальная стадия напряжения разряда характеризуется отсутствием неустойчивостей, а в завершающей стадии возникают колебания напряжения с размером $\Delta U = 20 - 25$ В. На основании напряжения стабильной фазы разрядов строилась вольт-амперная характеристика исследуемого дугового

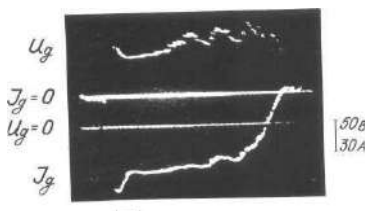


Рис.1 Осциллограмм тока и напряжения дугового разряда.

разряда. Результаты, полученные при обработке осциллограмм разрядов, приведены на рис.1, кривая 1. Как видно из рис. 1, напряжение разряда с ростом тока разряда от

50 до 80 А возрастает от 60 В до 140 В. Очевидно, такое возрастание напряжения связано с формированием положительного анодного падения потенциала. Если принять $U_k = 20$ В, то $U_a = 40 - 120$ В. Несмотря на большие U_a , анодное пятно не формировалось вследствие малой длительности разряда. В другой серии экспериментов, кроме исследуемого разряда, возбуждался вспомогательный разряд. Поток плазмы, поступающий в прианодную область, определяется током вспомогательного разряда. Характерные осциллограммы напряжения и тока приведены на рис.2. Как следует из рис.2, при инжекции плазмы при анодной области происходит резкое уменьшение напряжения разряда, следовательно, и анодного падения. Интересно отметить, что устойчивая фаза напряжения формируется с запозданием 8 мкс, что обусловлено, по-видимому, конечной скоростью распространения плазмы и формированием вспомогательного разряда. Полученные результаты зависимости напряжения исследуемого разряда U от тока вспомогательного разряда I_b приведены на рис.2 кривая 2. Как следует из рис., зависимость $U = f(I_b)$ в исследованном диапазоне токов напряжения изменяется от 5В до 45 В при изменении тока вспомогательного разряда от 150 А

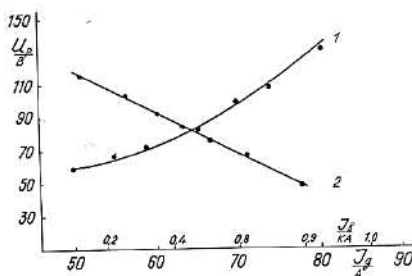


Рис.2. Вольт-амперная характеристика дугового разряда, кривая 1 – и зависимость напряжения разряда от тока вспомогательного разряда осуществляющего инжекцию плазмы в прианодную область исследуемого разряда, кривая - 2.

При формировании анодного пятна напряжение дугового разряда обычно составляет 40 - 50 В. Таким образом, при токах вспомогательного разряда $I_b \cong 1$ кА инжектируемая плазма обеспечивает в прианодной области условия, характерные для анодного пятна.

Определим концентрацию плазмы вспомогательного разряда, поступающую в калиброванное отверстие анода. Согласно выражению 2, определяющему концентрацию катодной плазмы на расстоянии L от поверхности, получим, что в прианодную область в единицу времени поступает поток ионов, равный

$$N_i = \frac{\alpha I_g d_a^2}{8L^2 g_i} \quad (1)$$

где d_a - диаметр отверстия в аноде.

Для тока вспомогательного дугового разряда ~ 1 кА имеем $N_i = 10^{21} \text{ с}^{-1}$. С учетом $\bar{v}_i = 10^5 \text{ см/с}$ получим концентрацию ионов, обеспечивающих нейтрализацию объемного заряда тока электродов на анод, близкую единице

$$n_i = \frac{\alpha I_g}{2\pi L^2 g_i v_i} \approx (2,5 - 3) 10^{14} \text{ см}^{-3} \quad (2)$$

Таким образом, концентрация ионов, обеспечивающая уменьшение анодного падения потенциала на 40-50 В, составляет $\sim (2,5-5) 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При учете нейтральной компоненты катодной плазмы, проникающей через отверстие в аноде с последующей ее ионизацией в прианодной области исследуемого разряда, искомая концентрация несколько возрастает. Однако увеличение концентрации не может быть существенным, так как степень ионизации катодной плазмы близка к 100 % [1].

Экспериментально полученная величина относительной ионизации эродированного потока в, для молибдена составляет $f = 90 \%$. С учетом микрокапельной составлявшей эта величина рассматривается как нижняя граница относительной ионизации. Испарение же микрокапель на расстояниях, значительно превышающих катодную область, ничтожно мало. Следовательно, нельзя ожидать заметного увеличения концентрации ионов в прианодной области разряда.

Таким образом, характерный масштаб концентрации ионов в прианодной области, соответствующий условию функционирования анодного пятна, должен быть не более $n_i \cong 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Эти концентрации соответствуют давлению 5,10 Па и температуре анодного пятна $T = 3500-3600 \text{ К.}$ (для Мо)

Заключение

Проведенное экспериментальное исследование влияния инъекции контролируемых потоков плазмы в прианодную область на прианодное падение потенциала показало, что при концентрации ионов $n_i \cong 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ происходит нейтрализация объемного заряда тока электронов. При этом анодное падение потенциала уменьшается до уровня, характерного для разряда с анодным пятном $\sim (20-30 \text{ В})$. Соответствующая этим концентрациям температура анодного пятна для молибденового анода оказывается не менее $T=3500 \text{ К.}$ Верхний предел температуры определяется вероятностью ионизации паров в прианодной области разряда.

Литература

1. Барвинок, В.А. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления / В.А. Барвинок, В.И. Богданович. – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с

Вакуумно- дуговая обработка поверхности конструкционных материалов.

В.Н. Арустамов, Х.Б. Ашуров, И.Х. Худойкулов, Б.Р.Кахрамонов, А.М. Журавлев.

V.N. Arustamov, Kh.B. Ashurov, I.Kh. Khudakulov, B.R. Kakhramonov, A.M. Juravlev.

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий

АНПУз, Ташкент, Узбекистан; arustamov@iplt.uz

В работе исследовалось влияние обработки обрабатываемой поверхности плазмой вакуумного дугового разряда рабочей поверхности изделия перед нанесением функциональных покрытий.

The work investigated the effect of processing the surface to be treated by the plasma of a vacuum arc discharge of the working surface of the product before the application of functional coatings.

Объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования выбраны следующие марки сталей: низкоуглеродистая холоднокатаная сталь 0810.. 10ХНДП, 08 КП и сталь ОХ18Н9Т. Оценивалась возможность повышения адгезии и, соответственно, защитных свойств лакокрасочных покрытий после обработки поверхности электродуговым методом. Использовано 5 лакокрасочных покрытий. Адгезионная прочность и долговечность покрытия иногда в большей степени зависят от тщательности подготовки поверхности, чем от качества краски. В данной работе в качестве предварительной подготовки поверхности перед окрашиванием предлагается использовать метод электродуговой очистки. Способ удаления с поверхности металлов и сплавов окислы и загрязнений с использованием устойчивого электродугового разряда в вакууме заключается в том, в режиме с холодным катодом, основная энергия разряда выделяется в области катодных пятен, перемещающихся хаотически по поверхности электрода. (до 10^7 Вт/см²), происходит

В качестве параметров оценки состояния поверхности стальных образцов после ЭДВО рассматривали шероховатость, микротвердость и содержание поверхностного углерода. Шероховатость определялась измеряли на приборе профилографе-профилометре (модель 201 завода "Калибр")

Результаты исследований

В таблице 1. приведены результаты определения длительности испытаний образцов до появления пузырей различных размеров. Анализ результатов. Показал что, эффективность использования ЭДВО колеблется в значительных пределах -от 0,15до 27,0, Время до появления мелких роста пузырей диаметром 1мм, связанных чаще всего с дефектами поверхности металла, на обработанных ЭДВО образцах составляет для сталей 08КП и 10ХНДП величины 7196 - 3716ч., на обезжиренных - 264,720ч.,соответственно. Обнаружены случаи, когда ЭДВО увеличивает скорость роста пузырей. При этом для одного и того же вида покрытия эффективность очистки резко меняется при смене марки окрашиваемой стали. Так, для системы из однослойного электроосажденного грунтовочного покрытия из грунтовок ЭП-0190 переход от холоднокатаной малоуглеродистой кипящей стали 08КП к холоднокатаной низколегированной стали 10ХНДП приводит увеличению эффективности применения ЭДВО втрое, тогда как для однослойного покрытия из грунт-эмали ЭП-4312-86 переход от стали 10ХНДП к стали 08КП приводит к десятикратному увеличению времени до появления пузырей диаметром 1 мм на поверхностях, обработанных электродуговым методом. Прочерк в некоторых графах таблицы свидетельствует об отсутствии пузырей данного размера на поверхности покрытий. Все прочерки относятся к покрытиям, сформировавшимся на поверхности образцов после ЭДВО.

Время до появления пузырей на покрытиях.

Испытание в дистиллированной воде.

Таблица 1

Марка лакокрас. Материал	Марка стали	Диаметр пузыря, мм	Время до появления пузырей на образцах, час.		Величина отношения
			С обработкой	Без обработки	
1	2	3	4	5	6
Грунт эмаль	08КП	1	7196	264	124
		2	7196	720	

ЭП-1236		5	-	7000	
		8	-	8500÷12476	
	ЮХНДП	1	3716	336	II,0
		2	7196	7196	1,0
Грунт эмаль	08КП	1	336	264	1,3
		2	-	720	
ЭП -5287	ЮХ18Н9Т	0,5	-	12476	
Состав ХП-5274	08 КП	0,5	-	8396	
Грунтовка ЭП 0190	ЮХНДП	1	3716	1244	3,0
	0810 АНО	1	-	8396	
	08 КП	1	3716	3716	1
Грунт- эмаль	ЮХНДП	1	1244	8396	0,15
	08 КП	1	12497	1244	10
ЭП 4312-86		3	-	8396	

В таблице 1. приведены результаты по оценке доли поверхности, занятой продуктами коррозии в процессе испытания образцов, обработанных электродуговым методом и обезжиренных органическими растворителями.

Анализ результатов таблицы 3. позволил заключить, что величина эффективности применения ЭДВО колеблется в пределах двух порядков от 1 до 124. При этом максимальные величины достигнуты на покрытиях с хорошими защитными свойствами, таких как эпоксидное покрытие адгезионного типа ЭП-1236, где за 12476 ч испытаний доля пораженной поверхности не превышает 1% на стали 08КП и однослойное эпоксидное покрытие из грунт-эмали ЭП-5287-86, где в тех же условиях доля пораженной поверхности не превысила 5%. Покрытие изолирующего действия на основе хлорсульфированного полиэтилена ЭП-5274 на всех использованных сталях не имело поражений за 12476 ч испытаний при электродуговой очистке перед окрашиванием. Однослойное тонкое электроосажденное покрытие из грунтовки ЭП-0190

/толщина 17-18 мкм/ оказалось очень чувствительным к состоянию поверхности окрашиваемой стали. Так, на стали 080покрытие, нанесенное на поверхность с ЭДВО, через 12476 ч осталось неповрежденным. Тогда как после 7000 ч покрытия на сталях 08КПи 10ХНДП имели 5% поражений. Десятикратное увеличение срока испытания покрытия из эмали ЭП-4312-86 отмечено на стали 08КПза счет применения электродуговой обработки.

Доля поверхности занятой коррозионными поражениями.

Заключение.

Установлено, что эффективность применения ЭДВО перед окрашиванием связана с исходными параметрами стали и составом лакокрасочной композиции. Резко возрастают водостойкость и защитных свойства лакокрасочных покрытий, эксплуатирующийся в жестких условиях воздействия подкисленного раствора хлорида натрия. Обнаружена возможность применения низколегированных сталей после ЭДВО в окрашенном виде, тогда как обезжиренные стали типа 10ХНДП после окрашивания проявляют чрезвычайно низкие защитные свойства вследствие высокого содержания поверхностного углерода после прокатки.

В результате проведенного исследования установлена возможность повышения долговечности лакокрасочных покрытий за счет обработки поверхностей низкоуглеродистых и легированных сталей методом электродуговой вакуумной очистки (ЭДВО). Основными положительными эффектами электродуговой вакуумной очистки являются: - уменьшение скорости роста пузырей - основного дефекта лакокрасочных покрытий, возникающего в эксплуатационных условиях; - снижение роста распространения коррозионного поражения на основной части окрашенных образцов; - рост длительности латентного периода до появления первых коррозионных поражений на окрашенных поверхностях.

**ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ СИНТЕЗЕ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**FORMATION OF TUNGSTEN CARBIDE NANOPARTICLES DURING SYNTHESIS
BY PLASMOCHEMICAL METHOD**

Х.Б. Ашуров, В.Н. Арустамов, И.И. Худайкулов, Ж.Р. Равшанов, Д.Т. Усманов
Kh.B. Ashurov, V.N. Arustamov, I.I. Khudaykulov, J.R. Ravshanov, D.T. Usmanov

*Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33,
100125, Ташкент, Узбекистан, e-mail: usmanov@iplt.uz
Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon
Yoli street 33, Tashken, Uzbekistan, e-mail: usmanov@iplt.uz*

In this work, the formation of tungsten carbide nanopowders directly from tungsten oxide using plasma chemical reduction synthesis method are discussed. An experimental setup has been developed for plasma-chemical synthesis of tungsten carbide nanopowders, which allows them to be obtained directly from tungsten oxide to create nanostructured hard alloys.

Новые направления науки и технологии такие как нанотехнологии и наноматериалы стали быстро развиваться в конце прошлого века [1]. Это обусловлено стремлением к миниатюризации изделий, уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии, необходимостью разработки и внедрения материалов с качественно и количественно новыми свойствами, развитием новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации, практическим внедрением современных приборов исследования, диагностики и модификации наноматериалов (сканирующая зондовая микроскопия), развитием и внедрением новых технологий, представляющих собой последовательность процессов литографии, технологий получения нанопорошков. К настоящему времени направление наноструктурных исследований уже почти полностью сместилось от получения и изучения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т. е. создания изделий, устройств и систем с наноразмерными элементами [2]. В настоящее время, карбид вольфрам (WC) является одним из используемых сплавов в технике для изготовления различных инструментов, требующих высокой твёрдости и коррозионной стойкости благодаря своим необычным свойствам, таким как высокая температура

плавления, превосходная твердость, низкий коэффициент трения, высокая стойкость к окислению и хорошая электрическая проводимость [1]. Кроме этого применение WC в области каталитической промышленности очень перспективно [3]. Однако резкое повышение физико-механических свойств материалов ожидают только при использовании порошков нанометрового размера (менее 100 нм). Поэтому, разработка и развития технология синтеза и анализа нанопорошков карбида вольфрама являются актуальной в этой области.

Одним из распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов является плазмохимический синтез [4]. Он осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. В настоящей работе обсуждается развитие методики и технология получения нанопорошков карбида вольфрама путем плазмохимического восстановительного синтеза непосредственно из оксида вольфрама для создания наноструктурных твердых сплавов.

Для осуществления поставленных задач разработана экспериментальная установка низкотемпературной плазмы дугового разряда для получения нанопорошков WC путем плазмохимического восстановительного синтеза непосредственно из оксида вольфрама. Для реализации плазмохимического процесса синтеза наночастиц карбида вольфрама вакуумно-дуговым методом, разработана электродная система коаксиального типа. В этой системе зажигание электрической дуги, имеющей ток разряда, равный 80-200 А, и напряжение разряда, равное 20-30 В производится между графитовым электродом (катод) и композитным (анод) электродом. Композитный электрод представляет собой графитовый стержень с просверленной полостью по центру и наполнен кислородсодержащим соединением вольфрама, выбранным из группы, содержащей WO_3 , $W(CO)_6$, причем массовое содержание графита и соединения вольфрама выбирают в соотношении, равном от 1:0,5 до 1:2. Поддержание условий горения дуги осуществлено путем варьирования межэлектродного, распыления композитного электрода в электрической дуге и осаждения полученных наночастиц на охлаждаемый экран. Технический результат достигается реализацией процесса синтеза наночастиц карбида вольфрама, в плазме, генерируемой в катодной области разряда катодных пятнах, на отрицательном электроде катоде и состоящей из материала компонентов составного катода - окиси вольфрама и углерода.

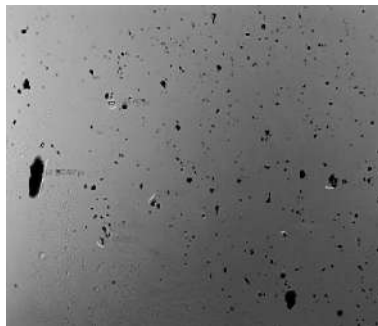


Рис1. Микрофотография порошка, синтезированного в процессе генерации плазменного потока вакуумным дуговым разрядом

Выяснено, что температура плазмы сильно зависит от рабочего вакуума в камере. Рабочий вакуум в технологической зоне составлял 0.1-0.01 Па и температура плазмы была приблизительно 4000 К. Генерация плазменного потока с поверхности составного катода осуществлялся непосредственно во внутреннем пространстве цилиндрического водоохлаждаемого экрана. Разработанный метод локализации катодных пятен на торцевой поверхности составного катода из углерода и вставки окиси вольфрама обеспечивают их удержание на торцевой поверхности катода и тем самым реализуют процесс синтеза карбида вольфрама. На рисунке 1 представлены микрофотография порошка, синтезированного в процессе генерации плазменного потока в торцевой поверхности составного стержневого катода из углерода со вставкой в центральной его части из окиси вольфрама. Здесь не наблюдается никакого слияние наночастиц карбида вольфрама и рост крупных агрегатов. Наночастицы карбида вольфрама имеют сферические формы, хотя есть несколько крупных частиц, нарушающие эти правила. Размеры частиц зависят от температуры подложки для осаждения наночастиц. Чем больше температура, тем быстрее происходил процесс агломерации, следовательно, размер частиц становился больше.

1. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S, Beilstein J Nanotechnol., 9 (2018)1050.
2. Zheng H., Ou J. Z., Strano M. S., Kaner R. B., Mitchell A., Kalantar-zadeh K., Adv. Funct. Mater., 21 (2011) 2175.
3. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нешпор В.С., Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова Думка (1974) 456.
4. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В. и др., Известие ВУЗов, ПМиФП, 3 (2013) 7.

THE INFLUENCE OF TUNGSTEN COATINGS TEMPERATURE AND DOSE OF IRRADIATION WITH He^+ IONS ON HELIUM ACCUMULATION

N.A. Azarenkov, V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenkov, A.A. Skrypnik, and
L.A. Gamayunova

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine,
E-mail: bobkov@karazin.ua

The processes of helium accumulation and thermal desorption in tungsten coatings deposited on a stainless steel substrate were studied at various temperatures of the samples irradiated with He^+ ions to various doses.

In this work we studied the effect of the tungsten coatings temperature during bombardment on the accumulation and thermal desorption of helium into vacuum for various doses of irradiation with He^+ ions. This work is a continuation of the study of processes accompanying the implantation of He^+ ions into the W coating of functional composite structures [1–5].

The coatings under study were formed by magnetron sputtering of W targets in Ar atmosphere at the pressure of 1.0 Pa and deposition at a rate of 0.6 nm/s onto a stainless steel substrate with an predeposited intermediate Ti layer with a thickness of less than 10 nm. The thickness of the W coatings was $\sim 1.0 \mu\text{m}$. They had a polycrystalline structure with an average grain size of $\sim 60 \text{ nm}$. The samples were irradiated with 20 keV He^+ ions at the current density $\sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to doses in the range from $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ to $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ at temperatures T_0 : 290, 370, 470, 540, 570, 670, and 870 K. The methods of studies were the thermal desorption spectrometry (TDS) and electron microscopy.

In fig. 1 the spectra of helium thermal desorption into vacuum from W coatings irradiated with He^+ ions to the same dose from the range of small values of $\Phi \leq 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ for different temperatures T_0 are shown. The thermal desorption spectra have one peak. The highest thermal desorption of helium was recorded at temperatures $T_{\text{max}} \approx 1520 \text{ K}$. In Fig. 2 there are shown the spectra of helium thermal desorption from W coatings irradiated with He^+ ions to a dose $\Phi \sim 7.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ from the range of large values $4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \leq \Phi \leq 8.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, for various temperatures T_0 . The results are presented for two sample temperatures during irradiation: room temperature $T_0 = 290 \text{ K}$ (curves 1 and 2) and increased $T_0 = 570 \text{ K}$ (curves 3 and 4). As seen in Fig. 2, the character of spectra of helium thermal desorption from the W coating changes significantly with increasing the temperature T_0 . For room temperature (see Fig. 2, curves 1 and 2), the thermal desorption spectra of helium from the W coating have the main region of helium release in the peak with $T_{\text{max}} \approx 1520 \text{ K}$ as well as another region of its release

in the temperature range 450 K – 1300 K. For the elevated temperature (see Fig. 2, curves 3 and 4), the helium thermal desorption spectra have the form of dependences with one predominant peak at $T_{\max} \approx 1520$ K.

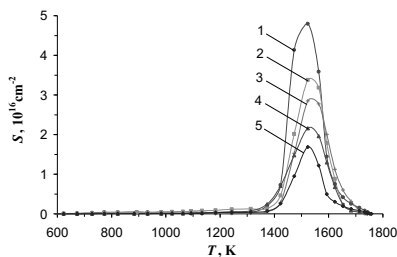


Fig. 1. Spectra of helium thermal desorption from W coatings irradiated with 20 keV He^+ ions to the dose $\Phi = 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at temperatures T_0 : 1 - 290 K, 2 - 370 K, 3 - 540 K, 4 - 670 K, 5 - 870 K; $\alpha = 0.8 \text{ K/s}$.

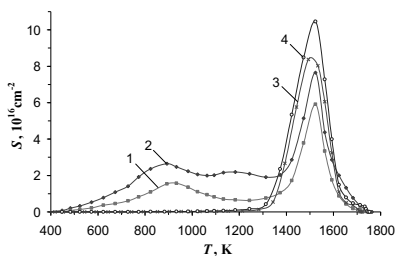


Fig. 2. Spectra of helium thermal desorption from W coatings irradiated with 20 keV He^+ ions with doses of Φ , 10^{17} cm^{-2} : 1 - 6.1, 2 - 8.3, 3 - 6.5, 4 - 7.0 at temperatures T_0 : 1, 2 - 290 K, 3, 4 - 570 K; $\alpha = 0.8 \text{ K/s}$.

With an increase of the dose of He^+ ions irradiation, the helium concentration C in the tungsten coatings irradiated both at room temperature and at elevated temperatures increases monotonically (see the Table). The dependences of helium concentrations C in the W coatings on the temperature T_0 of the sample under irradiation with He^+ ions for small values of Φ are shown in Fig. 3, curves 1, 2. Similar dependences at irradiation with He^+ ions for large values of Φ are shown in Fig. 3, curves 3, 4. A decrease of concentration C with T_0 increasing is observed for both low and high irradiation doses.

The dependence of the helium capture coefficient η_{He} on the temperature T_0 of the tungsten coating at the irradiation with He^+ ions to the dose $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ is shown in Fig. 4. The decrease of η_{He} is observed within the experimental error with the increase of T_0 for the other Φ . The temperature interval ΔT of the observed thermal release and the peaks temperature $T_{\max}$ in the helium thermal desorption spectra, its concentration C and the capture coefficient η_{He} in the W coating, and the temperature T_0 are given in the Table.

Studies of the microstructure of W coating containing helium implanted at a temperature $T_0 \approx 290 \text{ K}$ have shown that the formation of interstitial dislocation loops and dislocation networks was observed in irradiated coatings with He^+ ions ($\Phi < 7.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$). At the same time, the formation of helium bubbles was not noticed. Helium bubbles with an average diameter of 2.5 nm were visible at $\Phi \geq 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [4].

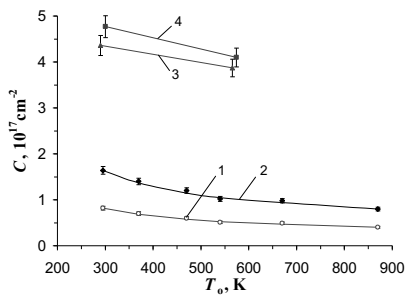


Fig. 3. Dependences $C = f(T_o)$ for W coating under irradiation with 20 keV He^+ ions for doses Φ , 10^{17} cm^{-2} : 1 - 1.0, 2 - 2.0, 3 - 6.5, 4 - 7.0.

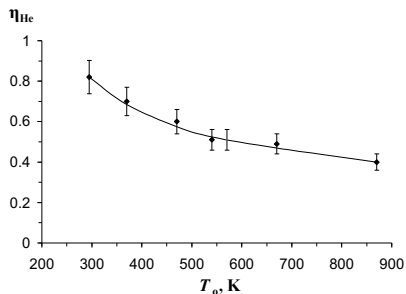


Fig. 4. Dependence of the helium capture coefficient $\eta_{\text{He}} = f(T_o)$ for the W coating under irradiation with 20 keV He^+ ions with a dose of $\Phi = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Table. Parameters of helium capture and thermal desorption for W coatings

Composite structure	Ion	Irradiation conditions		Parameters		ΔT , K	T_{max} , K	
		T_o , K	Φ , 10^{17} cm^{-2}	C , 10^{17} cm^{-2}	$\eta_{\text{He}} \pm 10\%$			
St.st. + W	He^+	290	1.0	0.82	0.82	700–1750		1510
	He^+	290	2.0	1.64	0.82	700–1750		1520
	He^+	290	3.1	2.51	0.81	700–1750		1510
	He^+	290	4.0	3.16	0.79	700–1750		1520
	He^+	290	4.7	3.59	0.76	500–1750	900	1520
	He^+	290	6.1	4.36	0.71	500–1750	900	1525
	He^+	290	7.0	4.77	0.68	500–1750	900	1520
	He^+	290	8.3	5.31	0.64	500–1750	900	1520
	He^+	290	10.0	6.00	0.60	450–1750	900, 1200	1520
	He^+	290	1.0	0.82	0.82	700–1750		1510
	He^+	290	2.0	1.64	0.82	700–1750		1520
	He^+	370	1.0	0.68	0.68	750–1750		1520
	He^+	370	2.0	1.40	0.70	750–1750		1520
	He^+	470	1.0	0.57	0.57	800–1750		1530
	He^+	470	2.0	1.22	0.61	800–1750		1530
	He^+	540	1.0	0.52	0.52	800–1750		1530
	He^+	540	2.0	1.00	0.50	800–1750		1530
	He^+	570	6.5	3.87	0.60	900–1750		1520
	He^+	570	7.0	4.10	0.58	900–1750		1520
	He^+	670	1.0	0.47	0.47	800–1750		1540
	He^+	670	2.0	0.94	0.47	800–1750		1540
	He^+	870	1.0	0.40	0.40	950–1750		1520
	He^+	870	2.0	0.80	0.40	950–1750		1520

According to [6], at elevated irradiation temperatures in the tungsten foil, along with interstitial dislocation loops, helium bubbles with a size of about 5 nm were observed for $T_0 \approx 873$ K and the irradiation dose $\Phi_{\text{He}^+} = 1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; and for $T_0 \approx 1073$ K and the irradiation dose $\Phi_{\text{He}^+} = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, bubbles with a size of about 20 nm were also observed. It is assumed that in the studied W coatings irradiated with He^+ ions at $T_0 = 870$ K, small helium bubbles can form.

CONCLUSIONS. The effect of the temperature T_0 of a sample under bombardment with He^+ ions up to various irradiation doses on the physical and structural properties of W coatings of functional composite structures has been investigated. The spectra of helium thermal desorption into vacuum were studied, the concentration and capture coefficient of helium in the coatings were determined. The helium concentration and capture coefficient in the studied W coatings decreased with T_0 increasing at He^+ ions implantation into the samples. It is assumed that the following types of radiation damage are formed in the coatings as a result of irradiation: vacancy-type defects, interstitial dislocation loops, gas-vacancy complexes, and helium bubbles.

1. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, A.V. Onishchenko, E.N. Zubarev, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, Yu.E. Logachev, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 5 (2011) 806.
<http://link.springer.com/article/10.1134/S1027451011080052>
2. N.A. Azarenkov, V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, R.I. Starovoitov, Yu.I. Kovtunenکو, Yu.E. Logachev, L.A. Gamayunova, Problems of Atomic Science and Technology, Ser: Plasma Physics, 22 (2016) 73.
http://vant.kipt.kharkov.ua/ANNOTAZII_2016/annotazii_2016_6_73.html
3. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenکو, O.B. Tsapenko, A.O. Skrypnyk, Yu.E. Logachev, L.A. Gamayunova, Problems of Atomic Science and Technology, Ser: Plasma Physics, 118 (2018) 63.
http://vant.kipt.kharkov.ua/ANNOTAZII_2018/annotazii_2018_6_63.html
4. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenکو, R.I. Starovoitov, Yu.E. Logachev, A.B. Tsapenko, L.A. Gamayunova, Ukr. J. Phys., 65 (2020) 61.
<https://doi.org/10.15407/ujpe65.1.61>
5. V.V. Bobkov, L.P. Tishchenko, Yu.I. Kovtunenکو, A.B. Tsapenko A.A. Skrypnyk, and L.A. Gamayunova, J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 4 (2020) 899.
DOI: 10.1134/S1027451020050031.
6. H. Iwakiri, K. Yasunaga, K. Morishita, N. Yoshida. Journal of Nuclear Materials, 283-287 (2000) 1134.
PII: S0022 - 3115 (00) 00289 - 0

THE FIRST WALL AND DIVERTOR SPUTTERING IN THE ITER

P.Yu. Babenko, M.I. Mironov, V.S. Mikhailov, A.N. Zinoviev

*Ioffe Institute, 26 Politekhnicheskaya, St Petersburg 194021, Russian Federation
e-mail: babenko@npd.ioffe.ru*

Beryllium fluxes into the ITER tokamak plasma due to sputtering of the first wall by D and T atoms leaving the plasma were estimated. The flux of beryllium atoms entering the plasma was calculated to be $6.5 \times 10^{17} \text{ atoms} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. The concentration of beryllium impurities can be 2.5%–4.2% of the mean ion plasma density. Such a high content of beryllium ions in the region close to the separatrix can lead to significant sputtering of the divertor with multiply charged beryllium ions. The proposed model allows estimation of the flux of sputtered tungsten atoms into the near divertor plasma.

The interaction of high energy plasma with the tokamak wall materials lead to the material destruction and formation of impurities. If their concentrations are high, these impurities may radiate enough power to decrease the plasma temperature below the limit necessary for the thermonuclear reaction. Low-Z materials minimize the effects of impurities radiation in the plasma. Beryllium has a low atomic number, which is the main rationale for using Be as a material for the ITER tokamak first wall [1].

The typical (“inductive”) scenario [2] of the ITER operation with the fusion power of 500 MW was analyzed. Our calculations of the energy spectra of the deuterium and tritium atoms leaving the plasma were performed using the DOUBLE-MC code [3]. The observation point is located at distance $r=8.5 \text{ m}$ from the central axis of the torus and at height $Z=0.5 \text{ m}$ relative to the equatorial plane. Angle θ is the angle between the direction to the center of the torus and the observation line. The angle φ is measured from the horizontal plane.

Fig. 1 demonstrates energy spectra dN/dE of deuterium and tritium atoms bombarding the tokamak first wall.

To estimate the fluxes of beryllium atoms knocked out from the tokamak wall, it is necessary to know the beryllium sputtering coefficients during bombardment by hydrogen, deuterium, and tritium atoms. The energy dependences of the sputtering coefficient were obtained by us normalizing the Yamamura's calculations to experimental values for the case of hydrogen and deuterium. Experimental data for the beryllium sputtering by tritium is unavailable, and the dependence will be that defined by the Yamamura's formula. Taking into account our normalization to the zero angle of incidence, we used the Yamamura's formula [4] for the sputtering coefficient dependence on the angle.

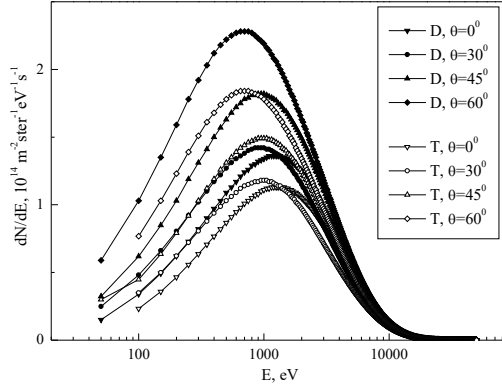


Fig. 1. Typical energy spectrum dN/dE of deuterium and tritium atoms bombarding the tokamak first wall. θ is the angle of incidence relative to the surface normal, $\phi=0^\circ$. DOUBLE-MC code.

Our calculations showed the main contribution to the Be sputtering is made by particles with energies of 100 to 2000 eV.

To calculate fluxes Q of beryllium atoms sputtered from knocked out of the wall, it is necessary to integrate the energy spectrum multiplied by the sputtering coefficient over the energy and incidence angle of the incident particles. We have calculated the beam fluxes for different θ and ϕ .

The mean relative concentration of beryllium in plasma is defined as:

$$n_{Be} = \frac{(Q_D + Q_T) \cdot S \cdot \tau}{V \cdot n_i}, \quad (1)$$

where S is the plasma surface area, τ is the plasma confinement time, V is the plasma volume, and $n_i=8.6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ is the mean ion concentration in plasma.

Calculation of the yields of sputtered beryllium atoms gives the following fluxes: $Q_D = 2.97 \cdot 10^{17} \text{ atoms/(s} \cdot \text{m}^2)$ for deuterium, $Q_T = 3.54 \cdot 10^{17} \text{ atoms/(s} \cdot \text{m}^2)$ for tritium, and $Q_\Sigma = 6.54 \cdot 10^{17} \text{ atoms/(s} \cdot \text{m}^2)$ in total. Assuming that the ITER first wall area is $S=939 \text{ m}^2$, plasma volume is $V=837 \text{ m}^3$ [5] and average particle confinement time is $\tau=3\text{-}5$ seconds [6], obtain beryllium concentration $n_{Be} = 2.5\text{-}4.2\%$. The obtained estimates of the fluxes are consistent with the results of [7], where the value $Q_{Be} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ atoms/(s} \cdot \text{m}^2)$ was obtained for the same geometry.

In case of the plasma density is $2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ and electron temperature 170 eV, the beryllium atom free path may be estimated as 2-10 cm using the data on electron impact ionization taken from [8].

Moving along the separatrix, the beryllium ions get ionized down to bare nucleus. Being accelerated by the plasma-surface potential U , multiply charged ions with charge z bombard the divertor. The presence of multiply charged ions causes enhanced sputtering of the divertor.

The divertor sputtering depends on the electron temperature and charge distribution of beryllium ions on the separatrix. The analysis of the charge distribution dependence on the ion retention time on the separatrix shows that the coronal approximation cannot be reached at $T_e=50 \text{ eV}$, while at $T_e=170 \text{ eV}$ plasma parameters are very close to those in the coronal equilibrium. For the Be fraction of 2-5%, the accelerated Be ions make a considerable contribution to the divertor material sputtering that exceeds the sputtering by D and T fluxes by 10-25 times.

To estimate the impurity fluxes into the plasma, it is necessary to know the probabilities of particle penetration through the gas-plasma targets located near the tokamak wall and the divertor. To make such estimation, we need to know energy spectra of sputtered particles and projected ranges of these particles in the deuterium gas target.

Using SRIM, the energy spectra of sputtered atoms were calculated for two cases: a) when the Be wall is sputtered by fast D and T atoms and b) when the divertor tungsten plate is sputtered by Be ions of different initial energies. Analysis of sputtered atoms ranges led to the following conclusions: (a) Be atoms sputtered from the wall are able to reach the separatrix without absorption in the gas target everywhere except for the near-divertor region; (b) thermalized Be ions accelerated in the plasma-wall potential can reach the divertor with the probability higher than 73%; (c) the absorption of sputtered tungsten atoms in the gas target near the divertor plays an important role and reduces twice the flux of sputtered atoms.

Taking into account the calculated ionization balance of Be ions and the attenuation of ions by the gas target, we estimated the tungsten atoms entry into the plasma for two cases: without and with the gas target.

Our estimation of the relative beryllium concentration in plasma gives 2.5-4.2% of the plasma ion density. For such a Be fraction, the accelerated Be ions give a considerable contribution to the divertor material sputtering that exceeds the sputtering by D and T ion fluxes by 10-25 times.

The concentration of W in plasma is proportional to the fraction of Be ions in plasma. Further in our calculations the beryllium concentration n_{Be}/n_i was assumed to be 5% of the ion

density in the plasma center. Taking into account the calculated ionization balance of Be ions, we estimated the tungsten atoms entry into the plasma at different values of plasma-wall potentials $U=0-200$ eV and ion temperature $T_i=170$ eV (Fig. 3) for two cases: without and with the gas target. The plasma lethal concentrations of tungsten [9] without the gas target near the divertor can be reached at electron temperature $T_e > 100$ eV (see Fig. 3, upper curve). At the tungsten concentrations higher than 0.2%, the plasma ion temperature will be reduced by the impurity ions radiation, and the ignition of the thermonuclear reaction will stop.

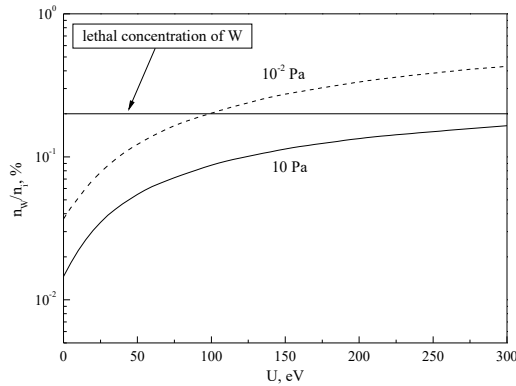


Fig. 3. Our estimates of the W concentration produced by the Be ion divertor sputtering at different plasma-wall potentials U . The ion temperature was $T_i=170$ eV. The upper curve was calculated for the gas pressure of 10^{-2} Pa. The lower curve corresponds to typical parameters of the gas target near the divertor.

The lower curve in Fig. 3 corresponds to typical parameters of the gas target near the divertor: $P=10$ Pa, $L_{ig}=5$ cm. The changes in the beryllium charge fractions during passage through the gas target were taken into account. Fig. 3 shows that, when the beryllium concentration on the separatrix is 5%, a significant influx of the tungsten impurity into the main plasma can take place, although the presence of the gas target near the divertor significantly reduces the impurity entry into the plasma.

1. D.J.Campbell, T.Akiyama, R.Barnsley et al., J. Fusion Energy 38 (2019) 11.
2. V.I.Afanashev, M.I.Mironov, V.G.Nesenevich et al., Plasma Phys. Control. Fusion 55 (2013) 045008.
3. M.I.Mironov, F.V.Chernyshev, V.I.Afanashev et al., Plasma Phys. Rep. 47 (2021) 18.
4. Y.Yamamura, Y.Itikawa, N.Itoh, Angular dependence of sputtering yields of monatomic solids. IPPJ-AM report 26. Nagoya. 1983.
5. ITER Technical Basis 2002 (Vienna: IAEA) <http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/ITER-EDA-DS-24.pdf>.
6. ITER Physics Expert Group on Confinement and Transport, Nucl. Fusion 39 (1999) 2175.
7. S.Makarov, E.Kaveeva, MATEC Web of Conferences. EECE-2018. 245 (2018) 13002.
8. K.L.Bell, H.B.Gilbody, J.G.Hughes, A.E.Kingston, F.J.Smith, J. Phys. Chem. Ref. Data 12 (1983) 891.
9. V.I.Gervids, V.I.Kogan, JETP Lett. 21 (1975) 150.

МОДЕЛЬ ТЕРМОПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ КАТОДА С ТОНКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКОЙ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

A MODEL OF THE THERMO-FIELD ELECTRON EMISSION FROM THE CATHODE WITH A THIN INSULATING FILM IN GLOW DISCHARGE

Г.Г. Бондаренко¹, В.И. Кристья², Мьоти Ха², М.Р. Фишер²
G.G. Bondarenko¹, V.I. Kristya², Myo Thi Ha², M.R. Fisher²

¹ *Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики» (101000, Москва, ул. Мясницкая, 20,
e-mail: gbondarenko@hse.ru)*

² *Московский государственный технический университет имени
Н.Э. Баумана, Калужский филиал (248000, Калуга, ул. Баженова, 2,
e-mail: kristya@bmstu-kaluga.ru)*

A model of the thermo-field emission of electrons from the cathode with a thin insulating film on the surface is formulated. It is shown that it describes the emission characteristics of such cathode in wide intervals of variation of its temperature and electric field strength in the film.

Одно из направлений усовершенствования дуговых газоразрядных приборов состоит в уменьшении промежутка времени до возникновения в них дугового разряда, что может быть достигнуто путем формирования на поверхности их электродов тонких диэлектрических пленок. При бомбардировке пленки на электроде, выполняющем функции катода, ионами в тлеющем разряде происходит накопление на ней положительного заряда, приводящее к возникновению в пленке электрического поля, достаточного для появления полевой эмиссии электронов из металлической подложки катода в пленку. Часть таких электронов может преодолевать потенциальный барьер на границе пленки и выходить в разрядный объем, увеличивая эффективный коэффициент эмиссии электрода и разрядный ток, что обуславливает более быстрый разогрев электрода [1, 2]. В процессе его нагрева полевая эмиссия из подложки в диэлектрическую пленку должна переходить в термополевую, а затем в термическую.

Моделирование эмиссионных свойств катодов с тонкими поверхностными диэлектрическими пленками выполнялось в работах [3, 4], где получены аналитические формулы для плотности эмиссионного тока при температурах порядка комнатной, когда вклад термополевого механизма электронной эмиссии мал.

В данной работе предложена модель, позволяющая рассчитать зависимость эмиссионных характеристик катода с диэлектрической пленкой от его температуры в широком интервале ее изменения.

Пусть на плоском металлическом катоде газоразрядного прибора находится тонкая диэлектрическая пленка толщиной H_f . При его бомбардировке ионами в разряде на внешней поверхности пленки происходит накопление положительного заряда, генерирующего в пленке электрическое поле с напряженностью E_f . Когда она достигает величины порядка 10^9 В/м, ширина потенциального барьера на границе металл–диэлектрик становится достаточно малой и начинается туннелирование через него электронов, т.е. возникает термополевая электронная эмиссия из металла в зону проводимости диэлектрика. При этом распределение эмиттированных в пленку электронов по продольной компоненте их энергии ε_z определяется выражением [5, 6]:

$$f_t(\varepsilon_z) = N(\varepsilon_z, T) D(\varepsilon_z, E_f), \quad (1)$$

в котором $N(\varepsilon_z, T)$ и $D(\varepsilon_z, E_f)$ – функция распределения по ε_z туннелирующих электронов и коэффициент проницаемости барьера, T – температура катода.

На границе металл–диэлектрик обычно существует некоторый рельеф, на вершинах которого происходит увеличение напряженности электрического поля, характеризующееся коэффициентом усиления поля β [7, 8]. Так как плотность эмиссионного тока экспоненциально зависит от E_f [5, 7], можно считать, что полевая электронная эмиссия происходит лишь с некоторой малой доли поверхности s_f вблизи вершин рельефа. Следовательно, макроскопическая (средняя по поверхности электрода) плотность тока полевой электронной эмиссии из подложки электрода в зону проводимости диэлектрика определяется выражением:

$$j_f(H_t) = es_f \int_0^\infty f_t(\varepsilon_z) d\varepsilon_z. \quad (2)$$

Подстановка в него выражения (1) для $f_t(\varepsilon_z)$ дает [5, 9]:

$$j_f(H_t) = \frac{4\pi ems_f k_b T}{h^3} [I_1(\varepsilon_l) + I_2(\varepsilon_l)], \quad (3)$$

где

$$I_1(\varepsilon_l) = \int_0^{\varepsilon_l} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_z}{k_b T} \right) \right) \left(1 + Q(\varepsilon_z, E_f) \right)^{-1} d\varepsilon_z, \quad I_2(\varepsilon_l) = \int_{\varepsilon_l}^\infty \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_z}{k_b T} \right) \right) d\varepsilon_z,$$

выражение для $Q(\varepsilon_z, E_f)$ приведено в [5], $\varepsilon_l = \varepsilon_F + \phi_m - \chi_d - \sqrt{ke^3 E_f / 2}$, $k = 1/4\pi\epsilon_0\epsilon_f$, ε_F и ϕ_m – энергия Ферми и работа выхода подложки, χ_d и ϵ_f – электронное сродство

и высокочастотная диэлектрическая проницаемость материала пленки, e – величина заряда электрона, ε_0 – диэлектрическая постоянная, k_b – постоянная Больцмана.

Электроны, туннелировавшие из металла в пленку, двигаются к ее внешней границе. При этом происходит их ускорение электрическим полем и торможение при рассеянии на фононах [10]. В результате, функция распределения потока электронов в пленке $f_e(z, \varepsilon_z)$ по продольной компоненте ε_z их энергии на расстоянии z от границы с подложкой определяется выражением [3]:

$$\begin{aligned} f_e(z, \varepsilon_z) &= \sum_{n=0}^{\infty} f_n(z, \varepsilon_z - e\varphi(z) + n\Delta\varepsilon) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z - H_t)^n}{n! \lambda_e^n} \exp\left(-\frac{z - H_t}{\lambda_e}\right) f_t(\varepsilon_z + n\Delta\varepsilon - e\varphi(z)), \end{aligned} \quad (4)$$

где H_t – длина туннелирования электрона через потенциальный барьер, λ_e – средняя длина пробега электрона в пленке вдоль нормали к ее поверхности между столкновениями с фононами, $\Delta\varepsilon$ – энергия, теряемая электроном при каждом таком столкновении.

Поэтому плотность электронного тока, выходящего из пленки, определяется выражением:

$$j_e(H_f) = es_f \sum_{n=0}^{\infty} \int_{\varepsilon_{\min}^{\text{out}}}^{\varepsilon_{n\max}} f_n(H_f, \varepsilon_z - e\varphi(H_f) + n\Delta\varepsilon) d\varepsilon_z, \quad (5)$$

где $\varepsilon_{n\max} = \varepsilon_F + eE_f H_f - n\Delta\varepsilon$, $\varepsilon_{\min}^{\text{out}} = \varepsilon_F + \varphi_m$.

Подстановка в (5) соотношения (4) дает выражение для плотности тока полевой эмиссии, выходящего из пленки в разряд:

$$j_e = j_f(H_f) \left[1 - \exp\left(-\frac{H_0}{\lambda_e}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_0^n}{n! \lambda_e^n} \frac{B_n(E_f, T)}{A(E_f, T)} \right], \quad (6)$$

где

$$A(E_f, T) = I_1(\varepsilon_l) + I_2(\varepsilon_l), \quad B_n(E_f, T) = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon_{0n} < 0, \\ I_1(\varepsilon_{0n}) & \text{при } 0 < \varepsilon_{0n} < \varepsilon_l, \\ I_1(\varepsilon_l) + I_2(\varepsilon_l) - I_2(\varepsilon_{0n}) & \text{при } \varepsilon_{0n} > \varepsilon_l, \end{cases}$$

$$H_0 = H_f - H_t, \quad \varepsilon_{0n} = \varepsilon_F + \varphi_m - (eE_f H_f - n\Delta\varepsilon).$$

Вычисления проводились для вольфрамового катода с диэлектрической пленкой оксида алюминия толщиной $H_f = 7$ нм на его поверхности, так как для оксида

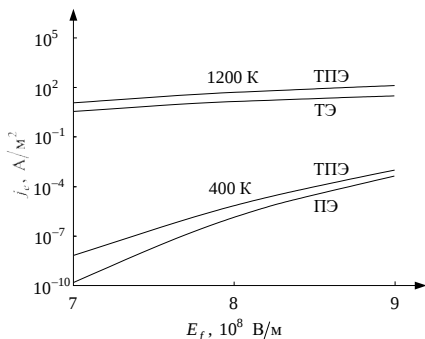


Рис. 1. Зависимость плотности тока электронной эмиссии катода с диэлектрической пленкой от напряженности электрического поля в пленке при $T = 400$ К и $T = 1200$ К

эмиссии (ТЭ) [11], представлена на рис. 1. Видно, что зависимость $j_e(E_f)$, найденная из модели термополевой эмиссии, при низких температурах согласуется с результатами, полученными с использованием модели полевой эмиссии, а при высоких температурах – с результатами, полученными в рамках модели термической эмиссии.

Следовательно, соотношения (3) и (6) позволяют рассчитать эмиссионные характеристики катода с тонкой диэлектрической пленкой в широких интервалах изменения температуры и напряженности электрического поля в пленке и могут использоваться при моделировании процесса нагрева катода в тлеющем разряде.

алюминия известны значения необходимых параметров [3, 4, 10]: $\phi_m = 4,5$ эВ, $\chi_d = 2$ эВ, $\varepsilon_f = 3$, $\beta = 3,8$, $\Delta\varepsilon = 0,125$ эВ, $\lambda_e = 0,3$ нм.

Плотность тока j_e с поверхности катода как функция напряженности электрического поля в пленке E_f при двух значениях его температуры T , рассчитанная на основе модели термополевой эмиссии (ТПЭ), полевой эмиссии (ПЭ) [3] и термической

- [1] Р.Д. Аитов, А.П. Коржавый, В.И. Кристя, Обзоры по электронной технике, Сер. 6, 1991, Вып. 5.
- [2] В.И. Кристя, ие Наинг Тун, Известия РАН. Серия физическая 78 (2014) 753.
- [3] G.G. Bondarenko, V.I. Kristya, D.O. Savichkin, Vacuum 149 (2018) 114.
- [4] Г.Г. Бондаренко, М.Р. Фишер, Мьо Ти Ха, В.И. Кристя, Известия вузов. Физика 62 (2019) 72.
- [5] A. Modinos, Field, thermionic, and secondary electron emission spectroscopy, N.Y.: Plenum Press, 1984.
- [6] K.L. Jensen, J. Appl. Phys. 126 (2019) 065302.
- [7] R.G. Forbes, Solid-State Electronics 45 (2001) 779.
- [8] P. Rumbach, D.B. Go, J. Appl. Phys. 112 (2012) 103302.
- [9] M.S. Benilov, L.G. Benilova, J. Appl. Phys. 114 (2013) 063307.
- [10] M. Suzuki, M. Sagawa, T. Kusunoki, E. Nishimura, M. Ikeda, K. Tsuji, IEEE Trans.: ED 59 (2012) 2256.
- [11] Г.Г. Бондаренко, М.С. Дубинина, В.И. Кристя, ЖТФ 90 (2020) 862.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВОЛЬФРАМА, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ
МЕДИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ
ПОТОКАМИ**
**PHASE COMPOSITION OF TUNGSTEN ALLOYED WITH COPPER BY
COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT**

А.С. Довгалоук¹, В.И. Шиманский¹, В.М. Асташинский², А.М. Кузьмицкий²
A.S. Dovgalyuk¹, V.I. Shymanski¹, V.M. Astashynski², A.M. Kuzmitski²

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь, e-mail:
shymanskiv@mail.ru

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук
Беларуси, г. Минск, Беларусь

In the present work the surface structure, phase composition and mechanical properties of the tungsten alloyed with are presented. The tungsten samples with copper coating were treated by compression plasma flow with different absorbed energy densities. The influence of the compression plasma flows leads to melting of the near-surface layer of the Cu/W system and mixing of the components. As the result the tungsten alloying with copper atoms leads to formation two-phase alloy and decrease the microhardness of the modified layer.

Вольфрам и его сплавы рассматриваются как перспективные материалы для первой стенки термоядерного реактора, однако вследствие неустойчивостей в плазме происходит её взаимодействие со стенкой, что приводит к структурным превращениям в поверхностном слое вольфрама и вызывает деградацию его физико-механических свойств [1]. Для повышения физико-механических характеристик вольфрама используют метод формирования сплавов на его основе. Однако, ввиду большой разницы между температурами плавления вольфрама и легирующих компонентов, традиционные методы формирования сплавов, например, с помощью литейных технологий, для него малоприменимы. Поэтому в данной работе предлагается сформировать сплав W-Cu при помощи импульсного высокоэнергетического плазменного воздействия, которое позволяет осуществить плавление компонентов сплава [2]. Выбор меди в качестве легирующего элемента обусловлен более высокой теплопроводностью меди по сравнению с вольфрамом, что позволит повысить эффективность теплоотвода при «срыве» плазмы в камере термоядерного реактора и снизить уровень термических напряжений в приповерхностном слое. Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение структурно-фазового состояния системы W-Cu, подвергнутой высокоэнергетическому плазменному воздействию.

В работе использовались образцы технически чистого вольфрама размером 10×10 мм и толщиной 2 мм, на поверхность которых наносилось покрытие меди толщиной около 1 мкм. Полученные системы обрабатывались компрессионными плазменными потоками (КПП), генерируемыми в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в среде остаточного газа (азота) при давлении 400 Па. Длительность разряда составляла 100 мкс. Напряжение на системе конденсаторов составляло 4,0 кВ, что позволяло, изменяя расстояние между поверхностью образца и срезом электродов (L) от 8 до 12 см, изменять плотность поглощенной энергии в пределах, необходимых для плавления как покрытия меди, так и части подложки вольфрама. Фазовый состав

модифицированного приповерхностного слоя изучался с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении (длина волны 0,154178 нм) в геометрии Брэгга-Брентано. С помощью растровой электронной микроскопии проводился анализ морфологии поверхности. Измерение микротвёрдости проводилось по методике Виккерса на твердомере Wilson Instruments.

Воздействие КПП с выбранными энергетическими режимами приводит к плавлению поверхностного слоя, в следствие чего происходит изменение его морфологии. Так, на РЭМ-изображении исходного состояния (рисунок 1а) можно заметить наличие капельной фазы меди, сформированной при напылении покрытия, а также особенности рельефа поверхности, совпадающего с полосами шлифовки подложки вольфрама. После воздействия КПП при $L=12$ см происходит частичное плавление поверхностного слоя, о чем свидетельствует сохранение капельной фазы и сглаживание поверхности (рисунок 1б). Увеличение расстояния L до 8 см при воздействии КПП имеет место полное плавление поверхности (рисунок 1в). На соответствующем РЭМ-изображении можно заметить совокупность разориентированных трещин, появление которых обусловлено скоростным процессом охлаждения и кристаллизации, способствующих возникновению высокого уровня термоупругих напряжений, превосходящих предел прочности материала.

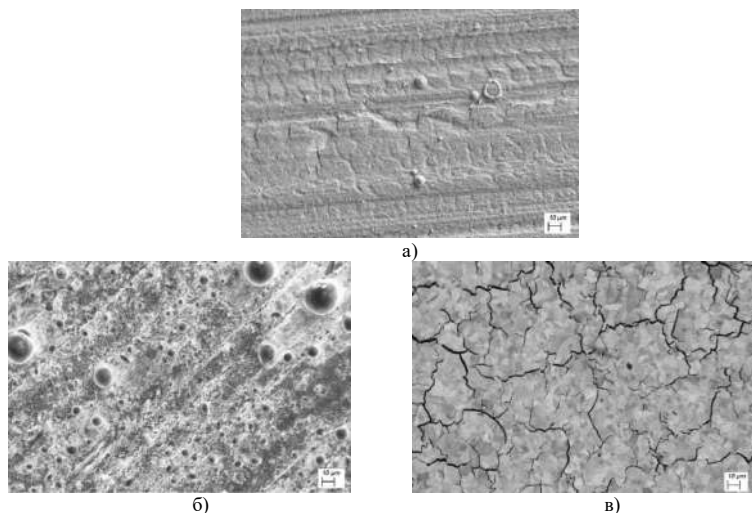


Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности системы Cu/W в исходном состоянии (а) и после воздействия КПП при $L=12$ см (б) и $L=8$ см (в)

В результате плавления приповерхностного слоя системы Cu/W происходит перемешивание двух компонент сплава в жидкофазном режиме [3]. При проведении фазового анализа с помощью рентгеноструктурного анализа в модифицированном слое обнаружены фазы меди и вольфрама (рисунок 2). Согласно равновесной диаграмме состояния медь и вольфрам полностью не растворимы друг в друге как в жидкой, так и в твердой фазе. Действительно, на полученных рентгенограммах обнаружены дифракционные рефлексы, соответствующие фазам меди и вольфрама. На полученных

рентгенограммах можно увидеть снижение интегральной интенсивности дифракционных линий меди с повышением плотности поглощенной энергии, что указывает на уменьшение ее объемного содержания в анализируемом слое, причем при максимальной плотности поглощенной энергии (при $L=8$ см) дифракционные линии меди не обнаружены. Однако согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа концентрация меди в данном образце составляет 1,3 ат.%. Следовательно, можно ожидать, что обнаруженная медь растворяется в решетке вольфрама, о чем свидетельствует также и смещение его дифракционных линий относительно табличных значений. Согласно равновесной диаграмме состояния вольфрам и медь полностью нерастворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях. Тем не менее, неравновесные процессы кристаллизации расплавленного приповерхностного слоя после импульсного воздействия плазменным потоком, способствуют частичному растворению атомов меди в кристаллической решетке вольфрама и последующему формированию твердого раствора W(Cu). Таким образом, в результате воздействия КПП происходит формирование двухфазного сплава W(Cu)-Cu.

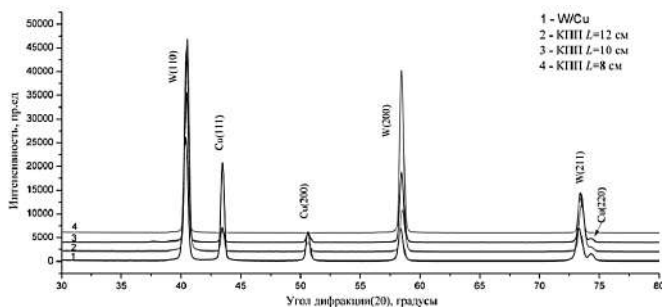


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы Cu/W после воздействия КПП

Обнаруженные изменения структурно-фазового состояния модифицированного слоя вольфрама обеспечивают изменение его микротвердости, которая составляет 6,7 ГПа (после воздействия КПП при $L=12$ см) и снижается до 4,9 ГПа (при $L=8$ см). В исходном состоянии образцы вольфрама характеризовались микротвердостью 7,2 ГПа, которая могла быть дополнительно обеспечена предварительными процессами деформации исходной пластины. Обнаруженное снижение микротвердости обуславливается внедрением в модифицированный слой более мягкой компоненты (меди).

Таким образом, в работе показана возможность формирования сплава вольфрам-медь при помощи воздействия компрессионными плазменными потоками.

[1] V. Philipps, Journal of Nuclear Materials, 415 (2011) S2

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

[3] В.В. Углов, В.И. Шиманский, Н.Н. Черенда, В.М. Асташинский, Н.Т. Квасов. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками. Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №6. – С. 31-39.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТРИЦ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ ОКСИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

FORMATION OF NANOSCALE MATRICES OF ANODIZED ALUMINUM OXIDE USING THE METHOD OF ELECTROLYTE-PLASMA PROCESSING OF MATERIALS

Е.А. Грушевский¹, Н.Г. Савинский², В.И. Бачурин², Л.А. Мазалецкий²

Е.А. Grushevskiy¹, N.G. Savinskiy², V.I. Bachurin², L.A. Mazaletsky²

1 Базовая кафедра нанотехнологий в электронике, ЯрГУ им. П.Г. Демидова, ул.

Советская 14, Ярославль, Россия, e-mail: yaregor@mail.ru

2 Ярославский филиал Физико Технологического института Российской академии наук им. К.А.Валиева ул. Университетская 21, Ярославль, Россия

Abstract

Recently, porous anodic aluminum oxide (AAO) formed by self-organized anodic oxidation of metalalloy A5 with 99,75% aluminum has became one of the most popular template materials for nanofabrication. The submerged plasma glow discharge under surface of electrolyte applies to polish the surface of the aluminum foil before anodizing. As a result of a two-step process of anodizing aluminum in 2M solution of sulfuric acid at a temperature of 1 °C, aluminum oxide matrices with a maximum of distribution of pore diameter 61 nm were obtained.

Пленки Пористого Анодного Алюминия Оксид (ПААО), вероятно, являются наиболее широко применяемыми шаблонами для получения высоко упорядоченных нано волокон и массивов нанотрубок металлов, полупроводников и проводящих полимеров с четко определенными размерами продукта при плотности упаковки 10^9 - 10^{11} единиц/см². Общеизвестно, что диаметр и плотность трубчатых пор, расположенных в центральной части гексагональных ячеек глинозема, можно простоконтролировать, изменяя напряжение анодирования алюминия, в то время как длина пор, по времени анодирования, регулируется десятками микрометров. На геометрические параметры ячеек при этом наибольшее влияние оказывают состав электролита, электрические режимы формирования, температура, время и шероховатость поверхности образца.[1]

Поры представляют собой прямые цилиндрические каналы, каждый из которых перпендикулярен поверхности. Поры обычно изготавливаются путем анодного окисления высококачественных листов алюминия в растворах серного, щавелевого или фосфорнокислого электролитов.

Качество изготовленной матрицы ПААО и ее структурное совершенство в первую очередь зависит как от марки сплава субстрата алюминия, так и качества поверхности. В основном, для изготовления ПААО используется фольга с содержанием Al 99,999%. Однако, в последнее время большой интерес проявляется к субстратам,

выполненным из сплавов с техническим содержанием алюминия. В этой работе использована алюминиевая фольга ФГ 0,050 x 50 Н А5 М ГОСТ 745-2014 толщиной 50



Рис.1 Общий вид лабораторной установки электроплазменной полировки.

мкм сплава А5 с содержанием алюминия 99,75%. Необходимость использования большой толщины фольги обусловлена использованием двух стадий травления – анодирования и значительной потери толщины для качества целевой матрицы ПААО.

Для полировки поверхности был использован электролитно-плазменный метод. Под действием напряжения вокруг погруженного в электролит образца возникает устойчивая пароплазменная оболочка и по всей обрабатываемой поверхности происходят электрические разряды. Воздействие на поверхность детали химической среды и электрических разрядов приводит к очистке и полировке поверхности образцов [2]. Лабораторная установка электроплазменной полировки представляет собой регулируемый источник напряжения до 300В постоянного тока. Регулировка напряжения производится лабораторным автотрансформатором через гальваническую развязку трансформатор ОСМ1 - 0,63У30,63кВА 50/60 Гц, переменный ток преобразуется в постоянный диодным мостом, сглаживающим пульсации фильтром являются два конденсатора, емкостью 680мкФ 400В. В электролитно-плазменной технологии обрабатываемое изделие является анодом, а катодом служит нержавеющая сталь. Высокого качества полировки алюминия и его сплавов можно достигнуть в электролите, прогревом до 70–85°C, при напряжении 250В [2]. Были использованы несколько различных водных электролитов, а именно 4%KCl+2% C₂H₂O₄, 4%NH₄Cl+2% C₂H₂O₄ и 4%FeCl₃+2% C₂H₂O₄. В результате получены данные приведенные в Таблице 1. Технология анодирования алюминия представляет ряд последовательных стадий: а) подготовка образца фольги полирование в 4%KCl+2%C₂H₂O₄ алюминиевая фольга исходной толщины 50 мкм. Время обработки 2 минуты при температуре 88°C, напряжение 280 В ток 2,25 А. Первая стадия анодирования проводится в 2М Н₂SO₄ в течение 5 минут при температуре 0-1°C, затем травление оксида алюминия в Н₃PO₄+CrO₃ при температуре 85°C в течение 15 минут.

Таблица 1.

Условия проведения электролитно - плазменной полировки поверхности алюминиевой фольги и качество поверхности после обработки.

Состав электролита	Время обработки,	Напряжение	Температура обработки	Внешний вид поверхности	Коэффициент отражения,	Шероховатость поверхности,
	сек	В	°С		%*	R_z , мкм
Исходная фольга					60	2,35
4%KCl+ 2%С ₂ Н ₂ О ₄	30	280	85±5	Светлая	69	0, 2
	60				75	0,12
	120				75	0,10
4%NH ₄ Cl+ 2%С ₂ Н ₂ О ₄	30	290	90±5	Светлая	55	0,55
	60				63	0,37
	120				69	0,32
4%FeCl ₃ + 2%С ₂ Н ₂ О ₄	30	280	90±5	Светлая матовая	21	0,9
	60				22	0,85
	120				20	0,70

- Измерения проводились с использованием прибора ФБ –2

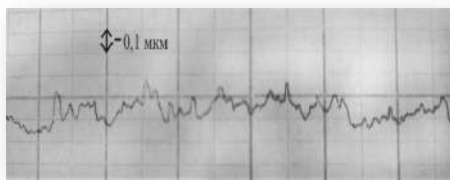


Рис.2. Данные о шероховатости поверхности алюминиевой фольги после электролитно-плазменной полировки в водном растворе 4%KCl+2%С₂Н₂О₄ получены при использовании механического профилометра фирмы Taylor Hobson «Talystep»

Вторая стадия анодирования проводится в 2М Н₂SO₄ в течение 20 минут при температуре 0-1°С. Для получения статистически достоверных данных электронные изображения ПААО были обработаны с использованием условно бесплатной программы обработки изображений ImageJ версии 1.52a. Обработка данных производится в MS Excel с помощью надстройки «Пакет анализа». Максимум распределения пор по диаметрам составляет 61 нм.

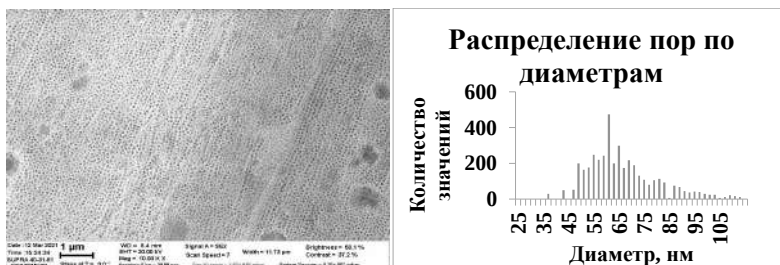


Рис.2 а,б) Снимок поверхности ПААО мембраны с электронного микроскопа Supra -40
б) распределение пор по диаметрам

Таким образом, установлено, что погруженный плазменный тлеющий разряд под поверхностью электролита может применяться для полировки поверхности алюминиевой фольги перед анодированием. В результате двухступенчатого процесса анодирования алюминия в 2 М серной кислоте при температуре 1° С были получены оксидные матрицы алюминия с максимумом распределения диаметра пор 61 нм.

Благодарим Михаила Гитлина за помощь в изготовлении лабораторного генератора плазменного разряда и Евгения Потапова за проведение анализа на приборе «Talystep». Это исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках государственного задания Ярославского филиала Института Физики и Технологии им. К.А.Валиева Российской академии наук Министерства образования и науки Российской Федерации No. 0066-2019-0003. Некоторые экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро и нано структур» при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

1.G.D. Sulka, L. Zaraska, W.J. Stępniewski, Anodic porous alumina as a template for nanofabrication, in: H.S. Nalwa (Ed.), Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2nd Edition, American Scientific Publishers, Los Angeles, 2011, vol. 11, pp. 261–349

2. И. С. Куликов, С. В. Ващенко, А. Я. Каменев Электrolитно-плазменная обработка материалов. – Минск :Беларус. навука, 2010. – 232 с.

Исследование теплообмена высокоплотной плазмы низкого давления с кремниевыми пластинами методом лазерной интерферометрии.

Investigation of heat exchange of high-density low-pressure plasma with silicon wafers by laser interferometry.

М. О. Изюмов,

М О Izyumov.

ЯФ ФТИАН РАН, ул. Университетская 21, г. Ярославль, Россия.

mikhail-izyumov@yandex.ru

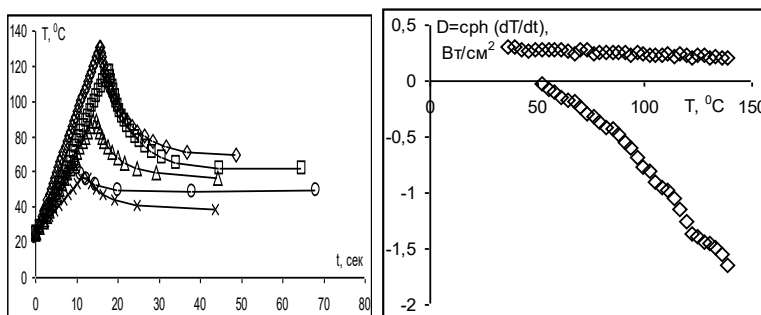
Аннотация

The heat exchange processes of a high-density RF low-pressure argon (Ar) plasma with silicon wafers located on the cooled electrode are studied by laser interferometry ($\lambda=1.15 \mu\text{m}$). The prevailing mechanisms of heat transfer from Ar plasma and the efficiency of various methods of heat exchange between the plate and the electrode are determined. Experimental and calculated dependences of the plate temperature and heat fluxes on its surface are given.

Исследование взаимодействия низкотемпературной плазмы с поверхностью представляет интерес как для физики газового разряда, так для микро-наноэлектроники и микромеханики. Контроль температуры полупроводниковых пластин важен при их плазменной обработке в вакууме. Например, в процессах травления во фторуглеродной плазме скорость травления, анизотропия и селективность травления сильно зависят от температуры Si пластины. В наших исследованиях измерение температуры Si пластины проводилось автоматизированным лазерным термометром [1]. Луч лазера ЛГН-113 ($\lambda=1,15\text{мкм}$) падал на пластину по нормали, отраженное излучение детектировалось фотоприемником и регистрировалось компьютером. При изменении температуры пластины изменялась ее оптическая толщина и наблюдалась последовательность резонансов Фабри-Перо. Обработка интерферограммы, с учетом известной температурной зависимости коэффициента преломления монокристаллического Si [2] приводила к построению зависимости $T(t)$.

Обычно обрабатываемую Si пластину стараются термостатировать подачей гелия Не давлением $500\div 1000 \text{ Па}$ под пластину или под кассету, к которой эта пластина присоединена с помощью теплопроводящего геля. Поэтому для исследования теплообмена Si пластины с высокоплотной плазмой низкого давления были проведены эксперименты с электростатическим прижимом пластины (ЭСП) к охлаждаемому

анодированному алюминиевому (Al) держателю при ее обработке в плазме. Установка и прижим подробно описаны в [1] и [3]. Эксперименты проводились при следующих условиях: ВЧ мощность на индукторе $W_{ind}=850$ Вт, давление аргона $p_{Ar}=0,18$ Па. ВЧ мощность на электрод W_{sb} и давление гелия под пластиной p_{He} варьировались. Порядок экспериментов был такой: Si пластина загружалась на электростатический прижим и в реактор подавался аргон. В начале подавалось рабочее напряжение на прижим $U_w=150\div 200$ В, затем ВЧ мощность на индуктор W_{ind} и ВЧ мощность на электрод W_{sb} , загоралась плазма (режим нагрева). Через некоторое время после включения разряда под пластину подавался гелий (режим охлаждения) и температура стабилизировалась при T_{st} (см рис).



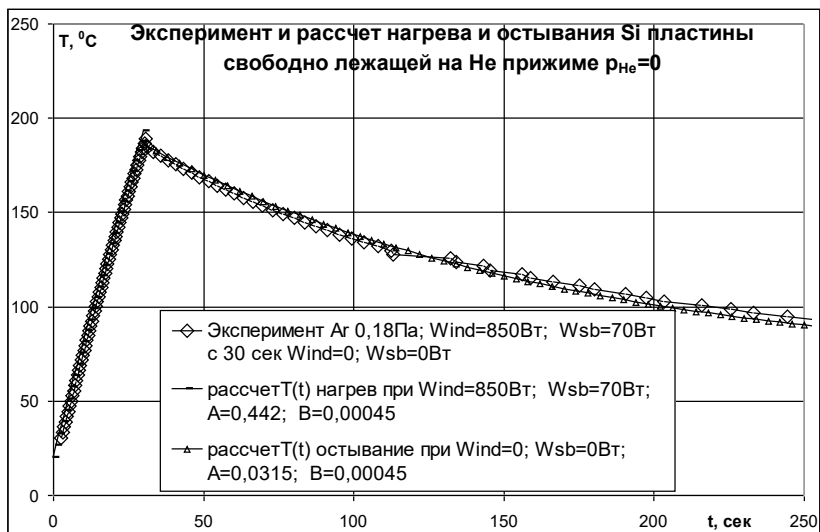
Дифференцированием зависимости $T(t)$ получали плотность тепловой мощности, поглощаемой или отдаваемой пластиной $P/s=D(T)=c \times \rho \times h \times dT/dt$. Где c , ρ – теплоемкость и плотность кремния; h – толщина кремниевой пластины [4]. Линейный характер зависимостей $D(T)$ (см рис) свидетельствует о том, что они описываются законом Ньютона для теплопередачи [5] $D(T)=\alpha \times (T_0-T)$, где α – коэффициент теплопередачи, T_0 – температура охлаждаемого электрода. Зависимости хорошо аппроксимируются как $D(T)=A-B \times T$, где A близка к плотности мощности $D(T_0)$ получаемой в начальный момент времени, когда температура пластины $T=T_0$ и оттока тепла на электрод пока нет. $B=\alpha$ является коэффициентом теплопередачи и $T_{st}=A/B$.

Исследования показали, что поглощаемая Si пластиной тепловая мощность в высокоплотной ВЧ индукционной Ar плазме низкого давления, определяется в основном ионной бомбардировкой поверхности. Температура газа в плазме близка к температуре стенок реактора, так как при $p_{Ar}=0,18$ Па число Кнудсена близко к 1. Даже при температуре стенок 250°C нагрев пластины газом незначителен, вследствие его

разреженности. Поэтому начальная $A=A_0+W_{sb}/S$, где S площадь ЭСП равная 230 см^2 . Величина $A_0=0,137 \text{ Вт/см}^2$ определяется плотностью ионного потока на пластину [6] и плазменным потенциалом $U_f=25 \text{ В}$. Коэффициент теплопередачи $\alpha=\alpha_{\text{конт}}+\alpha_{\text{He}}$, где $\alpha_{\text{конт}}=0,00044 \text{ Вт}\times\text{см}^{-2}\times\text{К}^{-1}$ – контактный коэффициент теплопередачи через участки ЭСП, контактирующие с пластиной, α_{He} - газовый коэффициент теплопередачи через гелий под пластиной, $\alpha_{\text{He}}=2,0\times 10^{-5}\times p_{\text{He}}$ (Па) близок к приведенному в [7]. Коэффициент теплопередачи тепловым излучением от Si пластины до 150°C значительно меньше. Следует отметить, что для Al кассеты охлаждаемой He $\alpha_{\text{конт}}=0,00045 \text{ Вт}\times\text{см}^{-2}\times\text{К}^{-1}$, а $\alpha_{\text{He}}=4,0\times 10^{-5}\times p_{\text{He}}$ (Па).

Определив экспериментально все эти коэффициенты, решив дифференциальное уравнение для $D(T)$ получаем временную зависимость температуры Si пластины $T(t)=T_{st}-(T_{st}-T_0)\times\exp(-t/\tau)$, где τ - является константой скорости нагревания и $\tau=cph/\alpha$.

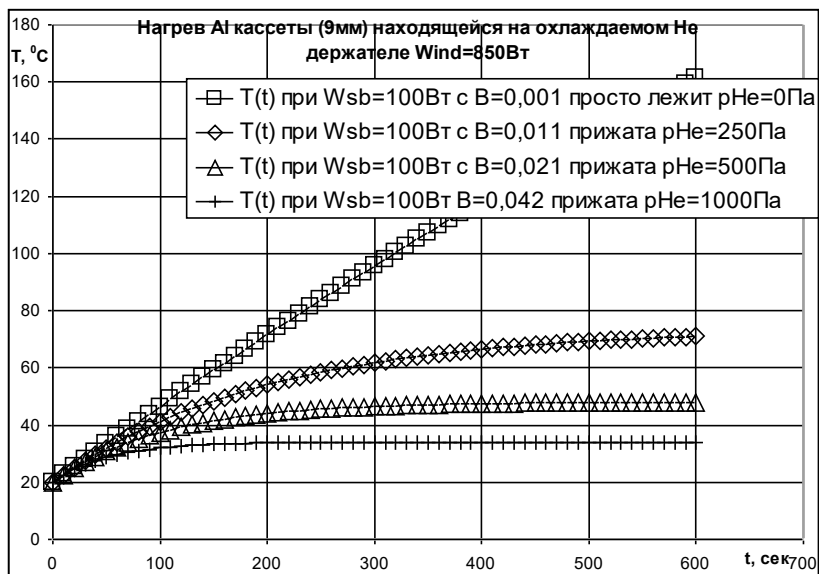
Рассчитанные зависимости хорошо совпадали с экспериментальными.



Следует отметить, что если величина A определяется только параметрами плазмы, и α_{He} определяется только давлением He, то $\alpha_{\text{конт}}$ в зависимости от изогнутости пластин варьируется от $0,00025$ до $0,00065 \text{ Вт}\times\text{см}^{-2}\times\text{К}^{-1}$. Но это несущественно в случае охлаждения Si пластины He, где α_{He} на два порядка выше.

Когда пластина или ее часть присоединяется теплопроводящей пастой к Al кассете, $\alpha_{\text{конт}}$ для кассеты варьируется от $0,00045$ до $0,0005 \text{ Вт}\times\text{см}^{-2}\times\text{К}^{-1}$, и $\alpha_{\text{He}}=4,1\times 10^{-5} \times$

p_{He} (Па). Температура Si пластины отличается от температуры Al кассеты не более чем на 6⁰C, при $W_{sb}=100$ Вт.



Для процессов плазменного травления идущих с экзотермическим эффектом возможно рассчитать $T(t)$, зная удельную теплоту процесса и площадь, где идет реакция и ее скорость. Например, удаление фоторезиста с 100% площади пластины со скоростью 1 мкм/мин дает такое же увеличение A , как при $W_{sb}=10$ Вт. Травление Si с плазме SF6 со скоростью 3 мкм/ми с 10% площади эквивалентно увеличению W_{sb} на 180 Вт.

[1] А. В. Постников, И. Н. Косолапов, А. Н. Куприянов, И. И. Амиров., А. Н. Магунов. ПТЭ.. № 12 (2008). 173

[2]А. Н. Магунов. Оптика и спектроскопия. Т. 73 №2, (1992) 354

[3]М. О. Изюмов ПТЭ. 2009. № 6. 54.

[4] А. Н. Магунов Труды ФТИАН Т 12 (1997). 102.

[5]С. С. Кутателадзе, Теплоотдача и гидродинамическое сопротивление. М:Энергоатомиздат, 1990.

[6] Р. D. Parry. J. Vac Sci. Technol. N 13 (1976) 622.

[7]Н. Айспрука, Д. Браун. М: Мир, 1987.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ,
ОСАЖДЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ И
МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ
STUDY OF THE CONDUCTIVITY OF METAL COATINGS DEPOSITION BY
THERMAL EVAPORATION AND MAGNETRON RECHARGE

А.И. Камардин, А.А. Симонов, Б.Д. Игамов, О.Г. Пак

A.I.Kamardin, A.A.Simonov, B.D. Igamov, O.G. Pak

*Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством АН
РВз, ул. Дурмон Йули, 33, Ташкент, Республика Узбекистан, E-mail: kadmon@bk.ru*

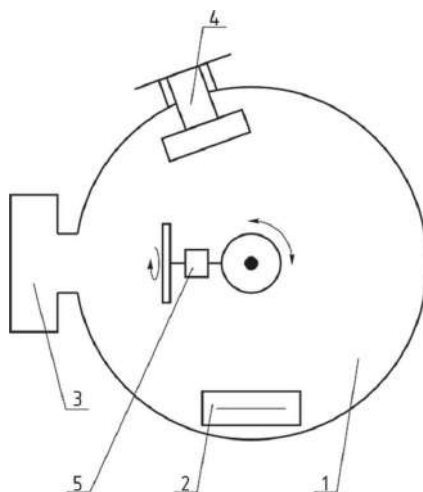
Проведены сравнительные исследования слоевых сопротивлений покрытий Ag, Cu, Au, Co, Cr толщиной от 0,1 до 2 мкм на полимерах, стекле и ситалле. На сформированных резисторах определены зависимости слоевых сопротивлений от толщины формируемых покрытий в сравнении с объемными материалами. Определено количественное отличие проводимости покрытий от расчетных значений.

Comparative studies of the layer resistance of Ag, Cu, Au, Co, Cr coatings with a thickness of 0.1 to 2 microns on polymers, glass and glass are carried out. On the formed resistors, the dependences of layer resistances on the thickness of the formed coatings are determined in comparison with bulk materials. The quantitative difference between the conductivity of the coatings and the calculated values has been determined.

Вакуумные покрытия из различных материалов незаменимы при изготовлении полупроводниковых структур, оптических изделий, инструментов и многих приборов. Для формирования тонких покрытий используются различные методы [1-3], в частности термическое испарение металлов и магнетронное распыление катодов. Практический интерес представляют проводящие покрытия, однако, конкретные данные по проводимости тонких металлических покрытий сравнительно редко встречаются в технической литературе. Многообразие параметров осаждения покрытий (степень вакуума, скорость осаждения, температура подложки) также ведет к различным значениям проводимости.

Сопротивление тонких покрытий (толщина покрытия много меньше расстояния между контактами) принято считать удельным сопротивлением на квадрат, или слоевым сопротивлением. Такой параметр удобен тем, что сопротивление квадратного топологического участка проводящего покрытия не зависит от размеров этого квадрата. При этом сопротивление части покрытия, если оно имеет форму прямоугольника, не зависит от его линейных размеров, а только от отношения длины (измеренной вдоль линий тока) к его ширине.

Для осаждения покрытий из таких металлов как Cu, Au, Ag, Cr, Co методом термического испарения и Cu, Cr, формируемых методом магнетронного распыления была использована технологическая установка на базе камеры УВН-75Р, блок-схема которой представлена на рис. 1.



1-рабочая камера, 2-устройство термического испарения, 3- источник ионов с холодным катодом, 4- устройство магнетронного распыления, 5-подвижная оснастка.

Рис. 1- Взаимное расположение технологических устройств в рабочей камере

Образцы из стекла К-8, ситалла СТ-50-1 очищались в концентрированной серной кислоте, промывались в дистиллированной воде и высушивались на центрифуге. Образцы из полимеров (полистирол, полиметилметакрилат) очищались обработкой щелочным раствором в ультразвуковой ванне, промывались и высушивались при 80 °С.

Стартовая степень вакуума при обработке составляла $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Термическое испарение осуществлялось из танталовой V- образной лодочки при пропускании токов порядка 100÷200 А (до полного испарения навески). Для испарения Со использовался вольфрамовый катод из скрученных проволок. Для распыления катодов диаметром 130 мм из Cu и Cr был использован магнетрон. Распыление проводилось заданное время при натекании Ag ($3 \cdot 10^{-1}$ Па), токах разряда 2,0÷2,3 А и напряжениях 450÷650 В.

Для предварительной очистки (активации) поверхности образцов в вакууме применялся источник ионов с холодным катодом (ИИ-4-0,15), обеспечивающий

пучково-плазменный разряд в аргоне при напряжении на аноде до 4 кВ и токах разряда $100 \div 120$ мА (обработка $2 \div 3$ минуты). Вращающаяся вакуумная оснастка ($20 \div 60$ об/мин) позволяла устанавливать образцы в позиции очистки и осаждения покрытий. Наклонная вращающаяся оснастка обеспечивала равномерность нанесения покрытий до 5% в пределах квадрата 150×150 мм. Температура образцов не превышала 110°C .

Непосредственно после осаждения металлических покрытий зондовыми методами оценивалось слоевое сопротивление и методом фотолитографии с химическим травлением воспроизводимо формировались резисторы с заданным соотношением длины и ширины (рис.2).

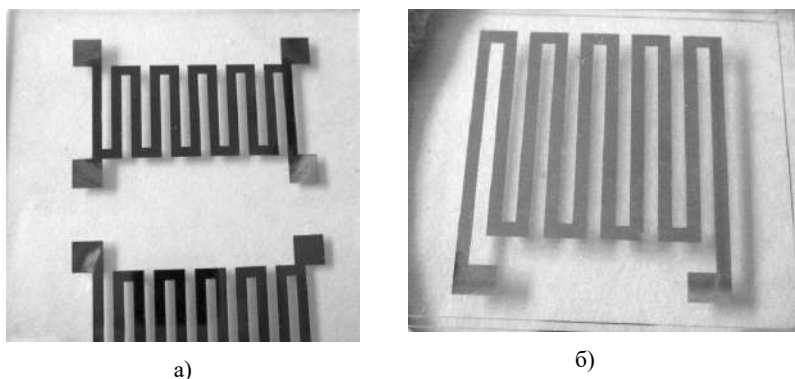


Рис.2- Фотография топологии резисторов из меди (а) и хрома (б) на стекле

Измерения слоевого сопротивления на резисторах проводились с использованием приборов Ц-300, GM-328, 2400-С КЕІТНІЕУ. Толщина покрытий оценивалась по оптическому пропусканию (для толщин менее 100 нм) и показаниям интерферометра МИИ-4У. Для большей точности измерения ступеньки на топологический рисунок дополнительно осаждался сплошной слой Ag толщиной $20 \div 50$ нм.

Как показали исследования, при толщине покрытий Cu, Ag, Au порядка 1 мкм значения проводимости покрытий на полимерах и стеклах практически не отличались, не смотря на различную шероховатость поверхности. Адгезионная прочность покрытий из Ag и Au была наименьшей в сравнении с другими покрытиями.

Исходя из известных значений удельных сопротивлений объемных материалов, слоевое сопротивление покрытий толщиной 1,0 мкм теоретически должно составлять для Ag- $0,015 \div 0,016$ Ом/квadrat, Cu- $0,0175 \div 0,018$ Ом/квadrat, Au- $0,023 \div 0,024$ Ом/квadrat, Al- $0,026 \div 0,029$ Ом/квadrat, сталь- $0,11-0,14$ Ом/квadrat. Однако столбчатая

структура вакуумных покрытий, обычно состоящая из конических кристаллитов, частично разделенных пустотами, создает ограничения проводимости, слоевое сопротивление оказывается больше теоретических расчетных значений.

В таблице 1 представлены значения слоевого сопротивления покрытий Cu и Cr, осажденных методом магнетронного распыления.

Таблица 1- Слойовые сопротивления покрытий от времени их осаждения

Вид и время осаждения покрытия, мин	Слойовое сопротивление, Ом/кв
Cu /0,5	15-20
Cu /1,0	1,9-2,1
Cu /4,0	0,18-0,20
Cu /8,0	менее 0,1 (нагрев до 110 °C)
Cr /1,0	20-30
Cr /5,0	1,5-2,0
Cr /10,0	менее 1,0

В таблице 2 представлены расчетные и реальные значения слоевых сопротивлений R_s от вида и толщины термически осажденных вакуумных покрытий.

Таблица 2- Расчетные и экспериментальные слоевые сопротивления

Вид покрытия	Толщина, мкм	Расчетное R_s , Ом/кв	Реальное R_s , Ом/кв
Cu	Около 0,1	0,18	0,83
Cu	0,9÷1,1	0,016÷0,020	0,077÷0,058
Cu	1,8	0,01	0,014÷0,016
Ag	0,1	0,15	3,5÷4,0
Ag	0,4	0,0375	0,096
Co	0,15	0,95	4,9
Co	0,6	0,23	1,1

Реальные значения слоевых сопротивлений металлических покрытий зависят от вида, толщины и технологических факторов их формирования. Проводящие покрытия были опробованы при создании электромагнитных экранов на пластмассах.

[1] Берлин, Е.В. Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии // М.: Техносфера, 2010. – 528 с.

[2] Martin P.M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. – William Andrew, 2009. – 936 p.

[3] Smith D. Thin-Film Deposition: Principles and Practice // Boston: McGraw Hill, 1995. – 616 p.

Oring M. Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure. London: Academic Press, 2002. – 794 p.

АНИЗОТРОПНОЕ ТРАВЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ЦИКЛИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ С КИСЛОРОДНОЙ ПАССИВАЦИЕЙ: ОПТИМИЗАЦИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ

ANISOTROPIC ETCHING OF SILICON IN A CYCLIC PROCESS WITH OXYGEN PASSIVATION: OPTIMIZATION OF SELECTIVITY

В.О. Кузьменко¹, А.В. Мяконьких¹, С.Н. Аверкин¹, К.В. Руденко¹
V.O. Kuzmenko¹, A.V. Miakonkikh¹, S.N. Averkin¹, K.V. Rudenko¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии наук, Нахимовский проспект 34., 117218 Москва, Россия, e-mail: kuzmenko@ftian.ru ;*

Modification and optimization of anisotropic silicon etching process with cyclic passivation and etching were studied. Optimization of etching rate, selectivity and undercut for specific application were investigated. Balance between etch rate and scalloping was established.

Процесс глубокого анизотропного травления кремния актуален для различных приложений. Одно из них - это травление сквозных отверстий в кремниевых пластинах (TSV). Создание таких отверстий необходимо при производстве устройств с 3D интеграцией устройств на полупроводниках разной природы (например, процессор на кремниевой пластине и СВЧ-устройство на нитрид-галлиевой) для установления электрических контактов между ними. Другим приложением, в котором может потребоваться создание глубоких отверстий или канавок в кремнии, является устройства капельной микрофлюидики [1].

Изготовление таких структур с высоким аспектным отношением требует технологии глубокого анизотропного плазменного травления кремния. Различные технологии анизотропного травления кремния имеют свои особенности. Одной из таких технологий является хорошо известный Bosch процесс, в котором анизотропия достигается за счет защиты боковых стенок структуры фторуглеродной пленкой. Идея этого процесса заключается в циклическом повторении этапов пассивации поверхности полимерной пленкой во фторуглеродной плазме и анизотропного травления со смещением во фторсодержащей плазме. Структуры, полученные в этом процессе, имеют типичный профиль боковой стенки с характерным периодическим рисунком, называемом «скэллопинг».

В настоящей работе был изучен альтернативный подход глубокого анизотропного травления кремния, известный как Окисление-Травление (подход OxEtch). Ранее он был предложен [2] и запатентован [3]. Идея основана на замене пассивации полимером плазменным окислением кремния. Поскольку пассивирующая пленка образуется и на

дне структур, то для ее удаления требуется ионная бомбардировка, осуществляемая при приложении потенциала смещения к подложке относительно плазмы. Длительность этого шага и значение энергии ионов определяет селективность процесса, наклон боковых стенок, подтрав и скорость вертикального травления.

Можно указать несколько преимуществ OxEtch перед Bosch процессом. В процессе травления на боковых стенках не остается трудноудаляемой полимерной пленки, что облегчает последующие технологические операции. Также полимерной плёнки не остаётся на стенках реактора, в котором осуществляется процесс травления, в результате чего технология совместима с другими процессами травления. Кроме того, фторуглеродные газы, используемые на этапе пассивации в Bosch процессе, обладают высоким потенциалом глобального потепления, и в промышленных масштабах производства возникает проблема их утилизации.

Эксперимент был проведен в установке плазмохимического травления Plasmalab 100 (Oxford Instruments). Образцы на пластинах кремния с ориентацией поверхности 100 с маской из оксида кремния толщиной 200-2000 нм размером 2x2 см устанавливались на пластине-носителе с помощью масла, обеспечивающего температурный контакт. В предыдущих работах были установлены возможности модификации процесса путем увеличения мощности на шаге окисления и добавления Ag при вскрытии оксида [4].

В настоящей работе предложено введение дополнительных переходных шагов между процессами окисления и травления для уменьшения влияния переходных процессов и лучшей контролируемости процесса. Цикл модифицированного процесса OxEtch состоял из следующих шагов: 1) окисление в плазме O_2 с мощностью 2000 Вт вложенной в ICP без приложения автосмещения, 2) переходный шаг, которым в течение 2 секунд кислород в камере замещался на смесь SF_6 и Ag, 3) вскрытие пассивирующего слоя в плазме SF_6 и остатках Ag при приложении автосмещения, 4) травление кремния в плазме SF_6 без смещения с мощностью, вложенной в разряд равной 1750 Вт и 5) переходный шаг, которым в течение 2 секунд в камере SF_6 замещался на O_2 при пониженной мощности вложенной в разряд. На четвертом шаге травления в плазме SF_6 , который проводится без смещения, травление происходит только на тех горизонтальных участках структуры, где был вскрыт пассивирующий слой, в результате чего стенки остаются вертикальными. В работе варьировались длительности шагов окисления и травления кремния без смещения для оптимизации параметров скорости травления, подтрав и «скэллопинга» в процессе. Был исследован процесс

травления пассивирующего оксидного слоя ускоренными ионами из плазмы. Выбор параметров плазмы на шаге вскрытия позволяет оптимизировать селективность по отношению к маске.

После проведения процессов с различными длительностями шагов окисления и травления было установлено, что увеличение продолжительности этапа травления увеличивает скорость травления, а также подтрав и «скэллопинг». Уменьшение шага окисления увеличивает скорость травления из-за увеличения доли травления в цикле. Это позволяет найти компромисс между скоростью травления и подтравом для конкретного применения. На рис. 1 приведены СЭМ-изображения микроструктур, которые были получены после 50 циклов процесса. Характерные значения скоростей травления можно настраивать в диапазоне 0.9-1.4 мкм/мин. Величина подтравы при глубине травления ~10 мкм изменяется от 120 нм до 420 нм в зависимости от выбранного режима. Увеличение напряжения смещения на шаге вскрытия оксида приводит к уменьшению селективности из-за увеличения скорости травления маски.

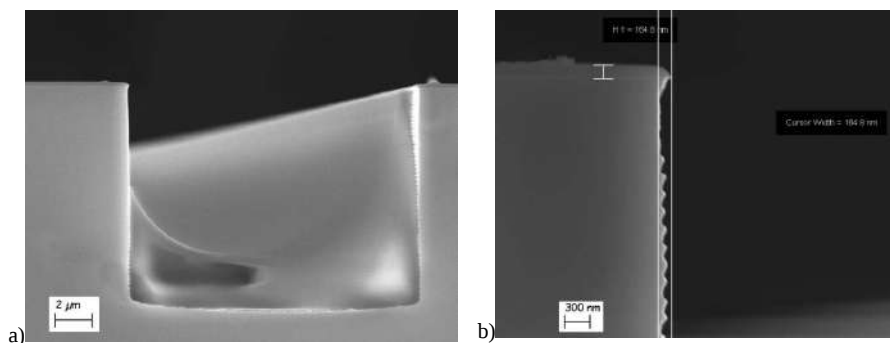


Рис.1 Изображения СЭМ а) канавки шириной 16 мкм, б) край маски

Исследование частично поддержано Программой № 0066-2019-0004 Минобрнауки России для Физико-технического института им. Валиева РАН и частично профинансирован РФФИ по исследовательскому проекту № 20-07-00832.

1. S. Yadavali, D. Lee and D. Issadore Sci. Rep. 9 (2019) 12213
2. A. V. Miakonkikh, S.N. Averkin and K.V. Rudenko J. Phys.: Conf. Ser. 1243 (2019) 012009
3. S. N. Averkin et al. Patent RU 2691758 (2019) C1
4. A.V. Miakonkikh, V.O. Kuzmenko, S. N. Averkin and K.V. Rudenko “Applications of cyclic two-step process “oxidation-etching” for silicon micro structures formation” J. Phys.: Conf. Ser. (in press)

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ДУГОВОМ КОММУТИРУЮЩЕМ УСТРОЙСТВЕ С ПЕРЕМЕЩАЮЩИМСЯ РАЗРЯДНЫМ КАНАЛОМ

PHYSICAL PROCESSES IN AN ARC SWITCHING DEVICE WITH A MOVING BIT CHANNEL

С.В. Николин¹, С.С. Волков^{2,3}, Б.В. Наседкин¹, М.В. Чиркин³
S.V. Nikolin¹, S.S. Volkov^{2,3}, B.V. Nasedkin, M.V. Chirkin³

¹АО «Плазма», ул. Циолковского, 24, г. Рязань, 390000, Россия

²Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище, Россия

³Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань, Россия
volkovstst@mail.ru

In this paper, studies of physical processes in a reusable arc arrester are carried out. The analysis of the main processes of the origin, development and transfer of the discharge from the location of the beginning of the development of the discharge to the place of the release of the main energy is carried out.

Развитие силовоточной высоковольтной электроники для энергетического обеспечения быстротекущих процессов налагает на характеристики приборов одновременно три трудно совмещаемые требования по повышению напряжения, тока и быстродействия приборов. Наряду с этим возникают вопросы обеспечения устойчивости электродных материалов к мощным воздействиям большими количествами электрической энергии. Распространенными практическими проблемами являются генерация мощных высокоэнергетических импульсов, быстрое прерывание тока, быстродействующая коммутация напряжений и токов в мощных силовых сетях. С развитием полупроводниковой техники в направлениях силовоточной и высоковольтной электроники отмеченные задачи решаются с помощью мощных полупроводниковых приборов. Так, для работы с большими напряжениями используются последовательно соединяемые приборы, однако для управления их работой необходимы специальные дополнительные коммутирующие устройства. Новый импульс развития для силовоточной высоковольтной электроники получили газоразрядные приборы, особенно с началом использования собственных магнитных полей для управления местоположением разряда, в частности в силовоточных дуговых разрядниках [1]. Целью данной работы являлось исследование физических процессов зарождения и развития дугового разряда при одновременном изменении местоположения вследствие взаимодействия магнитного поля тока плазмы с полями токоотводов.

Работа направлена на выяснение механизма действия, а также совершенствование и создание новых устройств и режимов работы дуговых

газоразрядных приборов [2], предназначенных для автоматического включения защитной аппаратуры при возникновении коротких замыканий в высоковольтных силовых электрических сетях. При появлении короткого замыкания высокое напряжение поступает на один из электродов двухэлектродного прибора, второй электрод которого заземлен. Аварийное напряжение создает дуговой разряд между электродами прибора, сопровождаемый импульсом большого тока в сети и в защитной аппаратуре, которая отключает сеть от источника энергии. При напряжении в единицы-десятки кВ, токах до 10 кА и заряде импульса до 1000 К энергия импульса тока, воздействующая на разрядник достигает сотни кДж, что расплавляет металлические электроды в местах и окрестностях контактирования с дуговым разрядом и исключает возможность повторного использования разрядника. Дуговой разрядник многоразового действия был создан с полусферическим электродами и устройством инициирования разряда, с разделением места начала развития разряда в приборе с местами нарастания и горения разряда [2]. В действии прибора можно выделить следующие процессы. Для инициирования начала разряда необходимо создать ионизованный канал между электродами при заданном уровне напряжения на электродах. Это осуществляется последовательно соединенной цепочкой низковольтного газонаполненного разрядника и высокоомного полупроводникового резистора, обладающего свойствами поверхностной ионизации, стимулируемой электрическим полем и поверхностным током. При этом разрядник соединен к катоду, а резистор соединен к аноду и расположен между анодом и катодом. С появлением напряжения на цепочке разрядник пробивается и подает ток на полупроводниковый резистор. Поверхностная ионизация газа на резисторе инициирует вдоль поверхности несамостоятельный темный разряд, который с увеличением напряжения короткого замыкания развивается в тлеющий разряд, ток которого ограничен током разрядника цепочки. При этом ток разряда вдоль поверхности резистора, обеспечиваемый разрядником, оказывается значительно больше тока резистора. Ток разряда независимо от тока резистора создает собственной магнитное поле, на которое действуют пондермоторные силы токоподводящей арматуры [3], создающей вместе с разрядным каналом замкнутый контур тока. Основной особенностью пондермоторных сил является совершение работы по минимизации потенциальной энергии магнитного поля [4], что проявляется в виде сил, совершающих работу по расширению контура тока, звеном которого является разрядный канал. Пондермоторные силы выталкивают независимый разрядный канал с его собственным магнитным полем от поверхности резистора в свободном направлении

в межэлектродный промежуток. Здесь токоподводящей арматурой для разряда являются электроды, полусферические катод и анод прибора. Устойчивым пространственным положением разрядного канала является место симметричного воздействия пондермоторных сил подводящего тока. Такое положение удовлетворяет условию равенства нулю суммы действия сил по нормали на разрядный канал в поперечной плоскости, что обеспечивается в симметричных электродных системах (конус, полусфера). В расчетах действия сил разрядный канал принимается как единое тело с заданной упругостью и пределом прочности. Силами сопротивления движению столба плазмы являются сила инерции массы, сила электромагнитной инерции и сила сопротивления перемещения катодного пятна. За время перемещения плазмы в устойчивое состояние (единицы миллисекунд) ток плазмы, а соответственно, магнитное поле и импеданс изменяются более чем на три порядка, что учитывается возбуждением и действием эдс самоиндукции. Проведенные эксперименты с учетом результатов теоретического анализа показали, что при величине аварийного тока 2 кА начало зарождения дуги с участием резистора протекает 3 мкс, время нарастания импульса тока до полного значения – 35 мкс, а полное время импульса тока – 20 мс.

Таким образом, выбранный способ управления местоположением столба дугового разряда с помощью магнитного поля тока разряда обеспечивает управляющее воздействие на столб плазмы дугового разряда в процессе его развития с быстроедействием электромагнитных процессов, что значительно превышает скорость развития разрядных процессов. Динамика процесса перемещения определяется взаимодействием магнитного поля тока разряда на всех стадиях развития дуги с магнитным полем тока проводников и электродов прибора. Началом перемещения разряда является образование пространственно непрерывного разрядного тока над поверхностью полупроводникового резистора по всей его длине в межэлектродном пространстве. Время перемещения от начала зарождения разряда до положения пространственной устойчивости определяется инерцией движения массы ионов разряда, активным сопротивлением атмосферы газа прибора движению ионов разряда и сопротивлением движения катодного пятна по поверхности отрицательного электрода.

[1] К.С. Гайнутдинов, С.В.Николин, Ю.В.Николюкин, В.Г.Самородов. Коммутирующее устройство. Патент РФ №2366051 от 07.06.2008. / Патент РФ №2327265 от 13.03.2007.

[2] С.В. Николин, С.С. Волков, Т.И. Китаева. Известия РАН. Сер. физ., 84 (2020) 6. с. 817.

[3] С.С. Волков, С.В. Николин, Н.Л. Пузевич. Электрические и магнитные потенциалы, Рязань: РВВДКУ, 2013.

[4] И.Е. Тамм. Основы теории электричества. М.: Наука, 1989.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ Mn_4Si_7 НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЕРЕНОСА И ОТЖИГА

FORMATION OF A Mn_4Si_7 FILM ON A DIELECTRIC SUBSTRATE BY LOCAL LASER TRANSFER AND ANNEALING

А.С. Рысбаев¹, М.Т. Нормурадов², И.Р. Бекпулатов¹, И.Х. Турапов¹,
С.У. Иргашев¹, Б.Д. Игамов¹

A.S. Rysbaev¹, M.T. Normuradov², I.R. Bekpulatov¹, I.Kh. Turapov¹,
S.U. Irgashev¹, B.D. Igamov¹

¹Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан,
E-mail: rysbaev@mail.ru

²Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан, E-mail:
m.normuradov46@mail.ru

Annotation. In this work, for the first time, Mn_4Si_7 films on mica and sitall were obtained by the method of pulsed laser deposition and their thermoelectric properties were investigated. It is shown that this method makes it possible to obtain perfect HSR films. The obtained HSR films have the following characteristics: spectral sensitivity range - from 0.2 to 200 μm ; conversion factor $S = 500 - 2000 \mu\text{V/W}$ at radiation length $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$; Seebeck coefficient $\alpha \approx 300 \mu\text{V/K}$; speed $\tau \leq 10^{-6} \text{ s}$; the electrical resistance of the element is not more than 200 Ohms.

Повышенный интерес к термоэлектрическим материалам связан с развитием альтернативной энергетики [1]. Одним из наиболее перспективных путей повышения эффективности термоэлектрических преобразователей считается создание наноструктурированных материалов. Наноструктурирование открывает новые возможности для модификации транспортных свойств материалов за счет управляемого изменения их структуры. Работа по созданию материалов с наноразмерными свойствами является одной из наиболее актуальных задач в области физики твердого тела. Многочисленные работы [2,3] направлены на то, чтобы получить наноструктурированный материал с заданными характеристиками. Для достижения этой цели необходимо разобраться в физике процессов, объяснить механизмы и причины специфических свойств этих материалов. Для этой цели служит изучение структурных и электронных транспортных свойств в таких системах. Высший силицид марганца ($\text{BCM-MnSi}_{1,7-1,75}$) обладая даже в нелегированном состоянии достаточно высокой термоэлектрической эффективностью, представляет хорошую основу для разработки эффективного термоэлектрика p -типа. В работе [4] обнаруженный при термическом прогреве резкий

рост термоэлектрической эффективности объясняется с началом процесса наноструктурирования пленки CrSi_2 , полученной методом магнетронного распыления.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения пленок высшего силицида марганца Mn_4Si_7 методом импульсного лазерного осаждения. На установке ВУП-5 в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм.рт.ст. с помощью импульсного лазера ЛТИ-403 проводилось распыление кристалла ВСМ, закрепленного на вращающую мишень. Лазер ЛТИ – 403 имеет следующие рабочие характеристики: длина волны $\lambda = 1,064$ и $0,532$ мкм; длительность импульсов на полувысоте 10-50 нс; частота повторения импульсов 10-50 Гц; энергия лазерного излучения на длине волны $1,064$ мкм $\sim 0,3-0,4$ Дж, а на длине волны $0,532$ мкм $\sim 0,02-0,1$ Дж. Распыление проводилось лазерным излучением с плотностью энергии $3,18$ Дж/см² длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, (частотой $\nu = 12,5$ Гц). Длительность импульсов составляла $\tau = 20$ нс, время распыления $t = 60$ мин. Во время осаждения пленки ВСМ, мишень и подложка равномерно вращались.

Для исследования морфологии поверхности, микроструктуры, химического состава пленок использованы методы рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и растровой электронной микроскопии на установке Quanta 200 3D. Для исследования кристаллической структуры пленок Mn_4Si_7 применялись методы дифракции быстрых электронов на отражение и на прострел, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на микроскопе Titan 80-300 TEM/STEM [5].

РЭМ изображение пленки Mn_4Si_7 (рис.1,а) показывает, что поверхность полученной пленки гладкая и однородная. Энергодисперсионный рентгеновский спектр образца (рис.1,б) свидетельствует о том, что больше всего как по весовым, так и атомным процентам в составе пленки содержится марганец и кремний.

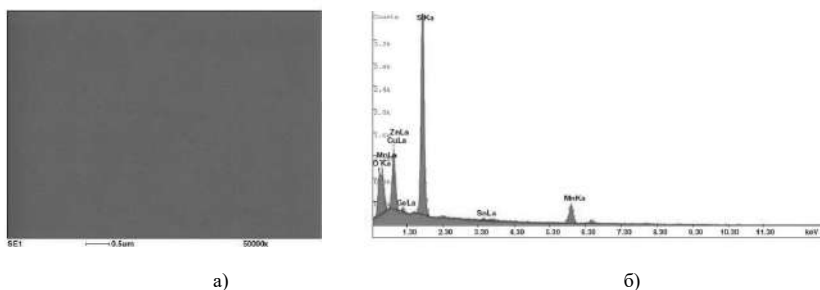


Рис. 1. а) РЭМ – изображение произвольного участка образца для элементного анализа. б) Энергодисперсионный рентгеновский спектр образца.

Температурные зависимости термоэдс (α) пленки ВСМ толщиной $d = 0,5$ мкм до отжига и после отжига при 400°C в течении 20 мин. приведены на рис. 2 и 3.

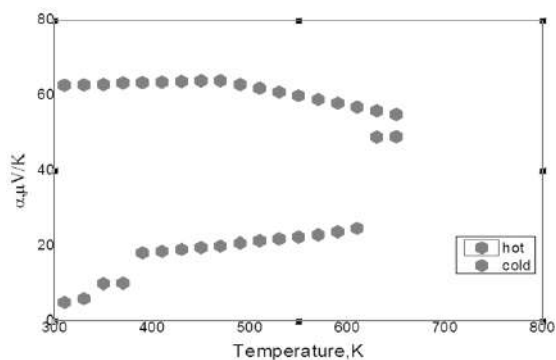


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс (α) пленки ВСМ толщиной $d=0,5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке без отжига.

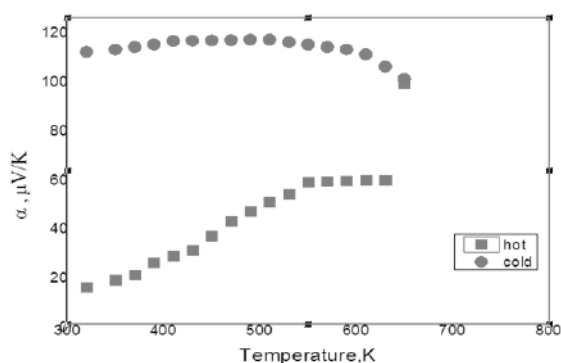


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс (α) пленки ВСМ толщиной $d=0,5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке после отжига при 400°C в течении 20 мин.

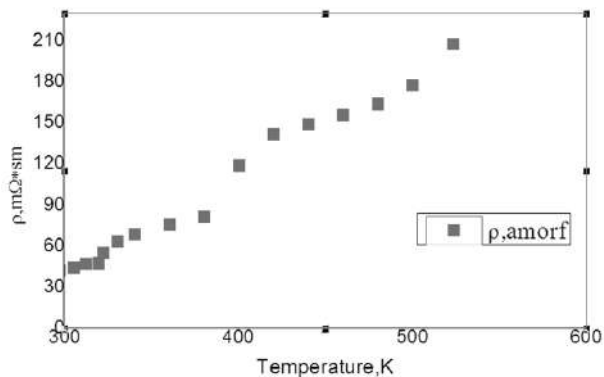


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) пленки ВСМ толщиной $d=0,5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке без отжига.

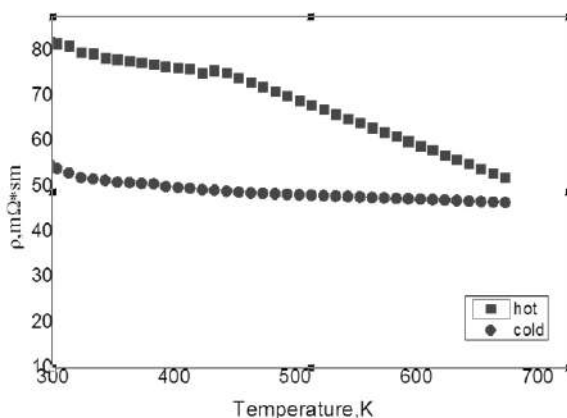


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) пленки ВСМ толщиной $d=0,5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке после отжига при 400°C в течении 20 мин.

Видно, что после отжига α плёнки ВСМ возрастает почти в 2 раза и достигает 120 мкВ/К. Вероятно, это связано с существенным уплотнением и образованием нанокристаллических включений. Подтверждением данного предположения является резкое возрастание удельного сопротивления (ρ) после отжига при 400°C (рис. 4) по сравнению с значениями до отжига (рис. 3).

Таким образом, в работе впервые методом импульсного лазерного осаждения получены пленки Mn_4Si_7 на слюде и ситалле и исследованы их термоэлектрические свойства. Показано, что данный метод позволяет получить совершенные пленки ВСМ. Полученные плёнки ВСМ имеют следующие характеристики: диапазон спектральной чувствительности - от 0,2 до 200 мкм; коэффициент преобразования $S=500\text{--}2000$ мкВ/Вт при длине излучения $\lambda = 10,6$ мкм; коэффициент термоэдс $\alpha \approx 300$ мкВ/К; быстродействие $\tau \leq 10^{-6}$ с; электрическое сопротивление элемента не более 200 Ом.

1. Ivanova L.D. Higher Manganese Silicide Based Materials / L.D.Ivanova // Thermoelectricity, 2009, v 3, pp. 60-66.
2. Тявловский А.К., Жарин А.Л., Свистун А.И. Перспективные материалы и технологии: монография. / Изд. БНТУ, 2017, Т 2, с.150-170.
3. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. Crystallization and transport properties of amorphous Cr-Si thin film thermoelectrics. // Journal of electronic materials 2014, Vol. 43, No 6, pp. 2420-2424.
4. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. Enhancement of thermoelectric properties in nanocrystalline M-Si thin film composites (M= Cr, Mn). // Journal of alloys and compounds Vol. 557, pp. 239-243.
5. Kamilov T.S., Rysbaev A.S., Klechkovskaya V.V., Orekhov A.S., Igamov B.D., Bekpulatov I.R. The Influence of Structural Defects in Silicon on the Formation of Photosensitive $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{--Si(Mn)--Mn}_4\text{Si}_7$ and $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{--Si(Mn)--M}$ Heterostructures. // Applied Solar Energy, 2019, Vol. 55, № 6, pp. 380-384.

Электрофоретическое осаждение графено - подобных пленок и исследование их методами структурного анализа

The investigation of electrophoretically deposited suspended graphene-based films by means of SEM, EDX/X-ray diffraction, and Raman spectroscopy measurements.

Савельев Д.Н.¹, Грушевский Е.А.¹, Смирнова М.А.¹, Мазалецкий Л.А.¹, Савинский Н.Г.²,
Бачурин В.И.², Чурилов А.Б.².

D.N.Savelyev¹, E.A. Grushevski¹, N.G. Savinski², M. A. Smirnova¹, L.A. Mazaletsky², V.I. Bachurin²
A.B. Churilov²

1 Базовая кафедра нанотехнологий в электронике, ЯрГУ им. П.Г. Демидова, ул. Советская 14,
Ярославль, Россия, e-mail: vibachurin@mail.ru

2 Ярославский филиал Физико Технологического института Российской академии наук им.
К.А.Валиева ул. Университетская 21, Ярославль, Россия

Abstract

We have described a method for electrophoretic deposition of graphene - like materials, which is an attractive strategy for a wide range of applications. It has many advantages in the manufacture of graphene coating, such as high deposition rate and controlled layer thickness, outstanding uniformity, less restrictions on the material or geometry of the substrate, low cost, and ease of scaling. Electrophoretic deposition is carried out in a neutral medium (pH=6.7) in the field strength range from 1.9 to 2.5 V / cm in a two-electrode system, deposition is performed on a copper cathode, the anode is a graphite foil.

Введение.

Метод электрофоретического осаждения является привлекательной стратегией для изготовления структурированных графено – подобных пленок для широкого спектра применений, например, солнечных элементов, накопителей энергии, полевых эмиссионных приборов, био-электрохимические датчики, защита от электромагнитных помех, антибликовые и коррозионностойкие покрытия, биомедицинские имплантаты, доставка лекарств и тканевая инженерия. Он имеет много преимуществ при изготовлении графенового покрытия, таких как высокая скорость осаждения и контролируемая толщина слоя, выдающаяся однородность, меньшие ограничения по материалу или геометрии подложки, низкая стоимость и простота масштабирования [1]. Однако, изначально графеновая чешуйка гидрофобна, трудно диспергируется в растворе и, что еще хуже, по своей сути она не заряжена; поэтому осаждение графеновых покрытий электрофоретическим методом все еще остается сложной задачей.

Экспериментальная часть. Эксфолиация графита проводилась в двухэлектродной ячейке, в водном 3М растворе сульфата аммония, качестве анода использовалась графитовая фольга «графлекс», а в качестве катода платиновая проволока. После эксфолиации полученный образец промывался через фильтр деионизированной водой. Далее образец был разделен на 3 фракции по следующим схемам процессов. **Образец 1**

это отфильтрованный осадок эксфолированного графита, диспергированный в деионизованной воде в присутствии поверхностно – активного вещества «Синтанол 23Е4Р5», с использованием ротационно - импульсного аппарата (кавитационное воздействие) в течение 5 часов. После классификации в центрифуге при 1500 об/мин., в течение 10 мин. была отобрана крупная осевшая фракция и высушена в шкафу при 50 °С в течении 24 часов. **Образец 2** Фильтрат образца 1 после стадии классификации центрифугируют при 5000 об/мин в течение 20 минут, высушен в шкафу при 50 °С в течении 24 часов. **Образец 3** Фильтрат образца 1 подвергался Ультра - Звуковой обработке (20 кГц. 60 Вт) 8 часов. Осадок отделялся центрифугированием 7000 об/мин 25 минут, с последующей сушкой в сушильном шкафу 50°С 24 часа. Суспензия графита для электрофоретического осаждения графено - подобных пленок имеет состав: фильтрат образца 3 с содержанием углеродного материала 11г/л и 5 % сульфата аммония. Электрофоретическое осаждение проводится в нейтральной среде (рН=6.7) в интервале напряженности поля от 1,9 до 2,5 В/см в двухэлектродной системе, осаждение производится на медный катод, анодом является графитовая фольга. Исследования структуры пленок проводились с использованием EnSpectr R532 спектрометра комбинационного рассеяния, электронного микроскопа Zeiss SUPRA – 40 с рентгеновским энергодисперсионным анализатором INCA Energy Oxford Instruments, порошкового рентгеновского дифрактометра ARL XTRA Termo Techno.

Результаты и обсуждение

Для оценки числа атомарных слоев чешуйки графеноподобного материала был использован метод, основанный на анализе рентгеновской дифракции.[2]. Обработка полученных результатов показала, что размер кристаллитов для первых трех образцов составляет 12 ± 3 нм и практически не зависит от условий обработки материала. Вероятно, это связано с условиями проведения анализа, так как эксфолированные графитовые частицы имеют тенденцию агрегироваться и укладываться друг на друга после высыхания на поверхности подложки Si/SiO₂ и медной сетки, когда они используются для наблюдения SEM и TEM, что приводит к различным значениям толщины, полученным с помощью SEM/TEM и AFM-визуализации. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является мощным инструментом исследования углеродных структур.

$$L_A^2(nm) = (2.4 \times 10^{-9}) \lambda_{Laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$n_D \text{ (см}^2\text{)} = 10^{14} / (\pi L_D^2) \quad (2)$$

Эти уравнения 1 и 2, полученные для определения размера кристаллических областей

графена L_a и плотности дефектов, или иными словами расстояния между дефектами кристаллической решетки графена в зависимости от энергии используемого возбуждающего излучения в видимом диапазоне, где лазерное возбуждение используется в терминах либо E_{laser} эВ, или длины волны в нм. Для лазера с длиной волны 532 нм плотность дефектов n_D может быть представлена уравнением 2. Для сотовой идеальной решетки число атомов углерода составляет $n_c = 3.82 \times 10^7$ (мкм⁻²), если нормировать число дефектов в уравнении 2 на n_c , можно получить концентрацию дефектов на мкм⁻² в миллионных долях (ppm).

В таблице 1 представлены результаты обработки КР спектров образцов.

Таблица 1

Характеристики КР спектров образцов

№ образца	D	G	2D	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	L_a нм	n_D мкм ⁻²	n_D/n_c (ppm)
1(I)	123,5	773,0	146,2	0,160	0,189	34,6	766	129
1(A)	3051,0	20332,0	8050,0	0,150	0,396	35,8	520	136
2(I)	278,0	1073,0	67,0	0,259	0,062	27,2	431	115
2(A)	8523,0	29808,0	1888,0	0,286	0,063	25,9	476	125
3(I)	278,0	1104,0	323,0	0,252	0,293	27,6	419	110
3(A)	6862,0	30510,0	22162,0	0,225	0,726	29,2	374	98
Пленка (I)*	36,33	24,14	74,26	0,250	3,07	27,7	415	109
Пленка(A)*	309	2172	3158	0,14	1,45	37,0	233	61

(I) Интенсивность полосы, (A) – интегральная площадь полосы *Пленка сформированная электрофоретическим осаждением

Относительно низкая величина отношения интегральной интенсивности I_D/I_G свидетельствует о низкой дефектности процесса. В данном методе положительно заряженная частица мультиграфена осаждается на катод (катодорез). Частичный положительный заряд на частице мультиграфена может быть сформирован за счет нейтрализации ионами электролита NH_4^+ частично окисленного мультиграфена, имеющего на поверхности карбонильный анион. На рис 1 представлен процесс электрофореза в рамках модели Гамакера. В целом процесс осаждения мультиграфена методом электрофореза протекает по линейному закону во времени. При концентрации графита в суспензии 11г/л, эта линейная зависимость сохраняется приблизительно 300-500 секунд проведения процесса, далее график процесса выходит на насыщение и идет с меньшей скоростью. Такое поведение типично, для электрофореза и может быть описано в рамках модели Гамакера.

$$\frac{dW}{dt} = f \mu E A C_s \quad (3)$$

Effect of plasma treatment on chemical composition, structure and functional properties of polymers

A.B. Савицкая, Н.Н. Божко, Ф.А. Доронин, Г.О. Рытиков, В.Г. Назаров
A.V. Savitskaya, N.N. Bozko, F.A. Doronin, G.O.Rytikov, V.G. Nazarov

Moscow polytechnic university, 38 B. Semenovskya str., Moscow 107023, Russia, e-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru

The work studied the effect of plasma-chemical treatment on the chemical composition, structure and functional properties of UHMWPE. It was found that the modification contributes to a 6-fold increase in the adhesion of the screen printing ink to the UHMWPE surface which is due to a significant transformation of the morphology and chemical composition of its surface layers and is confirmed by SEM analysis and IR spectroscopy.

It is known that ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is used in various branches of science and industry – from aircraft, automotive, oil industry (wear-resistant parts, structural plates) to applied medicine (artificial knee and hip joints, vertebral discs) due to the presence of a set of positive functional properties: biocompatibility [1], chemical resistance [2], high impact strength [3], low friction coefficient, etc. [4]. Since UHMWPE is a hydrophobic polymer by its chemical nature [5] there are problems with marking, applying paint coatings and adhesives to its surface which is important for medicine and a number of other fields. In this regard it is of scientific interest to study approaches to the hydrophilization of the UHMWPE surface by methods of their surface modification.

So, within the framework of this work, we studied the effect of plasma-chemical treatment on the chemical composition and structure of UHMWPE, as well as its functional properties. Modification of UHMWPE (FRC CP RAS, Russia) by plasma-chemical treatment was carried out in accordance with the methodology [5] on a small-sized installation (Figure 1) developed at the Moscow Polytechnic University at a direct current of 60 mA and a voltage of ~3.5 kV and a processing time of 60 seconds.

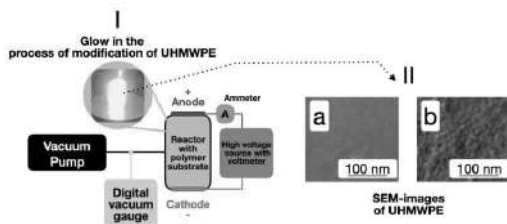
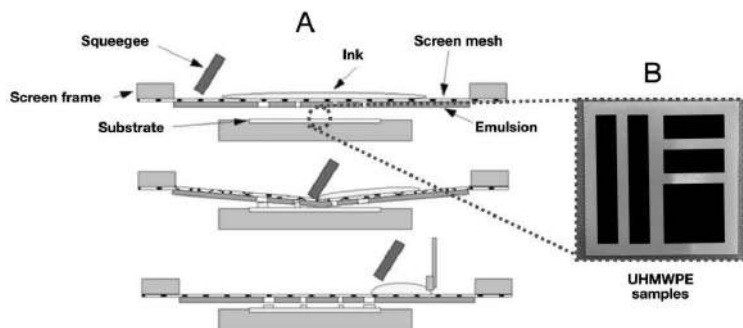


Figure 1. Schematic of a plasma-chemical installation for the UHMWPE modification (I) and SEM images (II) of UHMWPE surface before (a) and after processing (b)

The application of an ink impression on the UHMWPE surface was carried out by screen printing using a carousel screen printing machine Argon HT (Italy). A screen-printed ink impression is obtained by forcing ink through uncovered polyester printing elements (Figure 2A). The necessary contact between the printing plate and the surface to be printed (Figure 2B) and the ink transfer is achieved by pressing the resilient-elastic squeegee onto the printing plate.



Picture 2. Principle of screen printing (A) [6] and UHMWPE with an applied ink impression (B)

The strength values when ink is detached from the UHMWPE surface (σ) was determined in accordance with GOST 32299-2013 [7] on the tensile testing machine RM-50 (Mashplast LLC, Russia).

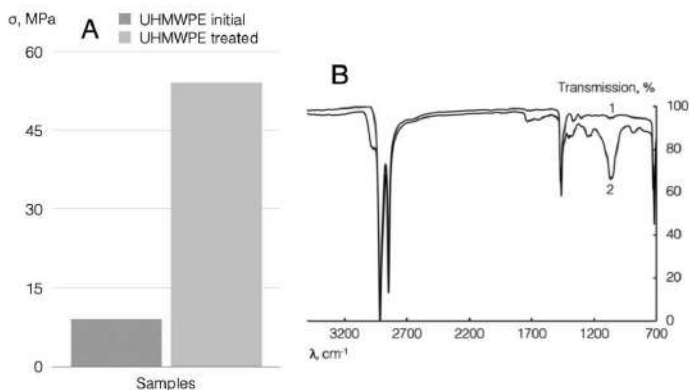


Figure 3. Histogram of the strength values when ink is detached from the UHMWPE surface before and after plasma chemical treatment (A); IR spectra (B) of UHMWPE without filler: 1- initial, 2 – modified [5].

It was found (Figure 3A) that the plasma-chemical treatment of UHMWPE made it possible to increase the adhesion of the screen printing ink to its surface by 6 times which is due to an increase in the surface energy from 28 to 44 mJ / m² [5] as a result of the formation of oxygen-containing groups as a result of modification that is confirmed by the appearance new absorption bands in the range 1600-1700 cm⁻¹, according to the data of IR spectroscopy (Figure 3B). It is obvious that the change in the UHMWPE roughness (Figure 1 (II)), along with the increase in surface energy, also makes a significant contribution to the quantitative increase in the screen printing ink adhesion to the polymer surface.

Acknowledgments

This work was carried out with the financial support of the Ministry of science and higher education of the Russian Federation (State assignment "Structure and properties of polymer materials obtained with the use of systems of methods of chemically, thermally and / or mechanically induced surface and volume modification", topic number FZRR-2020-0024, code 0699-2020-0024).

References

1. L. V. Wilches, J.A. Uribe, A. Toro, *Wear*. (2008) 143-149.
2. M. Lapcikova, M. Slouf, J. Dybal, E. Zolotarevova, G. Entlicher, D. Pokorny, J. Gallo, A. Sosna, *Wear*. (2009) 349-355.
3. S. Perni, M.G. Kong, P. Prokopovich, *Acta Biomater*. (2012) 1357-1365.
4. E.C. Preedy, E. Brousseau, S.L. Evans, S. Perni, P. Prokopovich, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2014) 83-89.
5. V.G. Nazarov, V.P. Stolyarov, F.A. Doronin, A.G. Evdokimov, G.O. Rytikov, P.N. Brevnov, A.S. Zabolotnov, L.A. Novokshonova, A.A. Berlin, *Polym. Sci. - Ser. A*. (2019) 325-333.
6. L. Yang, M. Chen, Z. Lv, S. Wang, X. Liu, S. Liu, *Opt. Lett.* (2013) 2240-2243.
7. ISO 4624:2002. Paint materials. Pull-off test for adhesion

**ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА Ti-Zr-Nb ПРИ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫМИ
ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ**
**TERNARY ALLOY Ti-Zr-Nb FORMATION BY MEANS OF HIGH-ENERGY
COMPRESSION PLASMA FLOWS IMPACT**

В.И. Шиманский¹, Н.Н. Черенда¹, В.В. Углов¹,
В.М. Асташинский², А.М. Кузьмицкий²
V.I. Shymanski¹, N.N. Cherenda¹, V.V. Uglov¹,
V.M. Astashynski², A.M. Kuzmitski²

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь, e-mail:

shymanskiv@mail.ru

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук
Беларуси, г. Минск, Беларусь

In the present work the phase composition of the Ti-Zr-Nb alloys after compression plasma flows influence was investigated. The ternary alloys based on both high-temperature phase and low-temperature phase of titanium were formed in dependent on the absorbed energy density. It was shown the compression plasma flows impact can be used for high-entropy alloys formation.

Новая парадигма современного материаловедения связана с подходом формирования сплавов на основе четырех и более компонентов, все из которых обладают схожими кристаллическим решетками и их количественное содержание в сплаве находится в интервале от 5 до 35 % [1-3]. В данном случае концентрации всех элементов соизмеримы друг с другом и не представляется возможным говорить, о формировании сплава на основе какого-либо из компонентов. Такие сплавы получили название высокоэнтропийных сплавов вследствие высокой энтропии смешения отдельных компонент. Как показывают последние исследования, высокоэнтропийные сплавы обладают термической стабильностью, высокими прочностными свойствами, износостойкостью, а также могут проявлять стабильность структурно-фазового состояния под действием облучения высокоэнергетических ионов.

Формирование многокомпонентных сплавов возможно осуществлять традиционным путем при смешивании нескольких компонентов, находящихся в расплавленном состоянии с последующей их кристаллизацией. Однако при необходимости синтеза высокоэнтропийного сплава, компоненты которого существенно отличаются температурами плавления, наиболее перспективными могут являться способы, связанные с импульсным высокоэнергетическим воздействием, при котором происходят высокоскоростные нагрев и кристаллизация. В данной работе предлагается получить трехкомпонентный сплав, содержащий титан, цирконий и ниобий, с помощью компрессионных плазменных потоков.

Объектами исследования являлись образцы технически чистого сплава титана ВТ1-0, на которые были нанесены покрытия циркония и ниобия. Толщина каждого из покрытий составляла от 1 до 2 мкм. Размеры образцов составляли 10×10 мм и толщина 3 мм. Образцы подвергались воздействию компрессионными плазменными потоками, генерация которых осуществлялась в камере магнитоплазменного компрессора в

остаточной атмосфере азоте, давление которой составляло 400 Па. В эксперименте варьировалась плотность поглощенной энергии, что достигалось при изменении расстояния между поверхностью образца и электродом от 8 до 12 см. В работе изучался фазовый состав модифицированных образцов с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения в геометрии параллельных пучков.

Воздействие компрессионными плазменными потоками с выбранными энергетическими параметрами приводит к полному плавлению покрытий циркония и ниобия, а также к частичному плавлению подложки титана. Взаимодействие плазменного потока с поверхностью расплавленного слоя металла способствует его перемешиванию и гомогенизации элементного состава, которая сохраняется после скоростной кристаллизации расплава. Так, согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, представленных в таблице 1, при увеличении плотности поглощенной энергии, т.е. с уменьшением расстояния (L), уменьшается концентрация циркония и ниобия. Общая концентрация циркония и ниобия достигает максимального значения, равного 29,2 ат. %, достигается при $L=12$ см.

Таблица 1 – Элементный состав сплавов после обработки компрессионными плазменными потоками

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

На рисунке 1 представлена рентгеновская дифрактограмма исходного образца до воздействия компрессионными плазменными потоками, из которой явно видно присутствие фаз титана, циркония и ниобия.

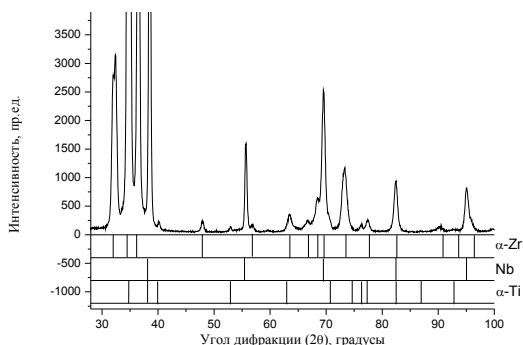


Рисунок 1 – Рентгенограмма системы Ti-Zr-Nb в исходном состоянии

Однако, после плазменного плавления, приводящего к плавлению компонент, происходит формирование трехкомпонентного твердого раствора на основе титана. В случае, когда суммарная концентрация циркония и ниобия составляет 29, 2 ат. %, в приповерхностном слое формируется однофазный сплав на основе твердого раствора β -

Ti(Zr,Nb), обладающего ОЦК структурой. Параметр решетки такого твердого раствора составляет 0,324 нм, в то время как параметры решетки отдельных компонент равны 0,331 нм (титан), 0,354 нм (цирконий) и 0,331 нм (ниобий), т.е. происходит уменьшение среднего параметра решетки твердого раствора по сравнению с его отдельными компонентами. При увеличении плотности поглощенной энергии плазменного потока, когда общая концентрация циркония и ниобия составляет 17,2 ат. % ($L=10$ см), модифицированный приповерхностный слой является двухфазным, в состав которого входит как твердый раствор β -Ti(Zr,Nb), так и твердый раствор α -Ti(Zr,Nb). При дальнейшем увеличении плотности поглощенной энергии общая концентрация циркония и ниобия снижается до 7 ат. % ($L=6$ см), что является недостаточным для стабилизации высокотемпературной фазы титана и имеет место формирование однофазного состояния на основе твердого раствора α -Ti(Zr,Nb).

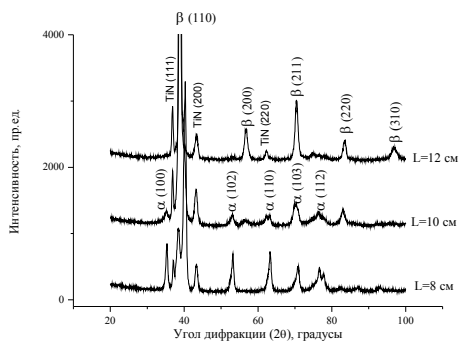


Рисунок 2 – Рентгенограммы системы Ti-Zr-Nb после воздействия компрессионными плазменными потоками

Помимо твердых растворов на основе титана также наблюдается фаза нитрида титана TiN, сформированная в результате взаимодействия остаточной атмосферы азота с поверхностью модифицированного образца в камере магнитоплазменного компрессора.

Таким образом, в результате проведенной работы показано, что компрессионные плазменные потоки могут быть эффективно использованы для создания многокомпонентных сплавов, причем изменяя плотность поглощенной энергии возможно контролировать фазовый состав таких сплавов. Принципиально не существует ограничений на количество компонент в формирующихся сплавах, что указывает на возможность использование данного подхода для формирования высокоэнтропийных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № T20P-030 на 2020 – 2022 гг).

- [1] J. Chen, X. Zhou, W. Wang, B. Liu et al. Journal of Alloys and Compounds, 760 (2018) 15
- [2] J.-W. Yeh, Y.-L. ChenS.-J. Lin, S.-K. Chen. Materials Science Forum, 560 (2007) 1
- [3] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. Materials Today 19 (2016) 349

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КОРОННОГО РАЗРЯДА ОСТРИЙНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ВАКУУМНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ
STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF CORONA DISCHARGE OF POINT
ELECTRODES WITH VARIOUS VACUUM COATINGS

А.А. Симонов¹, К.Е. Васильковский¹, А.И. Камардин¹, И.Ю. Кочемасов¹

A.A. Simonov¹, K.E. Vasilkovskiy¹, A.I. Kamardin¹, I.U. Kochemasov¹

Лаборатория энергетических устройств и электроразрядных технологий, Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством Академии Наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан, ayutor@mail.ru

Исследованы характеристики коронных разрядов от многоострижных электродов с нанесенными термическим методом вакуумными покрытиями из Au, Ag, Si, Pb, C толщиной до 3–4 мкм. Показано, что вольт-амперные характеристики разряда зависят от материала покрытия. Оптимальными для электроразрядных устройств на коронном разряде являются покрытия Au и Pb толщиной свыше 2,0 мкм.

The characteristics of corona discharges from multipoint electrodes with thermally applied vacuum coatings of Au, Ag, Si, Pb, C with a thickness of up to 3–4 μm are investigated. It is shown that the current-voltage characteristics of the discharge depend on the coating material. Au and Pb coatings with a thickness of over 2.0 μm are optimal for corona discharge devices.

Для создания электроразрядных устройств с использованием коронных разрядов, в частности различных генераторов озono-кислородной и озono-воздушной смеси [1, 2] применяются острижные электроды, создающие резко неоднородное электрическое поле. Электроды под потенциалом 10÷20 кВ, создающие положительную или отрицательную корону обеспечивают значительные плотности тока разряда, что ведет к процессам, изменяющим вольт-амперные характеристики электродов и деградации поверхности используемых материалов.

С целью сравнительного исследования влияния различных покрытий на электродах на параметры коронного разряда металлические разрядные электроды покрывались тонкими слоями различных материалов. Исходные электроды представляли собой полосы из полированной нержавеющей стали толщиной 0,25÷0,35 мм, из которых методом лазерной резки формировались треугольные и прямоугольные выступы высотой 4÷6 мм с шагом между остриями 2,5÷4,0 мм. Заготовки электродов имели десятки острий на 100 мм длины сформированной линейки электродов.

После предварительной очистки заготовок электродов в щелочных растворах с использованием ультразвуковой ванны, промывки и сушки электроды закреплялись на подвижной вращающейся оснастке в вакуумной рабочей камере. Была использована модернизированная вакуумная рабочая камера УВН-75Р-1 со стандартным вакуумным постом. Для нанесения покрытий использовался метод термического испарения из танталовой лодочки, в которую помещалась навеска материала (до 3÷4 грамм).

Цикл вакуумного осаждения покрытий включал следующие операции:

- создание стартовой степени вакуума в рабочей камере порядка $4 \cdot 10^{-3}$ Па,
- пучково-плазменная обработка заготовок источником ионов с холодным катодом (ток разряда до 150 мА, время обработки 3÷5 минут),
- термическое осаждение покрытий до полного испарения материала при пропускании тока 100÷200 А через V-образную лодочку.

Расстояние между испаряемым материалом и обрабатываемыми электродами составляло 100÷120 мм. Скорость вращения оснастки- 1,0÷1,5 об/с. Центральная часть оснастки была смещена от центра лодочки, что увеличивало равномерность нанесения покрытий. Температура электродов не превышала 150 °С. Толщина покрытий оценивалась по измерениям на контрольном плоском образце (пластина из полированного кремния) с использованием микроинтерферометра. Такая толщина покрытия формировалась на вершине острижных электродов, на боковых гранях значение толщины уменьшалось в 1,5÷2,0 раза. На рис. 1 представлены фотографии устройства термического испарения материалов и острижные электроды с вакуумными покрытиями.

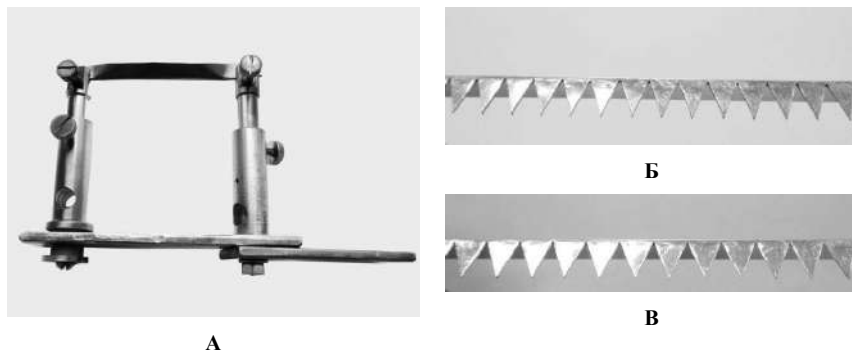


Рис.1 - Устройство термического испарения материалов (А) и острижные электроды с различным вакуумным покрытием (Б и В)

Для исследования вольтамперных характеристик разрядных электродов был использован стенд, представляющий собой герметичную камеру, с системой вытяжки, с манипулятором для точной установки электродов относительно катодной пластины. На стенде были получены вольт - амперные характеристики коронного разряда для электродов с различным вакуумным напылением, а именно с золотым, серебряным и вакуумным покрытием (рис. 2), с кремневым, графитовым покрытием, а также электродов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т без вакуумного покрытия (рис.3).

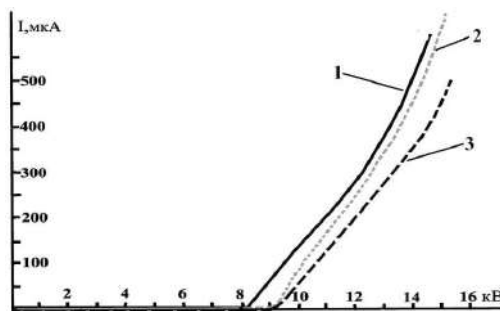


Рис.2 - Вольт – амперные характеристики коронирующих электродов, с различными вакуумными покрытиями
1 – золотое покрытие, 2 – серебряное покрытие, 3 – свинцовое покрытие

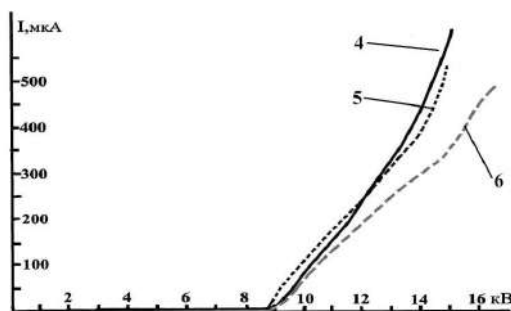


Рис.3 - Вольт – амперные характеристики коронирующих электродов, с различными вакуумными покрытиями
4 - нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, 5 – кремниевое покрытие, 6 – графитовое покрытие

Также в ходе эксперимента проводились наблюдения за изменением поверхности электрода с защитным покрытием под воздействием разряда и химически активных частиц. На рисунках 4 представлены фотографии поверхности

электродов с различными вакуумными покрытиями после 24 часов воздействия коронным разрядом в среде влажного воздуха.

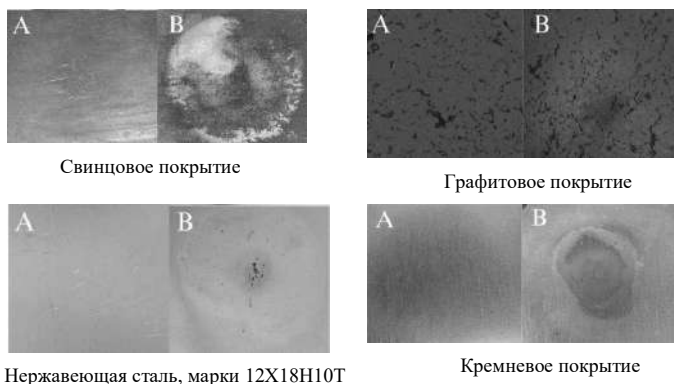


Рис.4 - Фотографии поверхностей электродов с различными вакуумными покрытиями после 24 часов воздействия коронным разрядом
А - поверхность до разряда; В - поверхность после разряда

По результатам измерения вольт – амперных характеристик, показанных на рисунках 3 и 4, самые высокие токи для линеек коронирующих электродов получены для серебряного электрода, чуть хуже для золотого покрытия и для электродов из нержавеющей стали. Но характеристики серебряного покрытия существенно ухудшились (максимальный ток уменьшился на 40%) после 24 часового непрерывного горения коронного разряда. Электрод с золотым покрытием ухудшил свои характеристики всего на 5%.

Окисление вакуумного покрытия кремния в коронном разряде не позволило сохранить величину тока на начальном уровне, в то время как на свинце и графите, величина максимального разрядного тока осталась без изменений. Изменение электрических свойств поверхности электрода из нержавеющей стали, привело к уменьшению величины предельного тока разряда на 30% (через 24 часа коронного разряда). С другой стороны не смотря на то, что на поверхности свинцового покрытия произошли изменения, максимальное значение среднего тока при долговременных испытаниях практически не изменилось, из чего можно сделать вывод о хорошей электропроводности формирующейся на поверхности оксидной пленки.

Поэтому использование свинца в качестве материала покрытия электрода является оптимальным, как с точки зрения устойчивости разряда, так и с точки зрения технологии изготовления электродов.

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК РУТЕНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ
АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ**
**PHYSICAL PROPERTIES OF RUTHENIUM FILMS GROWN BY ATOMIC LAYER
DEPOSITION**

Е.А. Смирнова¹, А.В. Мяконьких¹, А.Е. Рогожин¹, К.В. Руденко¹
E.A. Smirnova¹, A.V. Miakonikh¹, A.E. Rogozhin¹, K.V. Rudenko¹

¹ *Лаборатория МССП, Физико-технологический институт им. К.А. Валиева
Российской академии наук, Нахимовский проспект, 36к1, Москва, Россия
e-mail:smirnova@ftian.ru*

In this paper, we study the mechanical stresses in ruthenium films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition using a Ru(EtCp)₂ precursor and oxygen plasma. The effect of the deposition temperature on the conductivity of the films was also studied.

Рутений - благородный металл, который характеризуется следующими свойствами: низкое объемное удельное сопротивление (7,1 мОм*см), высокая работа выхода (4,7 эВ), хорошая термическая и химическая стабильность при относительно невысокой стоимости. Эти характеристики отчасти объясняют повышенный интерес к этому материалу для его применения в современных устройствах микроэлектроники: в качестве электродов в устройствах динамической памяти с произвольным доступом [1] и в качестве металла затвора для полевых нанотранзисторов [2]. Кроме того, очень тонкие пленки рутения могут использоваться для разделения магнитных слоев в устройствах магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) [3]. Ультратонкие сплошные пленки без пустот необходимы, когда рутений используется в качестве диффузионного барьера для соединений из меди в интегральных схемах. Кроме этого, свойства рутения делают возможным применение его для изготовления проводников в системах металлизации ИС [4,5]. Такое применение оказывается возможным благодаря отсутствию необходимости применения барьера. Существующие возможности анизотропного плазмохимического травления рутения делают возможными альтернативные схемы создания систем металлизации ИС.

Технология атомно-слоевого осаждения (ALD) для рутения незаменима, когда требуется выращивать однородные конформные пленки на сложных структурах с высоким аспектным соотношением. Типичный процесс ALD состоит из последовательного дозирования прекурсора рутения и со-реагента (плазма кислорода), которые взаимодействуют с подложкой посредством самоограничивающихся поверхностных реакций.

В настоящей работе были исследованы физические свойства пленок рутения, выращенных методом плазмо-стимулированного ALD с использованием прекурсора $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ и плазмы кислорода. Плазма как окислитель предпочтительна поскольку позволяет проводить осаждение при более низких температурах образца, позволяет добиться более высокой чистоты пленок и более быстрого зародышеобразования и, как следствие, снизить шероховатость. Активными частицами в плазме являются радикалы атомарного кислорода и атомарные и молекулярные ионы.

В работе предварительно были исследованы параметры плазмы кислорода, в частности концентрация электронов, электронная температура, при помощи спектральной эмиссионной спектроскопии оценены концентрации молекулярных ионов кислорода. Также исследовано, как температура подложки и последующий отжиг влияют на рост и зародышеобразование пленки и как эти параметры можно использовать для управления свойствами материала.

Процессы ALD проводились в коммерческой установке FlexAl (Oxford Instruments Plasma Technology) при базовом давлении 10^{-6} Торр с использованием ICP источника плазмы 13,56 МГц. Прекурсор рутения содержался в барботере, предварительно нагретом до 70 °C, пары подавались в реактор потоком газа аргона с расходом 150 ст. см³/мин. Коллекторные линии были нагреты до 100 °C, а стенки реактора - до 120 °C, чтобы предотвратить конденсацию прекурсора. Один цикл атомно-слоевого осаждения рутения состояла из следующих шагов:

1. Дозирование $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$, (2 с)
2. Откачка, (1 с)
3. Продувка аргоном, (4 с)
4. Стабилизации давления кислорода в камере, (2 с)
5. Воздействие плазмы O_2 (давление 0,065 Торр, 1 с)
6. Продувка аргоном, (4 с)

Мы исследовали осаждение пленок в диапазоне температур 200–400 °C, и оказалось, что температура подложки играет решающую роль в определении того, осаждается ли Ru или RuO_2 . При 375 °C происходит резкое изменение механизмов поверхностных реакций, что приводит к изменению состава и структуры пленки от поликристаллического оксида рутения при низких температурах до пленки чистого рутения при более высоких температурах.

Ранее было показано [4], что одной из основных проблем роста пленки является отслаивание, которое, по-видимому, связано с механическими напряжениями в пленке.

Это особенно сильно проявляется для пленок толщиной более 50 нм. Для изучения напряжений в пленке были измерены прогибы пластин монокристаллического кремния толщиной 380 мкм с нанесенными на них пленками рутения разной толщины. Анализ напряжений образцов проводился с помощью интерференционного микроскопа Zygo New View 5000. Измерение проводилось в поле размером 5 мм х 5 мм; точность измерения по вертикали составляла около 1 нм. Полученные распределения хорошо аппроксимировались сферическим профилем, а механическое напряжение в пленке рассчитывалось по формуле Стони.

Данные о механическом напряжении согласуются с шероховатостью пленок. Механизм релаксации пленки рутения на поверхности монокристаллического кремния связан с образованием блистеров. Полученные значения напряжений находятся в диапазоне 2,8–4,6 ГПа.

На электрическое сопротивление пленок толщиной менее 10 нм влияют низкоразмерные эффекты [5], что не позволяет оценить объемное удельное сопротивление материала. Все результаты по удельному электрическому сопротивлению пленок, представленные в работе, были получены четырехзондовым методом (четырёхзондовая станция Cascade Alessi в Keithley 4200-SCS). Выяснилось, что удельное сопротивление линейно уменьшается с ростом температуры осаждения и при температуре осаждения 375 °С он достигает минимального значения.

Кристаллическая структура, химический состав и морфология пленок рутения, полученных в оптимальном режиме, представлены в предыдущей работе [6].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004, частично поддержана РФФИ по проекту № 18-29-27029.

1. J.-Y Kim, D.-S. Kil, J.-H. Kim, S.-H. Kwon, J.-H Ahn, J.-S. Roh, S.-K Park, J. Electrochem. Soc. 2012, 159, 560–564.
2. V. Misra, G. Lucovsky, G. Parsons, MRS Bull. 2002, 27, 212–216
3. B Heinrich. Canadian Journal of Physics. 2000, 78(3): 161-199.
4. E. A. Smirnova, A. V. Miakonkikh, A. E. Rogozhin, K. V. Rudenko 2020 J. Phys.: Conf. Ser. 1695 012045
5. M.H. Van der Veen, N. Heyler, O.V. Pedreira, I. Ciofi, S. Decoster, V.V Gonzalez, N. Jourdan, H. Struyf, K. Croes, C.J. Wilson, Zs. Tokei, In Proceedings of the 2018 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), Santa Clara, CA, USA, 4–7 June 2018; pp. 172–174.
6. A. Rogozhin, A. Miakonkikh, E. Smirnova, A. Lomov, S. Simakin, K. Rudenko, Coatings 2021, 11(2), 117

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ БЕРИЛЛИЯ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ
ТЕРМОЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК
RESEARCH OF BERYLLIUM STABILITY UNDER THE CONDITIONS OF
OPERATION OF FUSION INSTALLATIONS**

И.А. СОКОЛОВ¹, М.К. СКАКОВ², А.Ж. МИНИЯЗОВ¹, Т.Р. ТУЛЕНБЕРГЕНОВ¹
I.A. SOKOLOV¹, M.K. SKAKOV², A.Zh. MINYAZOV¹, T.R. TULENBERGENOV¹

¹*Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан,
ул. Бейбіт атом, 10, sokolov@nnc.kz*

²*РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан,
ул. Бейбіт атом, 2Б*

In ITER, there are two values of the heat load for the blanket, depending on the location on the sectional plane of the chamber [1]: “normal” – $2 \text{ MW} / \text{m}^2$ and “increased” – $4.7 \text{ MW} / \text{m}^2$. The aim of this work is to experimentally estimate the service life of a beryllium coating after irradiation with an electron beam, hydrogen and helium plasma under the operating conditions of a fusion reactor. The article presents the results of studies of beryllium grade TGP-56, carried out on a plasma-beam installation.

Одним из самых важных технических решений в программе ИТЭР являются бериллиевые модули, которые полностью покрывают внутренние стенки вакуумной камеры, защищают несущую стальную конструкцию и сверхпроводящие электромагнитные катушки тороидального поля от тепловых нагрузок и воздействия высокоэнергетических нейтронов, образующихся в результате реакций термоядерного синтеза.

В термоядерных установках большое количество тепла плазмы проходит вдоль силовых линий магнитного поля. Плотность теплового потока, параллельного силовым линиям, может достигать 1 ГВт/м^2 в ИТЭР, плотность теплового потока намного превышает технические возможности любой стационарной тепловой защиты. Физическая реакция в ИТЭР нацелена на достижение высокого коэффициента термоядерного синтеза, $QDT = 10$, для длительностей в диапазоне 300–500 с. В таких разрядах тепловая мощность, пересекающая границу плазмы, соответствующая $\sim 100 \text{ МВт}$, должна передаваться на панели первой стенки.

Данный тепловой поток снижается до $2\text{--}4,7 \text{ МВт/м}^2$ за счет скользящих углов падения силовых линий магнитного поля на первую стенку. Угол скольжения плазмы вдоль панелей первой стенки является следствием сильной тороидальной составляющей магнитного поля. Углы скольжения составляют от 1° до 5° . Однако, на стыках между панелями первой стенки возможно взаимодействие плазмы на кромках

бериллиевых панелей, показаны на рисунке 1, которые имеют место вследствие расположения диагностических и технологических портов в FWP. В этих зонах возможно воздействие плазмы и теплового потока при углах от 15° до 90° , что может привести к локальной тепловой нагрузке и возможному оплавлению компонентов.

В результате этого существует возникновение неконтролируемой краевой тепловой нагрузки, которая может перерасти в серьезную проблему для работы ИТЭР. Более высокая температура поверхности на краю плитки и, следовательно, возможность эрозии или плавления материала вместе с повышенным распылением могут увеличить плазменное загрязнение.

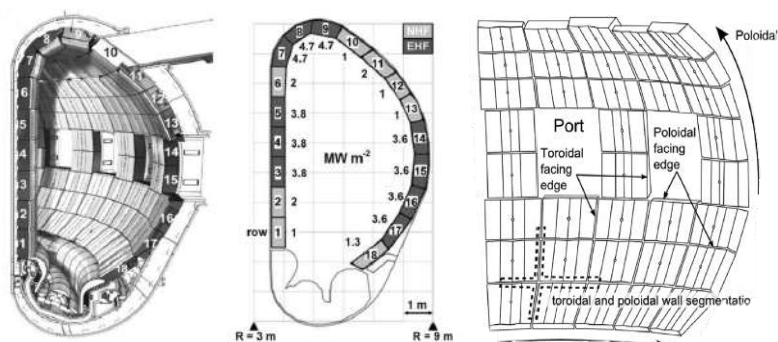


Рисунок 1 – Полоидальное поперечное сечение токамака ИТЭР с расчетными пределами теплового потока

Целью работы является экспериментальная оценка поведения покрытия из бериллия после облучения тепловым потоком, а также ионами гелия и водорода. Данные исследования проведены с использованием плазменно-пучковой установки [2] в режиме электронного пучка и плазменно-пучкового разряда.

В работе проведены предварительные тепловые расчеты для предстоящих исследований, которые основаны на литературных источниках и проектных характеристиках, при которых эксплуатируется первая стенка ИТЭР.

В рамках работы реализованы задачи по экспериментальному исследованию бериллия марки ТПГ-56. При визуальном осмотре облученных образцов бериллия обнаружено потемнение поверхности, обращенной к плазме, изменение шероховатости поверхности. Облученные образцы характеризуются повышенной микронеровностью вызванной распылением поверхности бомбардировкой ионами H, D и He.

Исследования микроструктуры бериллия на растровом электронном микроскопе показали, что после облучения основным радиационным дефектом является образование пор различной объемной плотности, зависящей от режима облучения и плазмообразующего газа, как показано на рисунке 2. Под воздействием облучения в бериллии происходит наполнение пор атомами водорода, дейтерия и гелия, что приводит к увеличению давления внутри пор и, следовательно, к увеличению различного рода напряжений на границах зерен.

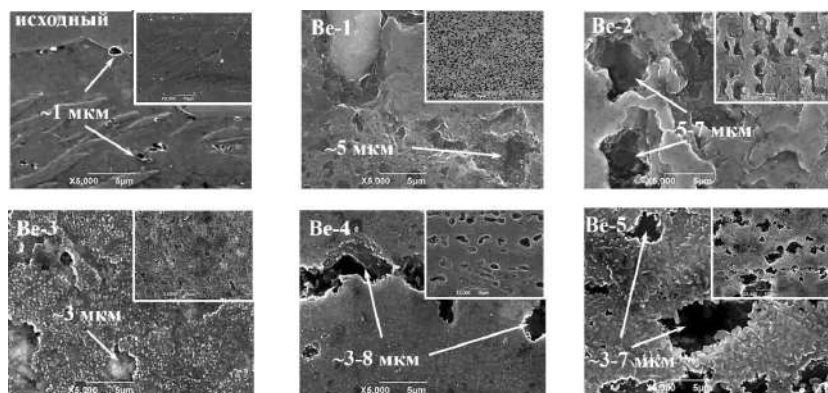


Рисунок 2 – Результаты микроструктурных исследований бериллия

Полученные результаты позволяют подробнее изучить изменение свойств бериллия в процессе взаимодействия плазмы с поверхностью первой стенки термоядерного реактора. Для реализации данной задачи использованы различные методы материаловедческих исследований. В предварительных экспериментах обнаружено, что в микроструктуре бериллия после облучения плазмой возрастает диаметр пор и их объемная плотность в зависимости от параметров плазмы.

Работа выполнена в рамках реализации проекта грантового финансирования «Комитета науки МОН РК» AP08856026 «Экспериментальное исследование влияния критических тепловых нагрузок и плазменно-пучковых воздействий на облицовочный материал первой стенки ИТЭР»

1. Raffray A.R., Calcagno B., Chappuis P., Zhang Fu, Furmanek A., Jiming Chen [et al.] The ITER blanket system design challenge // Nuclear Fusion.– 2014.– Vol. 54, No. 3.

2. Skakov M., Zhanbolatova G., Miniyazov A., Tulenbergenov T., Sokolov I., Sapatayev Y., Kozhakhmetov Y., Bukina O. Impact of High-Power Heat Load and W Surface Carbideization on Its Structural-Phase Composition and Properties // Fusion Science and Technology.– 2021.– Vol. 77, No. 1, P. 57–66.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АТОМАРНЫХ ГАЗОВ С ZnS-Mn^{2+}
LUMINESCENT METHODS FOR STUDYING THE INTERACTION OF ATOMIC
GASES WITH ZnS-Mn^{2+}**

Яомин Ван, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, В.С. Сыпченко,

Yaoming Wang, Y.I. Tyurin N.N. Nikitenkov, V.S. Sypchenko

ИЯТШ, Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, г. Томск, Россия, 634050

E-mail: tyurin@tpu.ru

ISNT, Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, Russia, 634050

E-mail: tyurin@tpu.ru

Abstract. Heterogeneous chemiluminescence reactions has selectivity and high sensitivity to surface type and excitation gas grade. The use of optical methods to study and control in non-equilibrium gas–solid systems opens up new analytical possibilities in surface physics, chemistry, plasma chemistry, semiconductor and phosphor technology, and in solving environmental problems. The rates of the absorption and recombination of hydrogen atoms and the desorption rate of the hydrogen molecules are defined.

Введение. Методы исследований, основанные на явлении ГХЛ, привлекают к себе внимание новыми механизмами аккомодации неметаллами энергии гетерогенных физико-химических реакций и процессов неупругого рассеяния атомных частиц поверхностью, простотой реализации, селективностью и отсутствием возмущений вносимых в исследуемую систему процессом измерения [1-3].

Кубическая решетка $\text{ZnS-}\beta$ (сфалерит) относится к группе пространственной симметрии T^2 , $\text{ZnS-}\alpha$ (вюрцит) к C_6^4 . В решетку ZnS марганец входит в виде ионов Mn^{2+} , замещающих ионы Zn^{2+} в узлах решетки. Локальная симметрия кристаллического поля, в месте нахождения парамагнитного иона Mn^{2+} в $\text{ZnS-}\beta$, относится к группе правильного тетраэдра, а в $\text{ZnS-}\alpha$ – к группе тетраэдра [4].

Марганец служит эффективным активатором в случае возбуждения ГХЛ ZnS атомарным водородом - сечение возбуждения ГХЛ достигает 10^{-20} см². И хотя концентрация марганца была чрезвычайно низкой ($10^{-6}\%$), марганец был обнаружен в спектрах ГХЛ.

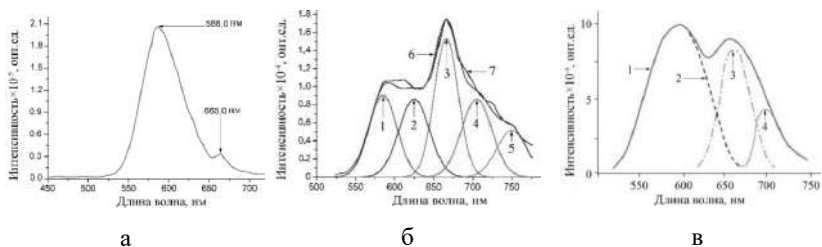


Рисунок 1. Спектры свечения микрокристаллического люминофора ZnS-Mn^{2+} (2,5 вес%), 295 K , плотность потока атомов Н в эффузионном пучке $10^{14-16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$; $P_{\text{H+H}_2} = 3 \cdot 10^{-2}$ торр ;

а) возбуждение лампой (ДРТ 125-1) с фильтром (УФС-06) линиями 317, 339, 369 нм;

б) возбуждение атомарным водородом кривые 1–6. Линии 1-5 разложение методом Аленцева–Фока экспериментальной кривой 7.

в) после скола монокристалла ZnS-Mn^{2+} в атомарном водороде [3]. Линии 2–4 разложение методом Аленцева–Фока экспериментальной кривой результат разложения экспериментальной кривой 1.

В спектре ФЛ образца ZnS-Mn основной является оранжевая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 585$ нм (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$), рисунок 1, а. Небольшой пик проявился при 665,5 нм.

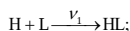
В спектре ГХЛН образца ZnS-Mn основная полоса $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм ($T = 295$ K) кривая 3, рисунок 1, б. Полоса 665 нм отсутствует в ZnS -фосфорах, не содержащих марганец. Атомарный водород активно взаимодействует с атомами серы на поверхности, что приводит накоплению вакансий серы у поверхности кристалла. Восстановление поверхности ZnS-Mn понижает симметрию окружения Mn^{2+} до C_{3v} тем самым увеличивает вероятность перехода ${}^4\text{E} \rightarrow {}^6\text{A}_1$ интенсивность красной полосы в ионах Mn^{2+} расположенных у поверхности ZnS .

В спектре ГХЛ ZnS-Mn при сколе в атомарном водороде (рисунок 1, в) наряду с основной полосой $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм (присутствует в спектре ФЛ) имеются дополнительные полосы $\lambda_{1\text{max}} = 665$ нм и $\lambda_{2\text{max}} = 705$ нм. Все полосы с ростом температуры смещаются в коротковолновую область. Это характерно для иона Mn^{2+} (незаполненная $3d^5$ оболочка). Полосы ФЛ и ГХЛН $\lambda_{\text{max}} = 588$ нм - приповерхностные ионы Mn^{2+} ; полоса ГХЛН $\lambda_{\text{max}} = 705$ нм - поверхностные ассоциаты $\text{Mn}^{2+} - V_s^{\bullet\bullet}$; полоса 665 нм - ассоциат $\text{Mn}^{2+} - \text{H}_2$.

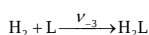
Механизмы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью, состав и состояние

поверхности, определяют стационарные и динамические характеристики ГХЛ. Построение механизма ГХЛ определяется результатами экспериментальных исследований стационарных, спектральных, характеристик ГХЛ. Если кинетическая кривая интенсивности свечения и зависимость интенсивности ГХЛ от плотности потока атомов, молекул и температуры образца согласуются с экспериментом, то сечения, энергии активации, частотный фактор десорбции и теплота адсорбции атомов и молекул могут быть определены путем решения обратной задачи.

Минимально необходимый набор атомно-молекулярных процессов в механизме



возбуждения ГХЛ представлен: $H + HL \xrightarrow{V_2, \eta} H_2L + h\nu$



Кинетическая кривая разгорания ГХЛ_н ZnS–Mn²⁺ приведена на рисунке 2 (T=295 K).

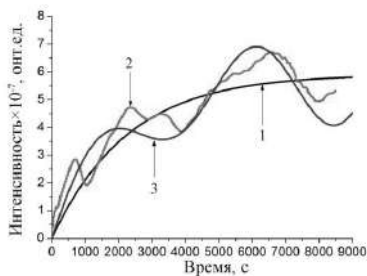


Рисунок 2. Кинетическая кривая люминесценции ZnS–Mn²⁺ возбуждаемой атомарным водородом (люминофор ZnS–Mn²⁺ предварительно прогрет в вакууме $3.0 \cdot 10^{-6}$ торр). 1- аппроксимация кинетической кривой люминесценции рассчитана по формуле, 2- эксперимент, 3- аппроксимация кинетической кривой с учетом энергообмена в адсорбционном слое. T=295 K.

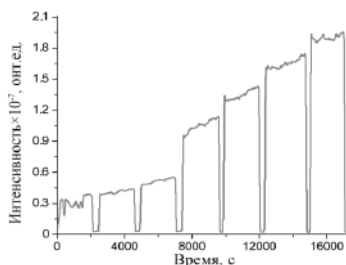


Рисунок 3. Интенсивность ГХЛ_н люминофора ZnS–Mn²⁺ при выключении и включении атомов водорода с различными концентрациями атомов водорода. Температура образца 306K, давление в разрядной трубке $3.0 \cdot 10^{-2}$ торр.

Поверхность ZnS–Mn²⁺ предварительно очищена прогревом образца в вакууме $3.0 \cdot 10^{-6}$ торр. Кинетическая кривая разгорания ГХЛ (рисунок 2, кривая 1) описывается зависимостью

$$I(t)=589.48[1-\exp(-0.000563t)+0.0004t \exp(-0.000563t)]; (I - \text{отн.ед.}, t - \text{sec}).$$

(1)

Параметры v_1, v_2 и v_3 для уравнения (1) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров v_1, v_2 и v_3 кинетической кривой 1, рисунок 2.

Относительные вероятности	v_1	v_2	v_3
	$H + L \xrightarrow{v_1} HL$	$H + HL \xrightarrow{v_2} H_2L$	$H_2 + L \xrightarrow{v_3} H_2L$
Значения ($j_H \approx 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$).	$v_1=6,67 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$v_2=4,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	$v_3=3,26 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$

На рисунке 3 приведены кинетические кривые люминесценции ZnS-Mn^{2+} при «выключении» и «включении» атомов водорода, что соответствует изменению плотности потока атомов H на $\pm j$.

Методы исследования, основанные на явлении гетерогенной хемилюминесценции позволяют создать чувствительные on-line инструменты исследования состава поверхности, механизмов переноса энергии и процессов деградации поверхности, эффективности электронных излучательных процессов на поверхности

Выбор в качестве активатора ZnS иона с незаполненными d -оболочками (Mn^{2+}), сильно взаимодействующего с решеткой послужил индикатором особенностей динамических свойств поверхности ZnS-Mn^{2+} . Это проявилось в существенном различии спектров ФЛ и ГХЛ ZnS-Mn^{2+} . Основная, оранжевая полоса 585 нм (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$) и небольшой пик 665,5 нм спектра ФЛ в спектрах ГХЛ поменялись местами. В спектре ГХЛ_Н основной становится широкая полоса $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ нм}$ ($T=295 \text{ K}$).

Параметры кинетических процессов ГХЛ фосфоров ZnS-Mn^{2+} и ZnS-Tm^{3+} , определенные люминесцентными методами, остались практически неизменными, что говорит о их обусловленности матрицей фосфора.

[1]. V.P.Grankin, V.V.Styrov, Y.I.Tyurin, J. Exp. Theor. Phys. 94 (2002) 228–238.

[2]. Yu.I. Tyurin, N.N. Nikitenkov, T.I. Sigfusson, A. Hashhash, Yaomin Van, N.D. Tolmacheva, I.J. Hydr. Energy. , 42(17) (2017) 12448-12457.

[3]. V.P. Grankin, V.Yu. Shalamov, N.K. Uzunoglu, Chemical Physics Letters. 328(1-2) (2000) 10-16.

[4]. V.P. Zakharchenya, A.A. Kopylyansky, M.: Science. (1966) 99.

**ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК
ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА-ОЛОВА ПРИ МАЛЫХ ЭНЕРГИЯХ ИОНОВ
ION-PLASMA MODIFICATION OF THE SURFACE OF LEAD-TIN TELLURIDE
FILMS AT LOW ION ENERGIES**

С.П. Зимин^{1,2}, И.И. Амиров¹, В.В. Наумов¹, Я.Д. Белов^{1,2}, Е. Abramof³, Р.Н.О. Rappi³

¹*Ярославский филиал Физико-технологического института РАН, 150007,
ул. Университетская, 21, Ярославль, Россия, e-mail:ildamirov@yandex.ru;*

²*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150003, ул. Советская, 14, Ярославль, Россия*

³*Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto
Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Brazil*

The surface of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) epitaxial films was plasma-treated for time periods within 60–360 s at low energy (25 eV) of Ar^+ ions, which is close to their sputtering threshold energy. The properties of the obtained material were studied by the techniques of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis. The formation and parameters of nanostructures on a surface of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ films are discussed.

В последние годы изучению твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$), широко применяемых в оптоэлектронных системах ИК-диапазона, придан новый импульс в связи с проявляемыми при комнатной температуре в области составов $x \geq 0,6$ свойствами топологического изолятора. При этом важной становится задача управляемой модификации морфологии поверхности кристаллов и пленок теллурида свинца-олова. В работе [1] описаны изменения на поверхности монокристаллических пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в процессе ионно-плазменной обработки при энергии ионов аргона 200 эВ. В то же время установлено, что обработка пленок и кристаллов халькогенидов свинца и халькогенидов свинца-олова при энергиях ионов вблизи порога распыления [2,3] приводит к появлению на поверхности специфических структур с нано- и субмикронными размерами. Целью данной работы явилось исследование процессов модификации поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при обработке в аргоновой плазме при энергии ионов 25 эВ.

Эпитаксиальные монокристаллические пленки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (111) с x в полном молярном диапазоне от 0 до 1 и толщиной 2 мкм были выращены на свежеосколотых подложках BaF_2 (111) с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии на установке

Riber 32 P (INPE, Бразилия). Скорость роста составляла от 1,31 до 1,56 Å/с для PbTe и SnTe соответственно; молярное содержание олова x для исследуемых образцов пленок составляло 0,0, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8 и 1,0. Структурные параметры пленок и морфология поверхности в исходном состоянии подробно описаны в работе [1]. Плазменное травление пленок теллурида свинца-олова осуществлялось в реакторе высокоплотной плазмы высокочастотного (ВЧ) индукционного разряда (13.56 МГц) низкого давления. Параметры эксперимента были следующими: ВЧ-мощность индуктора 800 Вт, рабочее давление 0.15 Па, ВЧ-мощность смещения на электроде-подложкодержателе - 0 Вт, что соответствовало средней энергии бомбардирующих ионов аргона 25 эВ. Обработка образцов происходила при характерных временах процесса 60 – 360 с. Динамика изменения морфологии поверхности изучалась методом растровой электронной микроскопии (SEM) на установке Supra 40 Carl Zeiss.

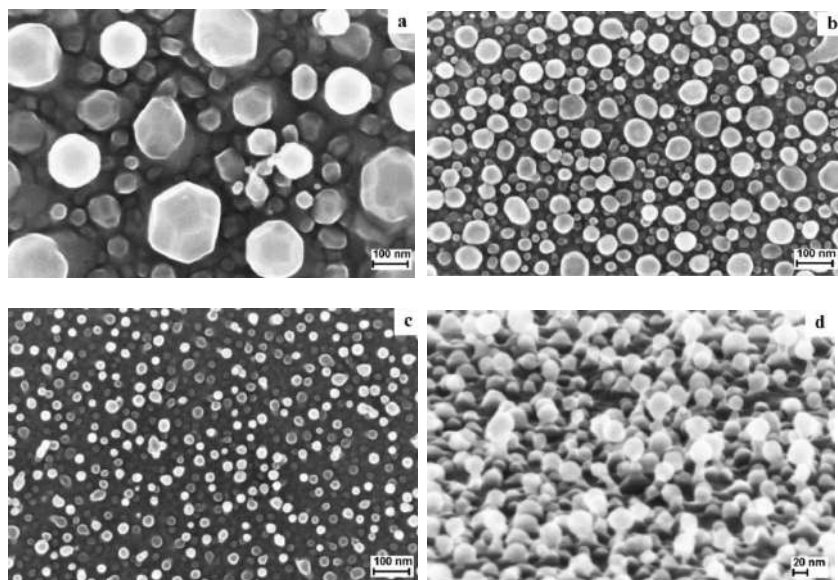


Рис.1 Морфология поверхности исследуемых пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после обработки в течение 240 секунд для различных x : 0 (a), 0,2 (b) и 0,8 (c,d). Изображения (a-c) получены при съемке нормально к поверхности, изображение (d) – при наклоне 70° .

На рис.1 приведены типичные изображения поверхности исследуемых пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после обработки ионами аргона в течение 4 минут на примере составов с $x =$

0,0; 0,2 и 0,8. Из рис. 1а-1с следует, что при повышении содержания олова в твердом растворе на поверхности пленки образуются все более мелкие частицы. Характерные размеры наночастиц уменьшаются от значений ~ 100 нм для $x=0,0$ до 20 нм для $x=0,8$. Поверхностная плотность нанообразований увеличивается от $(1-2) \cdot 10^{10}$ см⁻² для $x=0,0$ до $(3-4) \cdot 10^{11}$ см⁻² для $x=0,8$. Важно отметить, что с увеличением содержания олова скорость распыления уменьшается от 0,5-0,8 нм/с для теллурида свинца до 0,27 нм/с для состава с $x=0,8$. Для теллурида олова процесса распыления пленки и модификации поверхности не наблюдалось. Характерной особенностью наноструктурирования поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в области больших x явилось формирование достаточно однородного ансамбля наночастиц. Если при малом содержании олова на поверхности одновременно формировались крупные и мелкие частицы, то при преобладающем содержании олова крупных частиц не образовывалось. Форма наноструктур при вариации x и времени обработки была различной. На рис. 1d представлено изображение ансамбля наночастиц на поверхности пленки $Pb_{0,2}Sn_{0,8}Te$. Архитектура этих частиц свидетельствует о реализации механизма «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК). Металлические квазисферические жидкие наноклапты Pb–Sn в процессе плазменной обработки являлись катализатором-затравкой для роста наностолбиков теллурида свинца-олова диаметром 10-20 нм и высотой 20-50 нм по механизму ПЖК.

Результаты данной работы показывают, что ионно-плазменная модификация поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0 \leq x \leq 1$) при энергии ионов аргона 25 эВ имеет существенные отличия от обработки ионами аргона с энергией 200 эВ [1]. В докладе анализируются причины этих различий, дополнительно обсуждаются вопросы изменения морфологии и химического состава поверхности при вариации времени плазменной обработки в диапазоне 60-360 с, рассматриваются физические модели наблюдаемых явлений. Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, проект № 0066-2019-0002 и в рамках инициативной НИР ЯрГУ.

[1] S.P. Zimin, E.S. Gorlachev, I.I. Amirov, V.V. Naumov, R. Juskenas, M. Skapas, E. Abramof, P.H.O. Rappl, *Semicond. Sci. Technol.* 34 (2019) 095001.

[2] S.P. Zimin, I.I. Amirov, V.V. Naumov, K.E. Guseva, *Technical Physics Letters* 44 (2018) 518.

[3] S.P. Zimin, I.I. Amirov, V.V. Naumov, K. E. Guseva, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 14 (2020) 1174.

Секция 6. Ионное облучение в биологии и медицине

Section 6. Ion irradiation in biology and medicine

CHALLENGES AND PROSPECTS OF HIGH PRECISION ION BEAM THERAPY

K. Parodi*

**Department of Medical Physics, Faculty of Physics, Ludwig-Maximilians-Universität München, Munich, Germany, e-mail: Katia.Parodi@lmu.de;*

75 years after the initial proposition of R.R.Wilson to use protons and possibly even energetic carbon ions for tumour treatment [1], ion beam therapy is still considered an emerging form of advanced external beam radiation therapy, which can offer considerable advantages in comparison to the widely used X-rays. In particular, the physical properties of swift ions in matter may enable a highly conformal deposition of dose (i.e., energy per unit mass) in a well localized maximum, so called Bragg peak, while considerably reducing the burden to surrounding healthy tissue (figure 1). Moreover, especially for ions heavier than protons, the enhanced ionization density toward the end of the ion paths can cause more efficient tumour cell killing in comparison to conventionally used sparsely ionizing radiation.

Starting from the pioneering experience at research institutions able to accelerate heavy charge particles up to suitable energies for the treatment of deep-seated tumors, first hospital based facilities were established in the 1990s, and since then ion beam therapy has experienced an exponential spread. Owing to the commitment of a rapidly growing community of practitioners, industrial representatives and researchers, the continued development in advanced methods for inversely optimized treatment planning, flexible scanning beam delivery and, more recently, in-room volumetric imaging has considerably enhanced the quality of modern ion beam therapy at state-of-the-art dedicated facilities. Nevertheless, the potential therapeutic advantages of ion beams come at the expense of an increased sensitivity to uncertainties in treatment planning and delivery. In particular, a major unresolved challenge is the remaining ~1-3% uncertainty in the knowledge of the Bragg peak position within the patient, forcing practitioners to choose more conservative and potentially less effective treatment approaches with generous safety margins around the tumour.

To overcome this outstanding issue and unlock the full ballistic potential of ion beams for high precision irradiation, vivid research is ongoing to develop and translate to the clinical routine different new imaging techniques [2]. These methods can be classified into two types of approaches: (1) imaging aiming to improve our knowledge of the patient anatomy and stopping power properties at the treatment site immediately prior to irradiation, and (2) detection of secondary emissions during or shortly after irradiation, providing a surrogate signal of the beam stopping position inside the patient. To this end, several new detector

technologies are being developed for pre-treatment transmission ion imaging, which can provide two-dimensional information to refine the treatment planning patient model in terms of daily anatomy and improved stopping power ratio of tissue relative to water (SPR), or a full volumetric model of the patient already reconstructed in terms of SPR. Moreover, different physics processes caused by the penetration of the therapeutic beam in tissue can lead to emissions detectable outside of the patient. Here, the most extensive research has been so far focused on energetic photons resulting from the by-product of nuclear reactions, either from the annihilation of positrons released by irradiation-induced positron emitters, or prompt gammas following the de-excitation stage after nuclear interaction. In addition to these approaches, which have already reached the stage of clinical evaluation, additional methods under investigation rely on the detection of thermoacoustic waves produced by the energy deposition of properly pulsed ion beams, opening the intriguing prospects of combination with ultrasound imaging for real-time control of both the Bragg peak and underlying patient anatomy.

This presentation will thus review the state-of-the-art and ongoing physics developments in modern ion beam therapy, with emphasis on the above-mentioned imaging methods which promise new horizons in improving the volumetric patient model for treatment plan (re)calculations, along with in-vivo verification of the Bragg peak location and possibly reconstruction of the actual dose delivery to promote high precision irradiation and new possibilities of treatment adaptation.

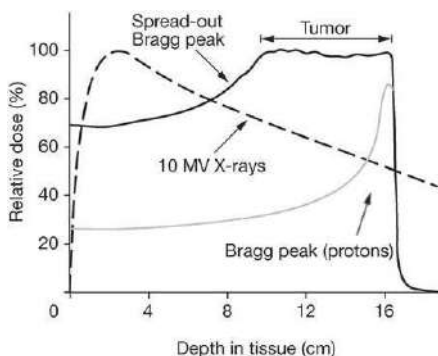


Figure 1: A proton pencil beam releases most of its energy at the end of range in a narrow peak, the “Bragg peak”. Superposition of several Bragg peaks achieves an extended region of high dose delivery, so called “Spread-out Bragg Peak”, which offers increased tumour-dose conformity and better sparing of surrounding healthy tissue in comparison to X-rays radiation. Adapted from [3].

References

1. R.R. Wilson, Radiology 47 (1946) 487.
2. K. Parodi, J. Polf, Med Phys 45 (2018) e1036.
3. L. Grevillot, PhD Thesis, Lyon, France (2011).

Structure and properties plasma-chemical modified polymer substrates for additive manufacturing

Ф.А. Доронин, А.В. Савицкая, Н.Н. Божко, Г.О. Рытиков, Н.А. Богданова, В.Г. Назаров
F.A. Doronin, A.V. Savitskaya, N.N. Bozko, G.O.Rytikov, N.A. Bogdanova, V.G. Nazarov

*Moscow polytechnic university, 38 B. Semenovskaya str., Moscow 107023, Russia,
e-mail: f.a.doronin@mospolytech.ru*

The paper demonstrates the results of 3D printing of elements of printed planar microfluidics on the surface of flexible PET substrates. It was shown that the plasma-chemical modification promotes an increase in the adhesion of the PLA filament to the PET surface from 1 to 5 ± 1 kPa which is due to an increase in the surface energy of PET, mainly because of the polar component, as a result of the formation of oxygen-containing groups on the polymer surface during processing.

Due to the growth in the number of studies [1] in the field of biological and chemical analysis using microfluidics devices [2] and the intensive development of additive prototyping technologies, the share of manufacturing "laboratories on a chip" using 3D printing technologies has significantly increased [3] including the use of flexible polymer substrates. Among the many technologies of additive manufacturing the technology of layer-by-layer fused deposition modeling (FFF) 3D printing is of interest. Due to the fact that most polymer substrates have low surface energy values [4] it is impossible to carry out high-quality printing with filaments on polymers because of the low adhesion of the filament to their surface, and as a result, it is impossible to manufacture microfluidics devices.

Based on the foregoing, the purpose of this work is to use plasma-chemical treatment to solve technological problems (filament adhesion) in the manufacture of printed planar elements of microfluidics devices on the surface of polyethylene terephthalate-based substrates (PET substrates) using FFF printing.

Modification of PET substrates (Tasma, Russia) by plasma-chemical treatment was carried out in accordance with the methodology [5] on a small-sized installation (Figure 1 (I)) developed at the Moscow Polytechnic University at a direct current of 60 mA and a voltage of ~3.5 kV and a processing time of 15, 30, 45 and 60 seconds.

3D printing of planar printed microfluidics elements (Figure 1 (II)) was carried out on an Anycubic Mega S FFF 3D printer (China) based on a filament, based on polylactide (PLA) with a diameter of 1.75 mm (FD Plast, Russia) at a temperature of 230 ° C. Microchannels of «zigzag» configuration were selected as microfluidic elements (Figure 1 (III)), according to [6].

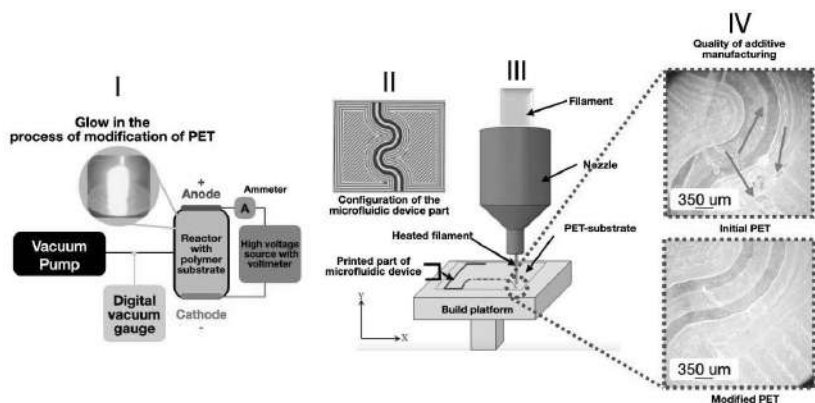


Figure 1. Schematic of a plasma-chemical plant for PET modification (I); configuration of microfluidic elements (II) [6]; schematic diagram of 3D printing (FFF) [7] (III) and quality control of their printing on the original and modified PET (IV)

The wetting edge angles (Figure 2) for distilled water and ethylene glycol were determined on the installation for a high-speed micro photography of the wetting process (Moscow Polytech, Russia), followed by the calculation of the surface energy (Figure 3), according to [5]. Quantitative control of the adhesion (Figure 4) of the PLA-filament to the surface of PET substrates was carried out by means of the tensile testing machine RM-50 (Mashplast LLC, Russia) with subsequent registration of the ultimate tensile strength values in the StretchTest program.

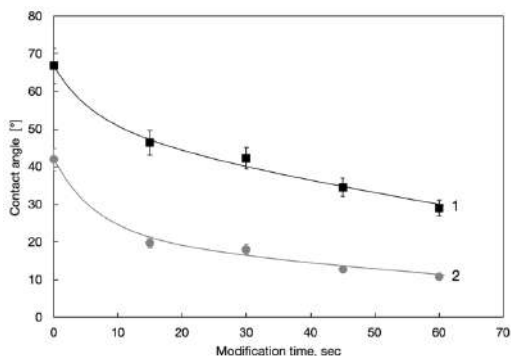


Figure 2. Dependences of the wetting angle of PET substrates with distilled water (1) and ethylene glycol (2) on the duration of plasma-chemical treatment

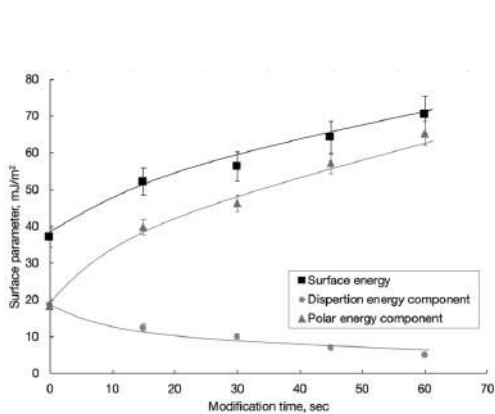


Figure 3. Dependences of the free surface energy of PET substrates and its components on the duration of plasma-chemical treatment

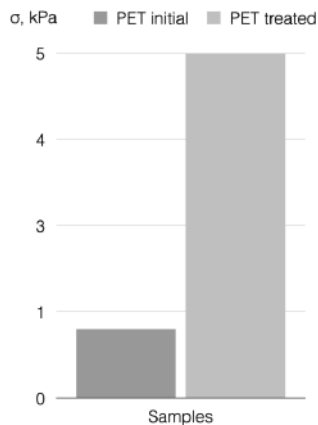


Figure 4. Histogram of the strength values when the filament is detached from PET substrates

It was found that plasma-chemical treatment has a significant effect on the surface wettability of PET substrates and their surface energy. It is characteristic that the change in the total surface energy for all types of substrates is achieved mainly due to its polar component. This is associated with the oxidizing activity of the plasma and the appearance of polar oxygen-containing (carbonyl, carboxyl) groups in the surface layers of polymer substrates, which is confirmed by precision methods of analysis [5, 8].

It can be seen that the values of the surface energy of PET substrates are proportional to the magnitude of the strength of filament detachment from their surface.

Thus the tensile strength at filament detachment from the original PET substrate is 1 kPa (Figure 4) while for the modified substrate the values of the tensile strength at detachment are 6 times higher. The quantitative data of the tensile strength at filament detachment from the PET substrate was also verified by optical microscopy (Figure 1 (IV), marked with an arrow), where printing defects were recorded on the original PET and their absence on the modified one, which indicates the strength of the joint “filament-polymer substrate”.

Acknowledgments

This work was carried out with the financial support of the Ministry of science and higher education of the Russian Federation (State assignment "Structure and properties of polymer materials obtained with the use of systems of methods of chemically, thermally and / or mechanically induced surface and volume modification", topic number FZRR-2020-0024, code 0699-2020-0024).

References

1. J. Zhang, W. Xu, F. Xu, W. Lu, L. Hu, J. Zhou, C. Zhang, Z. Jiang, , J. Food Eng. (2021).
2. D. Conchouso, D. Castro, S.A. Khan, I.G. Foulds, Lab Chip. (2014) 3011-3020.
3. L.P. Bressan, C.B. Adamo, R.F. Quero, D.P. De Jesus, J.A.F. Da Silva, Anal. Methods. (2019).
4. V. Romanov, R. Samuel, M. Chaharlang, A.R. Jafek, A. Frost, B.K. Gale, Anal. Chem. (2018) 10450–10456.
5. V.G. Nazarov, V.P. Stolyarov, F.A. Doronin, A.G. Evdokimov, G.O. Rytikov, P.N. Brevnov, A.S. Zabolotnov, L.A. Novokshonova, A.A. Berlin, Polym. Sci. - Ser. A. (2019) 325-333.
6. <https://pinshape.com/items/40493-3d-printed-lesson-of-design-of-microfluidics-channels>
7. A. El Moumen, M. Tarfaoui, K. Lafdi, Int. J. Adv. Manuf. Technol. (2019) 1-16.
8. V.I. Sevast'yanov, E.A. Nemets, V.P. Stolyarov, V.A. Baranov, N.N. Bozhko, V.G. Nazarov, Inorg. Mater. Appl. Res. (2011) 146-152.

**MODELING OF DRY DNA DAMAGE BY HEAVY COMPONENTS OF COSMIC RAYS:
ACCELERATOR EXPERIMENTS AND SIMULATIONS**

M.Yu. Karganov¹, I.B. Alchinova¹, M.V. Polyakova¹, F.O. Akhmetov², P.A. Babaev³,
S.A. Gorbunov⁴, T. Friedrich⁵, R.A. Rymzhanov^{6,7}, E.A. Nasonova⁶, A.E. Volkov^{4,6}

¹*The Institute of General Pathology and Pathophysiology, 8, Baltiyskaya str., Moscow, 125315, Russia, mkarganov@mail.ru*

²*University of Twente, Twente, Enschede, Drienerlolaan 5, 7522 NB, The Netherlands*

³*National Research University MIPT, 9, Institutsky Lane, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia*

⁴*P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 53, Leninskij pr., Moscow, 119991, Russia*

⁵*GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Planckstraße 1, 64291 Darmstadt, Germany*

⁶*Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St, Dubna, Moscow Region, 141980, Russia*

⁷*The Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimova st., Almaty, 050032, Kazakhstan*

Damage of biological materials by heavy components of cosmic rays that form radiation environments during interplanetary flights can be modeled by irradiations of cell cultures and experimental animals with swift heavy ions of energies 0.1-10 MeV/nucl (SHI, $M > 10m_p$, where m_p is the proton mass) [1],[2]. Constituting the most of the energy loss (>95%), the electronic stopping of an SHI can achieve values ~20-30 keV/nm. Subsequent multistep relaxation of generated hot electrons results finally in formation of a structurally and chemically changed ion track with a length up to hundreds micrometers [3]. A lack of knowledge about physical, chemical and biological processes lasting for femto- picoseconds and ranging in the nanometric spatial scale forms the basic problem in understanding of SHI effects in biological systems [4].

Avoiding formation of free radicals due to decomposition of water molecules, irradiations of dry DNA molecules clarifies direct damage of the DNA double helix by heavy particles [5]. We used natural DNA instead of artificial plasmids [6] for studying effects of cosmic rays on dry cells during a long stay in near-Earth orbit [7] as well as changes in Phage Lambda DNA irradiated with 48MeV Ar and 158 MeV Xe ions at IC-cyclotron of JINR (Dubna) [8].

This paper presents results of irradiations of Phage Lambda dry DNA samples with carbon (128.4 MeV and 62.4 MeV) and iron (196 MeV and 515.2 MeV) ions by fluences ranging from 10^8 to 10^{10}cm^{-2} at UNILAC accelerator of GSI (Darmstadt). A restriction analysis of the irradiated samples is supported by modeling with TREKIS code [9] of initial excitation of dry DNA in the vicinity of the ion trajectories. Phage Lambda cI857S7 DNA (48502 b.p., MW 31.5×10^6 D, SibEnzyme, Russia) samples (110 μg) were dried at 37°C.

These samples have thickness $\sim 2\mu\text{m}$ much less than ranges of the applied ions ($\sim 20\text{--}50\mu\text{m}$), and no perceptible changes of the linear energy transfer (S_e) occur during passages of the ions through the targets.

Site-specific enzymes restriction endonucleases followed by electrophoresis were applied to analyze the size distribution of DNA fragments and to estimate dependencies of DNA damage efficiency on the projectile energy and the beam fluence. Two endonucleases were used: BsuRI and Sse9 I with GG $\uparrow$ CC and AA $\uparrow$ TT restriction genomic sites respectively (SibEnzyme, Russia), that gives an ability to find pairs of nucleotides which bonds are weaker to excitations caused by SHIs. The electrophoresis allows separation of DNA fragments of different weights/lengths reordered due to fluorescent staining (ethidium bromide) in a gel (see left Fig.1).

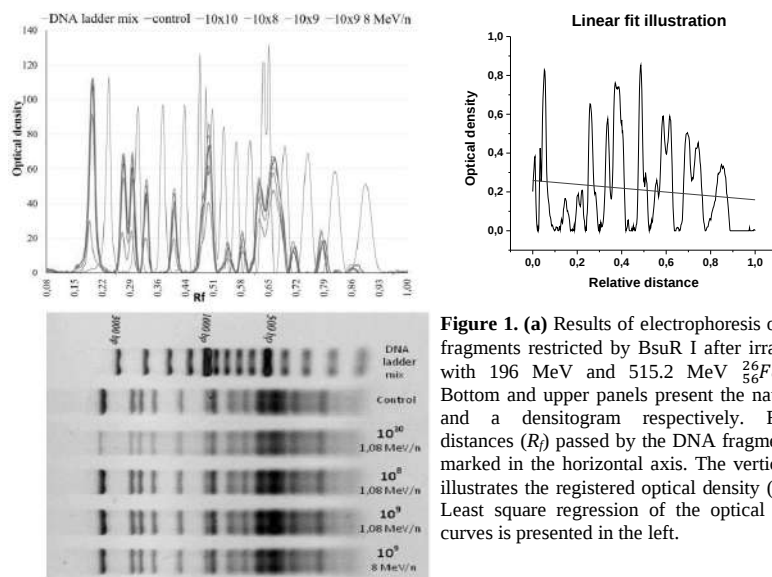


Figure 1. (a) Results of electrophoresis of DNA fragments restricted by BsuR I after irradiation with 196 MeV and 515.2 MeV ^{26}Fe ions. Bottom and upper panels present the native gel and a densitogram respectively. Relative distances (R_i) passed by the DNA fragments are marked in the horizontal axis. The vertical axis illustrates the registered optical density (%). **(b)** Least square regression of the optical density curves is presented in the left.

For a quantitative analysis of the electrophoresis data we apply a linear (trend) approximation of the experimental curves by the least squares method. In Fig.1b the trend angle determines the ratio between fractions of large vs. small DNA fragments in a damaged sample.

Figure 2 illustrates effects of different ways of increasing of the integral absorbed dose on damage of dry DNA: by variations of the ion fluence (Fig.2, left part), and by increasing of the electronic energy loss realized by different projectiles at an identical fluence (Fig.2, right

part). For Fe ions causing much higher DNA damage, the trend angles changes by almost of 80% (BSU) when the fluence increases. Fe ions applied with the highest fluence of 10^{10}cm^{-2} destroyed DNA molecules. Contrary, C ions changed the trend angles only up to 4%.

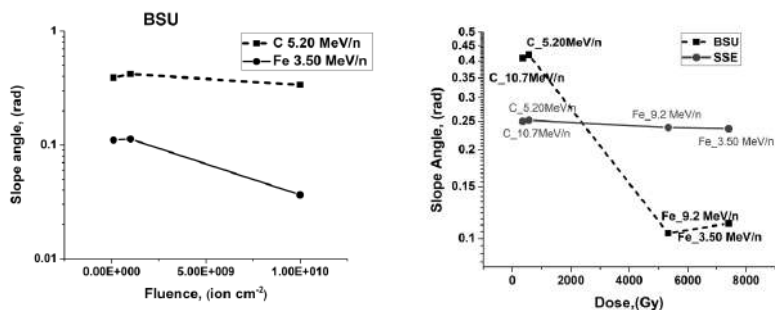


Figure 2. Fluence dependence of the linear trend angles of the distributions of DNA fragments for the applied BSU restriction enzyme (left). Dose dependences of the linear trend angles of the fragment distributions in dry DNA irradiated with C and Fe ions with the fluences of 10^9cm^{-2} (right).

The accumulated dose is not the only parameter controlling damage formation by SHIs. Depending on the projectile velocity, initial spectrum of generated electrons governs spatial expansion of excitation and, finally, the damage kinetics in a target [5]. Simulations with MC TREKIS code demonstrate (see Figure 3) large differences between the radial distributions of generated electrons and holes in valence orbitals as well as the energy transferred into ionic system of DNA around trajectories of 16.8 MeV (0.3 MeV/u) and 515.2 MeV (9.2 MeV/u) Fe ions realizing the same electronic energy losses in dry DNA ($dE/dx=4.5\text{keV/nm}$).

These parameters form initial conditions for further structure and chemical changes of the dry DNA target after cooling down of the electron system at 100 fs: the energy of valence holes per a DNA molecule unit $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_{13}\text{P}_2$ (up to 30 eV per molecule), heating of the ionic subsystem in eV per atom and in Kelvin per atom (up to 900 K/atom), heating of the ionic subsystem when it accumulates the excess energy of holes during their decay (up to 3200 K/atom). Fig.3 shows that the energy accumulated finally in the ionic subsystem of DNA around the ion trajectory are much higher than that necessary for DNA decomposition. Even at distances larger than 10 nm from the ion trajectory the damage kinetics cannot be described only by relaxation of ionized and broken bonds because enhanced dynamics of hot atoms must be taken into account.

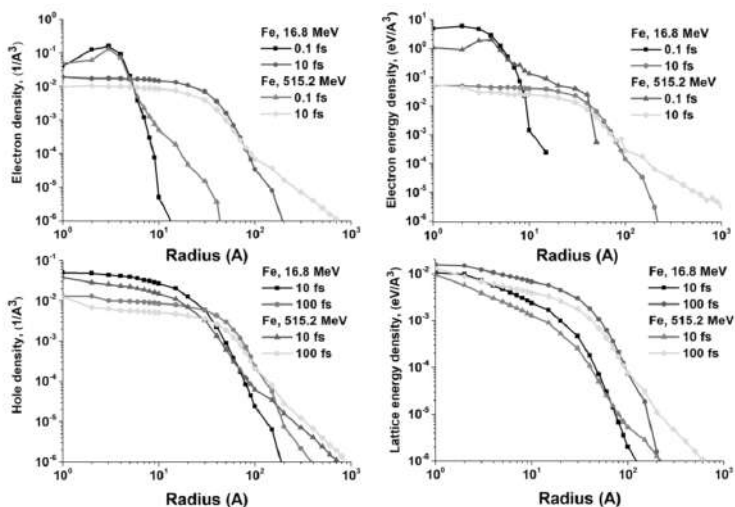


Figure 3. Temporal evolution of the radial distributions of the number and energy of generated electrons and holes in the valence orbitals as well as the energy transferred into the ionic system of dry DNA around trajectories of 16.8 MeV (0.3 MeV/u) and 515.2 MeV (9.2 MeV/u) Fe ions.

Summarizing, the presented results demonstrate a possibility of quantitative estimations and modeling of effects of heavy components of cosmic rays on the genome.

This work was made in the framework of the International Biophysics Collaboration (www.gsi.de/bio-coll) being a part of UNILAC GSI FAIR Phase-0 project. This work has been carried out using computing resources of the Federal collective usage center Complex for Simulation and Data Processing for Mega-science Facilities at NRC “Kurchatov Institute”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

1. J. Kiefer, J. Radiat. Res. 43 Suppl (2002) S21-5.
2. M.S. Turker, D. Grygoryev, M. Lasarev, A. Ohlrich, F.A. Rwatambuga, S. Johnson, E. Al., PLoS One. 12 (2017) e0180412.
3. R.A. Rymzhanov, S.A. Gorbunov, N. Medvedev, A.E. Volkov. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 440 (2019) 25–35.
4. A. V. Solov'yov, Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43030-0>.
5. Y.N. Korystov. Radiat. Res. 129 (1992) 228–234.
6. M. Souici, T.T. Khalil, D. Muller, Q. Raffy, R. Barillon, A. Belafrites, C. Champion, F. M., J. Phys. Chem. B. 121 (2017) 497–507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11060>.
7. M.Y. Karganov, I.B. Alchinova, E.N. Yakovenko, V. V. Kushin, K.O. Inozemtsev, A. Strádi, J. Szabó, R.V.. Shurshakov, V. A. Tolocheck, J. Phys. Conf. Ser. 784 (2017) 012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/784/1/012024>.
8. M.Y. Karganov, I.B. Alchinova, M. V. Polyakova, V.I. Feldman, S.A. Gorbunov, O.M. Ivanov, R.A. Rymzhanov, V.A. Skuratov, A.E. Volkov, Radiat. Phys. Chem. 162 (2019) 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.048>.
9. N.A. Medvedev, R.A. Rymzhanov, A.E. Volkov, J. Phys. D. Appl. Phys. 48 (2015) 355303 (24pp). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/35/355303>.

RADIOLYSIS OF PYRIDINE-WATER ICES BY ION IRRADIATION

P. Ada Bibang¹, A.N. Agnihotri^{1,2}, P. Boduch¹,
A. Domaracka¹, Z. Kanuchova³, H. Rothard^{1,*}

¹*Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique,
Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CEA, CNRS, CIMAP, 14000 Caen, France*

²*now at: Indian Institute of Technology Delhi, India*

³*Astronomical Institute of the Slovak Academy of Science, 059 60 Tatranska Lomnica,
Slovak Republic*

**rothard@ganil.fr*

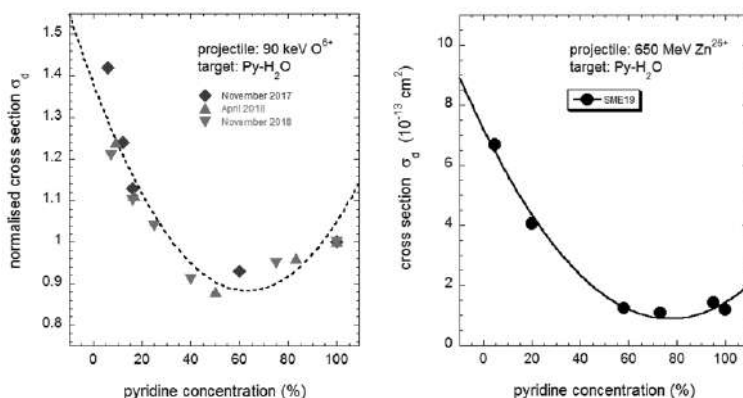
Introduction: Radiation Resistance of Complex Organic Molecules

Complex organic molecules (COMs) can be formed by radiolysis induced by ionizing radiation of small molecules condensed as thin icy layers on dust grains [1,2]. Indeed, COMs were found in different objects originating in the outer Solar System such as the Murchison meteorite (nucleobases) [3] and comets (amino acid) [4-6], in particular by ESA's ROSETTA mission on 67P/Churyumov-Gerasimenko. An important source of organic matter are micrometeorites, which deliver organic matter from space to Earth and thus may have contributed to the emergence of life [7]. Once formed in space, COMs are themselves exposed to the complex radiation field (UV, x-rays, electrons, cosmic ray ions) present in space. Consequently, the question arises how long COMs can survive in space. It is useful to investigate their radiation resistance in order to determine the survival times of complex molecules [8,9].

We have studied the radiolysis of the complex organic molecule pyridine. Pure pyridine (C_5H_5N) and mixed pyridine-water ices ($T = 12$ K) were irradiated with swift ions at two beam lines of the GANIL facility (Caen, France): SME (650 MeV Zn^{26+}) and ARIBE (90 keV O^{6+}). The evolution of the IR absorption lines of pyridine in the ices was monitored as a function of projectile fluence with a FTIR spectrometer in CIMAP's CASIMIR device. From the exponential decrease of the peak intensities, the destruction cross sections of pyridine were calculated in pure and mixed ices. Also, the appearance of radiolytic products was followed by in-situ infrared absorption. The destruction cross sections as a function of electronic energy loss follows a power law, as also observed in the cases of other molecules [8,9].

Destruction cross sections as a function of pyridine concentration

A pronounced dependence on the pyridine concentration (the percentage of pyridine in H₂O) was found: the destruction cross sections are significantly higher for small concentration (see figures below). The water environment significantly modifies the radiation resistance of the initial complex organic molecules: it enhances radiosensitivity, and destruction of pyridine, with implications for radiobiology and astrochemistry [10].



Experiments on the stability of COMs in solid water under ion irradiations have been performed with amino acids (glycine, alanine, phenylalanine) [11,12] and the nucleobases thymine [13], which resembles the structure of pyridine - it contains one aromatic ring. The results reported with thymine show a similar behavior as those observed here with pyridine: the radiation resistance of thymine decreases as the dilution of thymine in water increases [13]. Furthermore, concerning the photolysis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in water ice matrix, the destruction of the PAHs is more efficient for lower than for higher concentrations [14].

Acknowledgements

We thank the staff of CIMAP and GANIL and among them all in particular T. Been, C. Feierstein, T. Madi, J.M. Ramillon, F. Ropars, P. Rousseau, P. Voivenel, L. Maunoury and our collaborators B. Augé, C. Desfrancois, F. Lecomte, B. Manil, R. Martinez, Gabriel S.V. Muniz and N. Nieuwjaer. We gratefully acknowledge funding from INSERM-INCa (Grant BIORAD), Région Normandie Fonds Européen de Développement Régional - FEDER Programmation 2014-2020, and a Ph. D. grant from Région Normandie RIN 2018. The infrastructure of GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lours, Caen, France) was used to do the research presented here. The research of Z.K. was supported by ENSAR2-Access-TNA GANIL and VEGA – the Slovak Grant Agency for Science (grant No. 2/0023/18).

References

1. Y. Oba, Y. Takano, H. Naraoka, N. Watanabe, A. Kouchi, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4413.
2. P. Ehrenfreund, S. B. Charnley, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 38 (2000) 427.
3. Z. Martins, O. Botta, M. L. Fogel, M. A. Sephton, D. P. Glavin, J. S. Watson, J. P. Dworkin, A. W. Schwartz, P. Ehrenfreund, *Earth Planet. Sci. Lett.* 270 (2008) 130.
4. J.E. Elsila, D.P. Glavin, J.P. Dworkin, *Meteorit. Planet. Sci.* 44 (2009) 1323.
5. K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, J-J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochslers, C. Briois, U. Calmonte, M. R. Combi, H. Cottin, J. De Keyser, F. Dhooghe, B. Fiethe, S. A. Fuselier, S. Gasc, T. I. Gombosi, K. C. Hansen, M. Haessig, A. Jäckel, E. Kopp, A. Korth, L. Le Roy, U. Mall, B. Marty, O. Mousis, T. Owen, H. Rème, M. Rubin, T. Sémon, Chia-Yu Tzou, J. H. Waite and P. Wurz, *Science Advances* 2 (2007) e1600285.
6. E. Quirico, L. V. Moroz, B. Schmitt, G. Arnold, M. Faure, P. Beck, L. Bonal, M. Ciariniello, F. Capaccioni, G. Filacchione, S. Erard, C. Leyrat, D. Bockelée-Morvan, A. Zinzi, E. Palomba, P. Drossart, F. Tosi, M. T. Capria, M. C. De Sanctis, A. Raponi, S. Fonti, F. Mancarella, V. Orofino, A. Barucci, M. I. Blecka, R. Carlson, D. Despan, A. Faure, S. Fornasier, M. S. Gudipati, A. Longobardo, K. Markus, V. Mennella, F. Merlin, G. Piccioni, B. Rousseau, F. Taylor, Rosetta VIRTIS team, *Icarus* 272 (2016) 32.
7. E. Dartois, C. Engrand, R. Brunetto, J. Duprat, T. Pino, E. Quirico, L. Remust, N. Bardin, G. Briani, S. Mostefaoui, G. Morinaud, B. Crane, N. Szwece, L. Delauche, F. Jamme, Ch. Sandt, P. Dumas, *Icarus* 224 (2013) 243.

8. H. Rothard, A. Domaracka, P. Boduch, M. E. Palumbo, G. Strazzulla, E. F. da Silveira, E.Dartois, *J. Phys. B*50,(2017) 062001.
9. Prudence C. J. Ada Bibang, Aditya N. Agnihotri, Basile Augé, Philippe Boduch, Charles Desfrancois, Alicja Domaracka, Frédéric Lecomte, Bruno Manil, Rafael Martinez, Gabriel S.V. Muniz, Nicolas Nieuwjaer, Hermann Rothard, *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur* 45 No. 6 (2019) 692–700.
10. Prudence C. J. Ada Bibang, Aditya N. Agnihotri, Philippe Boduch, Alicja Domaracka, Zuzana Kanuchova, and Hermann Rothard, *European Physical Journal D* (2021) 75:57.
11. W. Portugal, S. Pilling, P. Boduch, H. Rothard, D. Andrade, *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* 441 (2014) 3209.
12. P.A. Gerakines, R.L. Hudson, *Astrobiology* 13 (2013) 647.
13. C. K. Materese, P. A. Gerakines, R. L. Hudson, *Astrobiology* 20 (2020) 956.
14. J. Bouwman, A.L Mattioda, H. Linnartz, L. J. Allamandola, *Astron. Astrophys.* 525 (2011) A93.

**ОБРАБОТКА ИОНАМИ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИМЕРНЫХ ШУНТОВ ДЛЯ КРОВЕНОСНЫХ СОСУДОВ МАЛОГО
ДИАМЕТРА
HIGH ENERGY ION BEAM TREATMENT OF INNER SURFACE OF POLYMER
VASCULAR SHUNT FOR SMALL DIAMETER BLOOD VESSELS**

В.С. Чудинов¹, И.Н. Шардаков¹, В.В. Литвинов², С.Ю. Солодников³, С.В. Галкин³, Я.В. Савицкий³, А.В. Кондюрин⁴

V.S. Chudinov¹, I.N. Shardakov¹, V.V. Litvinov², S.Yu. Solodnikov³, S.V. Galkin³, Ya.V. Savitsky³, A.V. Kondyurin⁴

¹*ИМСС УрО РАН, Академика Королева 1, Пермь, Россия, e-mail: chudinovsl@mail.ru;*

²*Пермский государственный медицинский университет, Петропавловская 26, Пермь, Россия;*

³*Пермский государственный технический университет, Комсомольский проспект 29, Пермь, Россия;*

⁴*Пермский государственный университет, Букирева 15, Пермь, Россия*

This paper studies the carbon layer of a blood vessel prosthesis. The carbon layer was created by ion implantation into the inner surface of the prosthesis. Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy show the surface structure transformations associated with the ion implantation. The protein covalent attachment on the modified surface was observed. Shown antithrombogenicity of the carbon layer in the experiment on rabbits.

Сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смерти во всем мире [1, 2]. Ежегодно от болезней сердца умирают около 17 миллионов человек, что составляет примерно 29% всех случаев смерти. Наибольшее количество смертей от сердечно-сосудистых приходится на возраст 45-50 лет, то есть на трудоспособный период. Увеличение продолжительности жизни пациентов с сердечно-сосудистыми заболеваниями часто возможно только при эндопротезировании сосудов и клапанов сердца, установки стентов или кардиостимуляторов. Однако синтетические материалы при вживлении в организм пациента вызывают реакцию на инородное тело, что сопровождается образованием вокруг эндопротеза фиброзной ткани и тромботических масс. Еще в 1979 году Н. Haimow, F. Giron и J. H. Jacobson в наблюдениях за 362 имплантатами из растянутого политетрафторэтилена марки Gore-Tex, вживленными больным при операции бедренно-подколенного шунтирования, отметили проходимость протезов через 3 года лишь у 58 % больных [3]. В итоге, применение синтетических эндопротезов сердечнососудистой системы вызывает опасность возникновения тромбозов и тромбозэмболического синдрома и, как следствие, снижение проходимости кровотока и смерть. Наибольшая частота таких осложнений и последствий

наблюдается у пациентов с системными заболеваниями (диабет, онкология и др.), а также при протезировании сосудов малого диаметра, менее 6 мм.

В данной работе был исследован углеродный слой на сосудистых протезах из полиуретана длиной 10 мм, внешним диаметром 2 мм и толщиной стенки 0,1 мм. Образцы протезов синтезировали в лабораторных условиях из форполимера на основе полипропиленгликоля с концевыми гидроксильными группами, терминированными 2,4-толуилен диизоцианатом. Для отверждения форполимер смешивали с политетрагидрофураном, применяя литьевой метод для создания необходимой формы протеза. После синтеза образцы отмывали в растворителе гептане, сертифицированного для медицинского применения.

Для создания углеродного слоя на поверхности протезов сосудов использовали метод плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ). Образцы обрабатывали ионами азота с энергией 20 кэВ со всех сторон в три приема с последовательным поворотом на 120° на каждом шаге. Для этого шунты закрепляли на поверхности высоковольтного электрода и воздействовали только на их верхнюю сторону. Время обработки на одном шаге составляло 800 сек, что соответствовало флюенсу 10^{16} ионов/см².

Однако ионно-плазменная система с планарной геометрией электрода не позволяла обработать внутреннюю поверхность шунтов потоком ионов высокой энергии. Поэтому был разработан способ обработки непосредственно внутренней поверхности протеза сосуда, при котором поток плазмы создается в его полости между высоковольтным электродом и стенкой вакуумной камеры с использованием импульсного режима обработки. Вокруг шунта размещается металлический электрод, на который подаются прямоугольные импульсы высокого напряжения 10 кВ с частотой 50 Гц и шириной импульса 20 мкс (Рисунок 1). Через подводящую трубку в полость протеза сосуда подается азот. Давление P1 в подводящей трубке и в шунте составляет 2-3 Торр, что на 4 порядка выше давления в реакторе P2. За счет этого обеспечивается условие для создания плазменного разряда в полости шунта и его отсутствие в остальном реакторе. Таким образом ионами высокой энергии обрабатывается только внутренняя поверхность шунта. Время обработки внутренней поверхности шунтов составляет 10 минут.

После ионно-плазменной обработки на протезах наблюдалось потемнее поверхности, характерное для карбонизированного слоя [4]. По результатам анализа Фурье инфракрасных спектров многократного нарушенного полного внутреннего

отражения (ИК МНПВО) подтверждено появление углеродных структур в обработанной плазмой внутренней поверхности шунта. С помощью спектроскопии ИК МНПВО проведена оценка адсорбционной активности углеродного слоя к белку тропозластину, подтверждающая его ковалентную пришивку к обработанной поверхности. Данные ИК-спектроскопии внутренней поверхности шунтов из полиуретана, обработанного ионами высокой энергии, согласуются с результатами наших предыдущих работ по обработке плоских образцов полимеров [5].

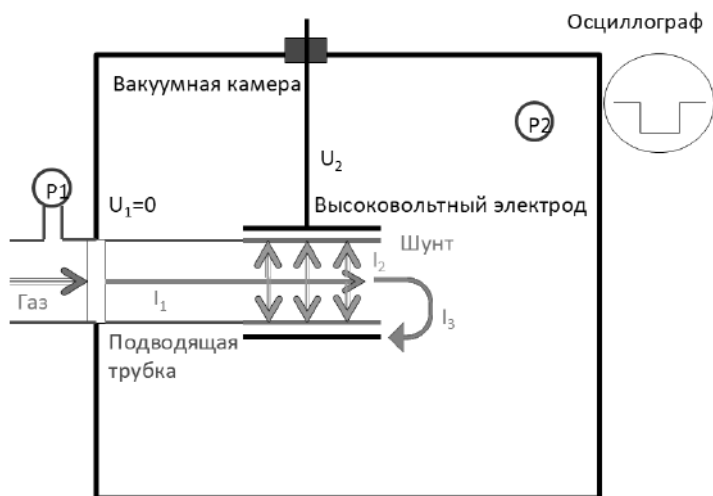


Рисунок 1. Схема обработки внутренней поверхности шунта

Для оценки реакции тромбообразования полимерные протезы сосудов с углеродным слоем и нанесенным тропозластином, а также необработанные образцы шунтов, имплантировали в сонную артерию кроликов породы Советская шиншилла. Обработанные полимерные протезы сосудов покрывали слоем белка тропозластина погружением в буферный раствор с нейтральным pH. Концентрация белка в растворе составляла 100 мкг/мл. Всего использовали 2 обработанных плазмой и 2 необработанных шунта для 4 кроликов. Антикоагулянтную терапию проводили только на моменте оперативного вмешательства. После операции препараты, разжижающие кровь не применяли. Срок экспозиции протезов в кровеносном русле составлял неделю. После этого животным проводили эвтаназию, вырезали протез с фрагментом окружающих тканей и фиксировали в формалине. Далее образец тканей разрезали на две части поперек сосуда, проводили стандартную подготовку гистологических срезов, окрашивали гематоксилином и эозином. Для оценки реакции срезы делали с обоих

концов анастомоза и посередине изъятых сосудов. Для получения полноценной картины вдоль всего сосудистого русла выполнили исследование полостей кровотока с помощью микрофокусной системы рентгеноскопии с функцией компьютерной томографии Nikon Metrology XT H 225. Данные с обоих методов приведены в таблице 1. Оценены средние значения площади сечения кровотока в протезах сосудов.

Таблица 1. Площадь сечения полостей кровотока в протезах сосудов

Метод исследования, ед. изм.	Обработанные	Необработанные
Гистология, мм ²	0,943222246	0,384239765
Томография, мм ²	0,097220633	0,036679245

По результатам гистологического и томографического анализа наблюдается сформированный тромб во всех протезах сосудов по всей длине. Однако восстановление кровотока, т.н. реканализация, протекает быстрее в протезах с углеродным слоем и нанесенным белком тропоэластином. Разница в абсолютных значениях обусловлена тем, что срезы сделаны с отдельных участков сосуда, а томография позволяет оценить средние значения по всей длине протеза. Обработка статистическими методами не может быть выполнена по причине малого объема выборки. По результатам можно сделать вывод о необходимости и целесообразности проведения экспериментов в данном направлении. Использование ионно-плазменного метода для обработки внутренней поверхности протезов кровеносных сосудов малого диаметра позволяет улучшить их антитромбогенность.

1. В. И. Харченко, Е. П. Какорина, М. В. Корякин, М. М. Вирин, В. М. Ундрицов, Н. Л. Смирнова, П. И. Онищенко, Б. Г. Потиевский, Р. Ю. Михайлова, Смертность от болезней системы кровообращения в России и экономически развитых странах // Российский кардиологический журнал. № 2. 2005. С. 5-18.
2. П.В. Попрядухин, Г.И. Попов, И.П. Добровольская, В.Е. Юдин, В.Н. Вавилов, Г.Ю. Юкина, Е.М. Иванькова, Разработка матрицы для создания тканеинженерного сосудистого имплантата на основе нановолокон из алифатического сополиамида для детской сосудистой хирургии // Практическая медицина. 10 (111). 2017. С. 82-88.
3. Haimow H, Giron F., Jacobson Haimow H, Giron F., Jacobson J. H. The Expanded Polytetrafluoroethylene Graft. Three Years' Experience with 362 Grafts // Arch. Surg. V. 114. №6. 1979. P. 673-679.
4. A. Kondyurin, M. Bilek, Ion Beam Treatment of Polymers. Application aspects from medicine to space. Second Edition / Elsevier. Oxford. 2014.
5. V. Chudinov, I. Kondyurina, V. Terpugov, A. Kondyurin, Weakened foreign body response to medical polyurethane treated by plasma immersion ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. V. 440. 2019. P. 163-174.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

SURFACE MODIFICATION OF VT6 TITANIUM ALLOY FOR MEDICAL APPLICATIONS

А.С. Гренадёр¹, А.А. Соловьёв¹, К.В. Оскомов¹, М.О. Жульков^{1,2}, А.М. Чернявский²,
Д.А. Сирота^{1,2}, Х.А. Кармадонова², В.В. Малащенко^{1,3}, Л.С. Литвинова³,
О.Г. Хазиахматова³, Н.Д. Газатова³, И.А. Хлусов^{3,4}

A.S. Grenadyorov¹, A.A. Solovyev¹, K.V. Oskomov¹, M.O. Zhulkov^{1,2}, A.M. Chernyavskiy²,
D.A. Sirota^{1,2}, N.A. Karmadonova², V.V. Malashchenko^{1,3}, L.S. Litvinova³,
O.G. Khaziakhmatova³, N.D. Gazatova³, I.A. Khlusov^{3,4}

¹ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН, проспект Академический 2/3,
Томск, Россия, e-mail:1711Sasha@mail.ru;

²НМИЦ им. академика Е.Н. Мешалкина, ул. Речкуновская 15, Новосибирск, Россия;

³Балтийский федеральный университет им. И.Канта, ул. А.Невского 14, Калининград,
Россия;

⁴Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт 2, Томск,
Россия.

Работа посвящена модификации поверхности титанового сплава ВТ6 посредством нанесения а-С:H:SiO_x плёнки. Было показано, что нанесение а-С:H:SiO_x плёнки приводит к снижению в 24-ч *in vitro* культуре лейкоцитов концентраций провоспалительных цитокинов и хемокинов. Это является следствием противовоспалительного действия а-С:H:SiO_x покрытия, что перспективно для применения в медицине при создании имплантатов.

Материалы на основе титана пользуются популярностью в медицине при создании имплантатов [1, 2], поскольку обладают высокой коррозионной устойчивостью, хорошей биосовместимостью, низкой плотностью, что способствует уменьшению массы изделия, а также высокой механической прочностью. Одним из критических недостатков титановых материалов являются плохие антифрикционные свойства (высокий коэффициент трения и скорость износа) [3, 4].

Благодаря модификации поверхности титановых материалов удастся адаптировать свойства поверхности под конкретную прикладную задачу. Одним из перспективных способов модификации поверхности является нанесение тонких плёнок и покрытий. В качестве модифицирующего покрытия мы использовали кремний-углеродную (а-С:H:SiO_x) плёнку, обладающую высокой твердостью, низким коэффициентом трения и низкой скоростью износа [5-9].

Ранее нами было показано, что нанесение а-С:H:SiO_x плёнки на образцы титана ВТ6 и стали 316L приводит к повышению механических, трибологических и антикоррозионных свойств [10, 11].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании медико-биологических свойств, в частности морфофункциональной реакции мононуклеарных клеток (изменение концентрации цитокинов и хемокинов в супернатантах при 24-ч контакте) на образцах титанового сплава ВТ6 до и после нанесения а-С:Н:SiO_x плёнки.

Эксперименты по нанесению а-С:Н:SiO_x плёнки проводились на вакуумной нонно-плазменной установке с турбомолекулярной системой откачки. В качестве технологического источника выступал плазмогенератор с накаливаемой нитью, оснащённый системой ввода жидкого плазмообразующего прекурсора (полифенилметилсилоксан), переводимого в паровое состояние вследствие нагрева. Молекулы паров полифенилметилсилоксана использовались для генерации плазмы, из которой формировалась а-С:Н:SiO_x плёнка. Детальная информация о технологических условиях нанесения описана в [12].

В рамках исследования влияния а-С:Н:SiO_x покрытия на жизнедеятельность культуры мононуклеарных клеток (МНК) крови человека проводилась оценка её секреторной активности. При сокультивировании с титановыми образцами без покрытия наблюдалась неспецифическая активация МНК, что сопровождалось усилением секреции провоспалительных цитокинов и хемокинов (Табл. 1). Это означает, что титановые образцы без покрытия являются неспецифическим раздражителем клеточных систем.

Таблица 1. Концентрация цитокинов и хемокинов (пг/мл) в супернатантах при 24-ч контакте МНК с тестируемыми образцами, Me(Q1-Q3), n=10

Группы	Цитокины		Хемокины		
	IL-17	TNF-α	IL-8	RANTES	MCP-1 (MCAF)
1	9 (5-17)	39 (33-69)	1436 (1055-1725)	1035 (636-1166)	164 (162-167)
2	21* (18-22)	209* (183-311)	1395* (1242-1570)	433* (363-659)	1445* (1324-1570)
3	12** (9-18)	58** (34-81)	803** (591-1152)	220** (170-598)	168** (125-177)

Примечание: 1 – клетки без тестовых образцов (контроль), 2 – клетки с образцами титана ВТ6, 3 – клетки с образцами титана после нанесения а-С:Н:SiO_x пленки

толщиной 1.4 ± 0.13 мкм; * $p < 0,05$ по сравнению с клетками без образцов (1), ** $p < 0,05$ по сравнению с образцами титана ВТ6 (2).

Из таблицы 1 видно, что группа образцов титана ВТ6 с нанесенной а-С:Н:SiO_x пленкой (3) заметно подавляет секрецию хемокинов IL-8, RANTES, MCP-1 (MCAF). При этом концентрации цитокинов находятся на уровне показателей, полученных без тестируемых образцов (1). Девятикратное снижение концентрации наблюдается для хемокина MCP-1 (MCAF). Моноцитарный хемоаттрактантный белок-1 (MCP-1/CCL2) является одним из ключевых хемокинов, который участвует в различных заболеваниях и регулирует миграцию лейкоцитов из кровотока через сосудистый эндотелий, необходимую для регуляции воспаления [13]. Полученные результаты означают, что а-С:Н:SiO_x покрытие оказывает противовоспалительное действие в отношении секреции хемокинов. Нанесение такого покрытия на медицинские имплантаты и устройства, контактирующие с кровью, будет способствовать торможению потенциальной воспалительной реакции на инородное тело. Основное влияние на снижение концентраций цитокинов и хемокинов оказывает изменение смачиваемости поверхности, рельефа и электростатического поверхностного потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-19-00186.

1. Mohamed Abdel-Hady Gepreel, Mitsuo Niinomi, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 20 (2013) 407-415.
2. M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Progress in Materials Science. 54 (2009) 397-425.
3. H.H. Ding, V. Fridrici, G. Guillonneau, S. Sao-Joao, J. Geringer, J. Fontaine, Ph Kapsa, Wear. 432-433 (2019) 202954.
4. B. van Peteghem, S. Fouvry, J. Petit, Wear. 271 (2011) 1535-1542.
5. S. Bhowmick, A. Banerji, M.J. Lukitsch, A.T. Alpas, Wear. 330-331 (2015) 261-271.
6. S. Meskinis and A. Tamuleviciene, Materials science. 17 (2011) 358-370.
7. T.S. Santra, T.K. Bhattacharyya, P. Patel, F.G. Tseng, T.K. Barik, Surface & Coatings Technology. 206 (2011) 228 – 233.
8. D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Kaczorowski, L. Kolodziejczyk, B. Burnat, Diamond and Related Materials. 67 (2016) 1-7.
9. A.S. Grenadyorov, A.A. Solovyev, K.V. Oskomov, V.O. Oskirko, V.A. Semenov, Applied Surface Science. 510 (2020) 145433.
10. A.S. Grenadyorov, M.O. Zhulkov, A.A. Solovyev, K.V. Oskomov, V.A. Semenov, A.M. Chernyavskiy, D.A. Sirota, N.A. Karmadonova, V.V. Malashchenko, L.S. Litvinova, O.G. Khaziakhmatova, N.D. Gazatova, I.A. Khlusov, Materials Science & Engineering C. (2021) 112002.
11. A.S. Grenadyorov, V.O. Oskirko, A.A. Solovyev, K.V. Oskomov, I.A. Khlusov, Journal of Materials Engineering and Performance. 30 (2021) 1099-1109.
12. А.С. Гренадёр, А.А. Соловьёв, К.В. Осомов, ЖТФ. 91 (2021) 155-161.
13. Satish L. Deshmane, Sergey Kremlev, Shohreh Amini, and Bassel E. Sawaya, J. Interferon Cytokine Res. 29 (2009) 313-326.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЬЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

ON THE USAGE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA IN CONTACT WITH A LIQUID FOR OBTAIN NANOSTRUCTURED IRON OXIDES

A.B. Агафонов^{1,*}, Н.А. Сироткин¹, А.В. Хлюстова¹, М.Н. Шипко^{2,**}, М.А. Степович³
A.V. Agafonov^{1,*}, N.A. Sirotkin¹, A.V. Khlyustova¹, M.N. Shipko^{2,**}, M.A. Stepovich³

¹ *Лаборатория химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, г. Иваново, 153045, Россия, *ava@isc-ras.ru;*

² *кафедра физики, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, ул. Рабфаковская, д. 34, г. Иваново, 153003, Россия, **michael-1946@mail.ru;*

³ *кафедра физики и математики, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, ул. Стенана Разина, д. 26, г. Калуга, 248023, Россия, m.stepovich@rambler.ru.*

Low-temperature plasma in contact with liquid was used to synthesize nanostructured iron oxides. Powders of FeO, Fe₃O₄ and Fe₂O₃ were obtained depending on the study modes.

Исследования низкотемпературной плазмы в контакте с жидкостью представляют большой интерес из-за возможностей применения в биомедицине, очистке воды от органических и неорганических загрязнений, синтезе наноструктур. Последнее имеет широкие перспективы для получения композитов, в том числе углеродных, металл-полимерных, биметаллических, оксидных.

В данной работе низкотемпературная плазма в контакте с жидкостью использована для синтеза металлических оксидных наноструктур, представляющих практический интерес как компоненты магнитных жидкостей, применяемых в медицинской практике, а также в различных технических областях. Оксиды железа представляют большой интерес, как с теоретической, так и с практической сторон исследований из-за своего полиморфизма и магнитных свойств. Получение чистых структур является одним из основных направлений исследований.

Низкотемпературная плазма в контакте с жидкостью использована для синтеза оксидов железа в качестве безреагентного метода. Разряд зажигался между металлическими электродами в дистиллированной воде. Плазма возникала внутри парогазового пузыря, образующегося в воде. После выключения разряда раствор с образовавшимся осадком центрифугировался, осадок отфильтровывался, сушился при 150 °С в течении 2 часов, после чего исследовался методами растровой электронной

микроскопии в микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, рентгенофазового анализа на дифрактометре D2 PHASER, мёссбауэровской спектроскопии на установке MS-1104 Em с математической обработкой спектров по программе Univem Ms, а также методом динамического рассеяния света для определения среднего размера частиц и ζ -потенциала. Все исследования выполнены при комнатной температуре. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно Fe. ЯГР-спектры представляли собой суперпозицию картин сверхтонкого расщепления ядерных уровней для $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно структурным данным, регистрируемые оксиды железа имеют различный дальний порядок в расположении ионов железа и кислорода и, как следствие, различную симметрию их кристаллической решётки. Однако по данным мёссбауэровской спектроскопии они содержат локальные участки с одинаковым ближним порядком в расположении ионов железа и кислорода. Это позволяет использовать простую геометрическую модель для объяснения механизма трансформации решёток одного оксида в другой а также возможность формирования их полиморфных модификаций. Построенная геометрическая модель была использована для интерпретации магнитных свойств синтезированных образцов. Установлено, что в зависимости от режимов разряда реализовался различный механизм взаимодействия ионов плазмы с электродами, в результате чего получались наноструктуры различного состава и свойств (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3). Некоторые подтверждения этому представлены на рис. 1 и рис. 2.

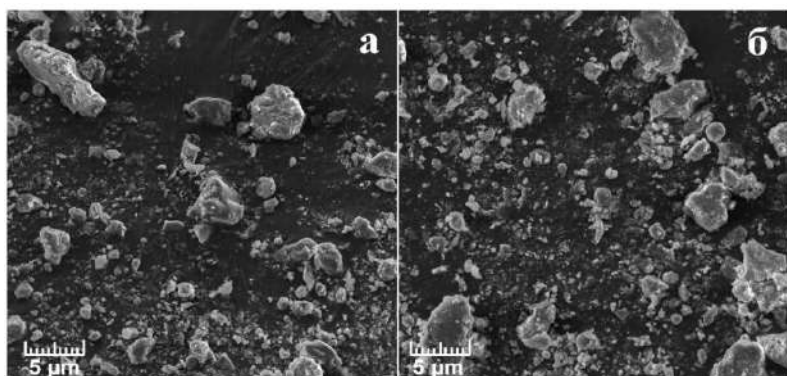


Рис. 1. Изображения порошков оксидов железа, полученных при токе разряда 0,25 А (а) и 0,8 А (б).

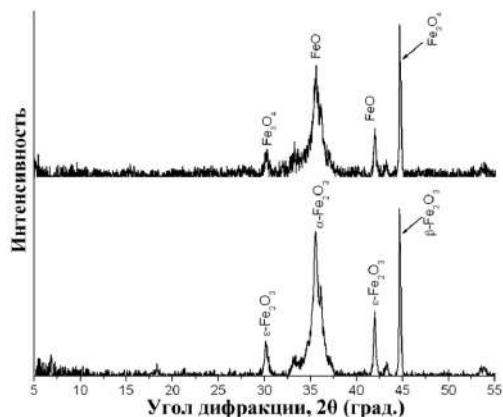


Рис. 2. Дифрактограммы порошков оксидов железа.

Микрофотографии структуры порошков показали наличие достаточно крупных частиц (рис. 1а и рис. 1б), что может быть следствием процесса агрегирования при высушивании. Рентгенофазовый анализ показал, что при токе разряда 0,25 А порошок представляет собой смесь FeO+Fe₃O₄ (рис. 2, верхняя дифрактограмма), а при токе 0,8 А дифракционные пики относятся к Fe₂O₃ (рис. 2, нижняя дифрактограмма). Анализ размеров частиц методом динамического рассеяния света показал, что после действия плазмы в растворе присутствуют частицы со средним размером 100-120 нм при токе разряда 0,25 А и 300-350 нм при токе разряда 0,8 А. Учитывая данные рентгенофазового анализа, данная тенденция увеличения размера частиц характерна для Fe₃O₄ и Fe₂O₃ и связана с термодинамикой фазовых переходов [1].

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

1. S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S.I. Ohkoshi, J. American Chemical Society. 131(51) (2009) 18299.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДДИТИВНОСТИ МАСС СПЕКТРОВ СТИМУЛЯТОРОВ В
БИОРАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ**

**STUDY OF THE ADDITIVITY OF MASS SPECTRA OF STIMULANTS IN
BIOFLUIDS BY THE SURFACE IONIZATION METHOD**

Б.Ш. Касимов, Ш.Дж. Ахунوف, Д.Т.Усманов

B.Sh. Kasimov, Sh.Dj. Akhunov, D.T. Usmanov

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33,

100125, Ташкент, Узбекистан, e-mail: usmanov@iplt.uz

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon

Yoli street 33, Tashken, Uzbekistan, e-mail: usmanov@iplt.uz

This work describes the research of additivity of mass spectra of narcotic stimulants such as amphetamine, methamphetamine and cocaine spiked in whole blood by surface ionization method. The comparative study of pure stimulants and spiked samples were carried out. It has been revealed that the associate ions of analyte and matrix were not observed in the mass spectra of spiked samples. The mass spectra consist of the sum of SI mass spectra of the analyte and whole blood ingredients i.e. they are additively accumulated.

Поверхностная ионизация (ПВИ) - образование положительных и отрицательных ионов при термодесорбции частиц с поверхности твердого тела, является термически равновесным [1]. ПВИ является высокоселективным и эффективным способом ионизации азотистых оснований. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования адсорбции многоатомных молекул, их химических превращений на поверхности, десорбции многоатомных частиц, в том числе термодесорбции ионов – ПВИ органических и биоорганических соединений имеет не только важное фундаментальное, но и важное прикладное значение. ПВИ не является универсальным методом из-за ее высокой селективности к потенциалу ионизации веществ, но благодаря ее высокой чувствительности при анализе активных органических соединений имеет ряд преимуществ и позволяет проводить прямой анализ следовых количеств органических соединений в сложных смесях [2]. Тем не менее исследование ПВИ молекул наркотических веществ - стимуляторов и их смесей в биологических жидкостях при отдельной и совместной адсорбции на поверхности твердого тела представляет большой научный интерес фундаментального характера. Они

необходимы не только для выявления закономерности адсорбции и ПВИ молекул сложного состава, но и для разработки научных основ новых высокочувствительных, селективных ПВИ методов обнаружения и анализа следовых количеств стимуляторов в различных объектах. ПВИ является одним из наиболее информативных среди множества методов по определению характеристик взаимодействия многоатомных частиц с твердым телом. Важной особенностью метода ПВИ является информация, получаемая в труднодоступной для других методик областей высоких температур адсорбата. Поэтому применение ПВИ методов анализа для исследования наркотических препаратов - стимуляторов и их смесей в различных объектах позволит получить необходимую информацию как о физико-химических свойствах ионизирующихся частиц и ионизирующей поверхности, так и о характеристиках их взаимодействия с поверхностью твердого тела.

Целью настоящей работы являлось исследование аддитивности масс-спектров стимулянтов таких как амфетамин, метамфетамин и кокаин смешанных в биологических жидкостях при совместной адсорбции.

Эксперименты были проведены с использованием статического магнитного масс-спектрометра МИ-1201В модернизированного для ПВИ исследований. Упрощенная схема ионного источника ПВИ приведена в работе [3]. Диапазон массовых чисел при $V_{\text{уск}}=2.5-5$ кэВ составляет 1-900 а.е.м.; рабочее давление составляло $1-3 \times 10^{-6}$ Па. В качестве термоэмиттера использована окисленная текстурированная вольфрамовая лента $0.05 \times 1.0 \times 12.0$ мм. Температура эмиттера изменялась в диапазоне от 600 К до 1250 К во всех экспериментах. Молекулярный поток исследуемых веществ на поверхности термоэмиттера направлялся с помощью стандартного испарителя – кварцевой ампулы с платиновым нагревателем, внедренной в толщу стенки ампулы. Ампула была смонтирована в ионном источнике вблизи к термоэмиттеру. Температура ампулы регулировалось в диапазоне от 50°C до 150°C. В экспериментах использованы чистые амфетамин, метамфетамин и кокаин и искусственные образцы, которые смешаны с человеческой кровью.

На рис.1а приведен ПВИ масс-спектры чистого кокаина. Видно по рисункам, что масс спектр кокаина при раздельной адсорбции состоит из линии ионов $[M-H]^+$, $[M-R]^+$ и $[M-R-2nH]^+$ и соответствует установленным закономерностям механизма ионизации ПВИ для азотистых органических соединений []. Выяснено, что фрагментные ионы являются основными пиками в масс-спектрах амфетамина, метамфетамина и кокаина. Предположено, что эти линии могут служить индикаторами в сложных смесях.

Исследования ПВИ при раздельной адсорбции молекул стимуляторов и выявленные закономерности, их высокая эффективность ионизации путем ПВИ позволяло перейти к рассмотрению их смесенных в биологических жидкостях. На рис.1б приведен масс

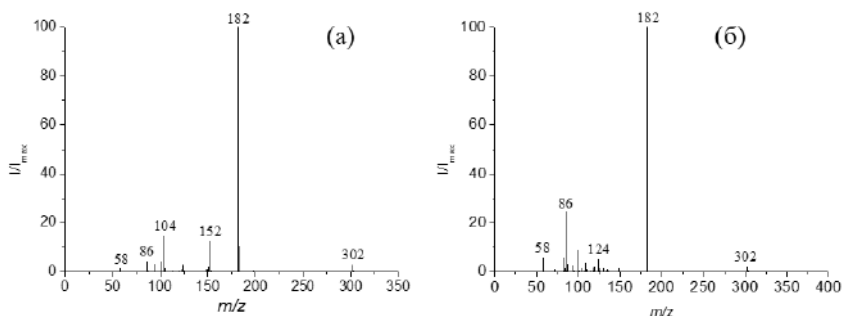


Рис.1. ПВИ масс спектры: а) чистый кокаин б) кокаин смешанный в крови

спектр кокаина, смешанного в крови. По масс спектру видно, что новые ассоциативные линии иона кокаина с ингредиентами крови не наблюдаются. В масс спектрах амфетамина и метамфетамина смешанных в крови также не наблюдались новые линии. Так как, при ПВИ приходится работать при малых степенях покрытия поверхности ($\theta \sim 0,001$), виды гетерогенных реакций и их скорости зависят, в основном, от каталитической активности термоэмиттера и от его температуры. Поэтому гетерогенные реакции ассоциации между молекулами стимуляторов и компонентами крови в таких условиях маловероятны и в масс-спектрах ПВИ таких сложных смесей не появляются линии ионов соответствующих продуктов реакции ассоциации на поверхности эмиттера между компонентами крови и стимуляторов. Это служит доказательством того, что при совместной адсорбции на поверхности термоэмиттера молекулы стимуляторов и ингредиентов крови не взаимодействуют между собой.

Таким образом, исследование масс-спектров чистых образцов амфетамина, метамфетамина и кокаина и их смешанных образцов в крови показывают, что масс-спектры биологических жидкостей смешанных стимуляторов состоит из суммы двух спектров, т. е. их ПВИ масс-спектр аддитивен.

1. U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, Prog. Surf. Sci. 28 (1988) 181.
2. D.T. Usmanov, U. Khasanov, A. Pantsirev J.F. Van Bocxlaer, J Pharm Biomed Anal. 53 (2010)1058.
3. Ш.Дж. Ахунов, Б.Ш. Касимов, Х.Б.Ашуров, Д.Т.Усманов, Масс-спектром. 17 (2020) 185.

Structuration of titanium surfaces using He ions

F. Sanchez ^{1,*}, L. Marot ¹, R. Antunes ¹, R. Steiner ¹, M. Kisiel ¹, E. Meyer ¹, M. Astasov-Frauehoffer ², I. Hauser-Gerspach ², S. Kühl ³, J. Köser ⁴, R. Wagner ⁵, J. Hofstetter ⁵, K. Mukaddam ³

¹ Department of Physics, University of Basel, Klingelbergstrasse 82, 4056 Basel, Switzerland

² Department Research, University Center for Dental Medicine, University of Basel, Mattenstrasse 40, 4058 Basel, Switzerland

³ Department of Oral Surgery, Oral Radiology and Oral Medicine, University Center for Dental Medicine, University of Basel, Mattenstrasse 40, 4058 Basel, Switzerland

⁴ Institute for Chemistry and Bioanalytics, School of Life Sciences, FHNW, Hofackerstrasse 30, 4132 Murttenz, Switzerland

⁵ Institut Straumann AG, Peter Merian-Weg 12, 4052 Basel, Switzerland

Abstract:

Firstly discovered on Cicada wings, the surface patterning with spikes shows interesting antibacterial properties. By reproducing a similar structure on titanium, preliminary work has showed the possibility of developing antibacterial properties [1]. Within the Nano-Argovia grant A15.11, we aim at developing dental implants with such antibacterial properties using helium ions to produce spikes on a titanium surface.

In this work, we used a Kaufmann high flux ion gun source (eH1000) and a target electrode with 15 mm disc diameter samples to study the impact of the source parameters (eg., discharge voltage, emission current) on the ion flux and on the mean ion energy. The former was determined by measuring the ion current using homemade Faraday cups, whereas the latter was quantified with a Retarding Field Analyser (Semion single sensor by Impedans). We also studied the effect of the temperature using a thermocouple attached on the electrode's surface. Throughout the experiments, the He ion flux was constant and equal to $1.03 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, corresponding to a fluence of $2.04 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ (time of experiment: 330 min).

We produced samples with different mean ion energies (70 to 130 eV) and temperatures (300 to 380°C) and we characterized them using scanning electron microscopy (SEM). The results evidence the influence of the ion mean energy and the surface temperature on the peak density and its height variability.

Keywords: surface structuration, titanium, He ions, high flux ion gun, Faraday cups, Retarding field analyser, ion mean energy, ion flux, Scanning electron microscopy

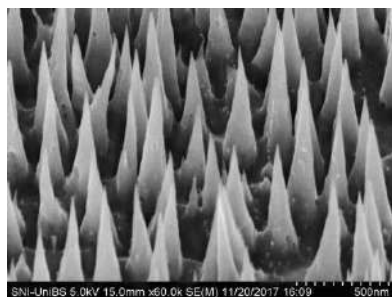


Figure 1: SEM micrograph of titanium surface after exposure to He ions forming spikes of about 600 nm height.

References:

1. K. Mukaddam et al., Antibacterial and Cell-Adhesive Effects of Bio-Inspired Nanostructured Materials, European Cells and Materials. <http://ecmconferences.org/abstracts/2017/Ccollection3/collection3.pdf>.

БИОИНТЕРФЕЙСЫ ДЛЯ КИШЕЧНОЙ МИКРОФЛОРЫ НА ОСНОВЕ ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК BIO INTERFACES FOR INTESTINAL MICROFLORA BASED ON ION-MODIFIED CARBON NANOTUBES

А.В. Степанов^{1,2}, А.П. Попов¹, А.В. Коваленко¹, А. И. Димитриева¹, Д. С. Юманов¹,
А. А. Шемухин², Е. А. Воробьева², А. П. Евсеев²

A.V. Stepanov^{1,2}, A.P. Popov¹, A.V. Kovalenko¹, A. I. Dimitrieva¹, D. S. Yumanov¹,
A. A. Shemukhin², E. A. Vorobieva², A. P. Evseev²

¹*Лаборатория клинико-гематологических исследований, Чувашский государственный
аграрный университет, 428003, ул. К. Маркса, 29, г. Чебоксары, Россия, e-
mail:for.antonstep@gmail.com;*

²*Лаборатория ионно-пучковых нанотехнологий, НИИЯФ Московского
государственного университета им. М. В. Ломоносова (ОФАЯ), 119991, ГСП-1,
Ленинские горы, д.1, строение 5, г. Москва, Россия*

In this work, biological methods are used to study nanomaterials based on vertically oriented carbon nanotubes for biocompatibility with intestinal microflora. As a result of the research, it was shown that the inhibiting ability of the samples depends on the degree of roughness of the samples.

Введение. На сегодняшний момент активно исследуются наноматериалы и возможность их использования в качестве биоинтерфейсов [1] – поверхностей взаимодействующих с биомолекулами, клетками, биологическими тканями и живыми организмами. Последние исследования позволяют использовать наноматериалы в качестве основы для эндопротезов, биосенсоров и биороботов [2].

В качестве биоинтерфейсов активно исследуются углеродные нанотрубки (УНТ) и другие углеродсодержащие материалы. Так нанотрубки используются при создании высокочувствительных биосенсоров [3-6] искусственных мускулов [7], при направленной доставке лекарственных веществ [8], в биопротезах [9]). При использовании УНТ биотехнологии и медицине важно учитывать требования к безопасности получаемых материалов, и как результат, исследования воздействия на живые организмы и ткани [2]. Создание биосенсоров для слизистых кожных покровов, эндотелия – важная задача. Целью данной работы является исследование вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных ионным пучком на биосовместимость с кишечной микрофлорой.

Материалы и методы.

1.1 Приготовление бактериальной суспензии

Для проведения исследований были применены «Колибактерин сухой» и пробиотические препараты, содержащие в своем составе микроорганизмы *Lactobacillus*

и Bifidobacterium. Для получения суспензии содержимое флаконов растворялось в стерильном изотоническом физиологическом растворе, в расчете 5 мл раствора NaCl на 1 дозу, после чего проводилось перемешивание содержимого флакона в течении 5 минут, до полной гомогенизации. Для оценки взаимодействия образцов МУНТ с представителями кишечной микрофлоры, применялись суточные бактериальные культуры, выращенные на жидких питательных средах.

Стерильную питательную среду разливали в одинаковые пробирки. В исследовании использовали конечные разведения бактериальной суспензии 10^{-7} и 10^{-10} от начальной дозы, полученные методом последовательных разведений. Для получения разведения 10×10^{-1} в пробирку №1, содержащую 9 мл стерильного физиологического раствора, переносили 1 мл бактериальной суспензии. Далее в пробирку с физиологическим раствором №2 переносили 1 мл полученной суспензии из пробирки №1, перемешивали и получали разведение 10×10^{-2} , и так далее, до получения разведения бактериальной суспензии 10×10^{-10} .

1.2. Выращивание бактериальной культуры

Выращивание бактериальных культур проводили в пробирках, содержащих 10 мл стерильного мясопептонного бульона (МПБ). Для этого из пробирок с бактериальной суспензией, необходимого разведения (10^{-7} и 10^{-10}), при помощи лабораторного дозиметра, переносили 0,1 мл суспензии в пробирки с питательными средами. Затем в каждую пробирку помещались образцы вертикально ориентированных МУНТ массой 0,015 г. Помимо опытных пробирок, имелись пробирки с контролем среды и контролем культуры. Выращивали бактериальные культуры в термостате при $+37^\circ\text{C}$, в течение 24 часов.

Суточные бактериальные культуры на биологическую совместимость с вертикально ориентированными многостенными углеродными нанотрубками исследовали методами измерения оптической плотности бактериальной суспензии, культуральных исследований и спектрометрии.

1.3 Измерение оптической плотности бактериальных культур

Оптическую плотность суточных бактериальных культур измеряли прибором Densilameter II – Mikrolatest, рабочая длина волны 535 нм, единица измерения McF (оптическая плотность по стандарту МакФарланда).

Оценку оптической плотности проводили после калибровки Денситометра, путем трехкратных измерений суточных культур.

1.4 Метод культуральных исследований

Культуральные исследования проводили согласно действующей Методической рекомендации «1.2. Гигиена, токсикология, санитария. Оценка безопасности наноматериалов и в модельных системах» от 10.12.2009 г. [10].

1.5. Измерение оптических спектров поглощения бактериальной культуры

Спектрометрию проводили при помощи спектрофотометра ShimadzuUV-1800, для обработки результатов использовалось программное обеспечение для обработки спектров UVprobever. 2.42.

Измерения спектров проводились у бактериальных культур, выращенных из разведений 10^{-7} , 10^{-10} , в которые добавлялись образцы МУНТ, а также у контролей среды и контролей культуры.

Исследование проводилось путем пятикратных последовательных измерений каждого образца суточных бактериальных культур в интервале спектров от 300 до 1100 нм, шаг измерения 0.1 нм.

Результаты. В диапазоне измерений (рис. 1) от 300 до 1100 нм были отмечены следующие особенности. Для всех трех типов образцов регистрируется наличие двух пиков на длине волны 460 и 415 нм. Эти пики соответствуют присутствию в исследуемых суспензиях ферментов пируватдегидрогеназы (460 нм) и трианиндезаминазы (415 нм). Оба фермента участвуют в метаболических процессах бактерий. По результатам измерений можно сделать вывод об отсутствии отрицательного влияния образцов № 1 и 3 на рост бактерий. Можно сделать вывод, что образцы вертикально ориентированных углеродных нанотрубок с гидрофобными поверхностными свойствами обладают более благоприятным биологическим взаимодействием с жизнедеятельностью бактерий *E. Coli* штамма М-17. В результате можно говорить о положительной бактериальной биосовместимости образцов №1 и №3 *E. Coli* М-17.

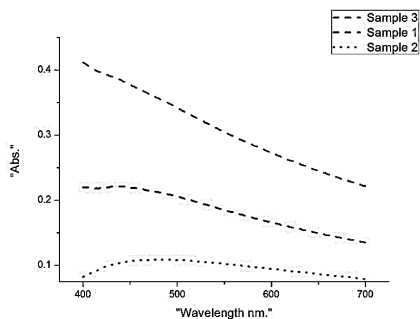


Рис.1 Спектр оптического поглощения бактериальной суспензии, выращенной в присутствии трех образцов.

Закключение. В результате исследования мы пришли к следующим выводам:

1. В зависимости от структурных особенностей поверхности нанотрубок они по-разному воздействуют на бактериальные клетки

2. На основании статьи [11] можно предположить, что бактериостатический эффект обусловлен структурными особенностями, а именно наличием слоя неупорядоченных нанотрубок на поверхности образца, несовершенством, а также средним большим диаметром нанотрубок в сравнение с другими образцами.

1. Biointerfaces, Editors: Dietmar Hutmacher, Wojciech Chrzanowski, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2015
2. Lüdecke C, Jandt K D, Siegmund D, Kujau M J, Zang E, Rettenmayr M, Bossert J and Roth M Reproducible Biofilm Cultivation of Chemostat-Grown Escherichia coli and Investigation of Bacterial Adhesion on Biomaterials Using a Non-Constant-Depth Film Fermenter *PLOS ONE* **9** (2014) e84837
3. Wang L, Chen W, Xu D, Shim B S, Zhu Y, Sun F, Liu L, Peng C, Jin Z, Xu C and Kotov N A Simple, Rapid, Sensitive, and Versatile SWNT–Paper Sensor for Environmental Toxin Detection Competitive with ELISA *Nano Letters* **9** (2009) 4147-52
4. Astapenko V A, Manuilovich E S, Sakhno S V, Khramov E S and Yakovets A V Absorption of Radiation by ITO Semiconductor Nanoparticles in Plasmon Resonance Region *Russian Journal of Physical Chemistry B* **12** (2018) 325-9
5. Astapenko V A, Manuilovich E S, Sakhno S V, Khramov E S and Sakhno E V Optical Plasmon Sensor Based on ITO Nanoparticles. In: *2018 Engineering and Telecommunication (EnT-MIPT)*, (2018) pp 58-60
6. Bugaev A S, Astapenko V A, Manuilovich E S, Sakhno S V, Khramov E S and Yakovets A V Scattering of Electromagnetic Radiation by ITO Nanoparticles with Various Doping Levels *Doklady Physics* **63** (2018) 55-7
7. Foroughi J, Spinks G M, Wallace G G, Oh J, Kozlov M E, Fang S, Mirfakhrai T, Madden J D W, Shin M K, Kim S J and Baughman R H Torsional Carbon Nanotube Artificial Muscles *Science* **334** (2011) 494-7
8. He H, Pham-Huy L A, Dramou P, Xiao D, Zuo P and Pham-Huy C Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine *BioMed Research International* 2013 (2013) 578290
9. McCauley M D, Vitale F, Yan J S, Young C C, Greet B, Orecchioni M, Perike S, Elgalad A, Coco J A, John M, Taylor D A, Sampaio L C, Delogu L G, Razavi M and Pasquali M In Vivo Restoration of Myocardial Conduction With Carbon Nanotube Fibers *Circulation: Arrhythmia and Electrophysiology* **12** (2019) e007256
10. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ "1.2. ГИГИЕНА, ТОКСИКОЛОГИЯ, САНИТАРИЯ Оценка безопасности наноматериалов и в модельных системах " № 1.2.2566-09 (2009)
11. Chen M, Sun Y, Liang J, Zeng G, Li Z, Tang L, Zhu Y, Jiang D and Song B Understanding the influence of carbon nanomaterials on microbial communities *Environment International* **126** (2019) 690-8

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц, Квантовая механика, Москва: Наука, 1977.
2. J.P.Biersack, L.G.Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257.

**ВЛИЯНИЕ ИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В
МУНТ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ**
**INFLUENCE OF ION-INDUCED DEFECT FORMATION IN MWCNT ON
SURFACE WETTABILITY**

A.P. Evseev^{1,2}, E.A. Vorobyeva¹, Yu.V. Balakshin^{1,2},
A.V. Stepanov³, D.K. Minnebaev^{1,2}, A.A. Shemukhin¹
А.П. Евсеев^{1,2}, Е.А. Воробьева¹, Ю.В. Балакшин¹,
А.В. Степанов, Д.К. Миннебаев, А.А. Шемухин¹

¹ Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow,
Russia, e-mail: ap.evseev@physics.msu.ru

² Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Chuvash State Agricultural Academy, Cheboksary, Russia

In this work ion irradiations of tablets of pressed nanotubes of two types with different diameters were conducted by accelerated helium ions. The differences in the rate of radiation-induced defect formation for different types of nanotubes are shown. The formation of cross-links between the layers of nanotubes under ion irradiation was demonstrated by the molecular dynamics simulation. Contact angle changes drastically with an increase in the fluence for both types of nanotubes: at low fluences superhydrophobic surfaces are formed, with an increase in the fluence a significant reduction in contact angle is observed, especially for the nanotubes of smaller diameters.

Углеродные нанотрубки (как одностенные, так и многостенные) активно исследуются и находят большое число технических приложений. Например, используются в качестве электродов для полевой эмиссии электронов, полевых транзисторов, в композиционных материалах. Однако как синтез нанотрубок, так и их последующая модификация сопряжены с дефектообразованием, что сказывается на их свойствах. Изучение влияния дефектов на свойства углеродных нанотрубок важно с точки зрения определения свойств углеродных нанотрубок. Существующие на данный момент представления о ионном модифицировании углеродных нанотрубок не всегда могут предсказать как та или иная доза облучения ионами заданной энергии позволит изменить свойства углеродных нанотрубок. В особенности недостаточно исследований по влиянию ионного облучения на свойства углеродных нанотрубок: изменение

спектра комбинационного рассеяния, адсорбционной способности, смачиваемости, и др. Ионное облучение поверхности нанотрубок происходит в вакууме, где практически исключается загрязнение поверхности нежелательными функциональными группами.

В данной работе проведено исследование дефектообразования в нанотрубках при ионном облучении на смачиваемость поверхности. Образцы многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были изготовлены в виде прессованных таблеток размерами 2,1 см в диаметре и толщиной в 0,35 см и облучены ионами гелия с энергией 80 кэВ при флюенсах от $2,5 \times 10^{15}$ до 4×10^{16} ион/см². Изучение смачиваемости проводилось путем анализа формы капли по макрофотографиям, как показано на рис. 1.

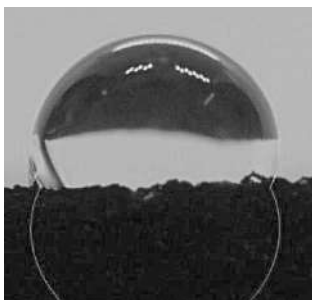


Рис. 1. Макрофотография капли и угол смачивания.

Были исследованы КР-спектры облученных МУНТ. Показано, что при малых флюенсах степень разупорядочивания, характеризуемая отношением интегральных интенсивностей $I(D)/I(G)$, не зависит от диаметра МУНТ (Рис. 2). Это связано с накоплением точечных дефектов в слоях МУНТ. В процессе дефектообразования при ионном облучении материалов обычно наблюдаются три характерные области. В первой области происходит накопление точечных дефектов в исходной структуре, и скорость накопления таких дефектов не так велика. Третий диапазон соответствует аморфному материалу. Во втором диапазоне флюенсов наблюдается рост динамики образования радиационных дефектов. Мы предполагаем, что наблюдаемое изменение наклона при флюенсах выше 10^{16} ион/см² соответствует переходу от первой области ко второй. При высоких флюенсах плотность оборванных связей в слоях МУНТ достаточно высока, чтобы эти связи начали взаимодействовать друг с другом, и слои начали сшиваться вместе. Разница в отношении $I(D)/I(G)$ для образцов «Т» и «ТМ» становится более значительной, это означает, что нанотрубки меньшего диаметра имеют более высокую степень разупорядоченности при одинаковом флюенсе облучения.

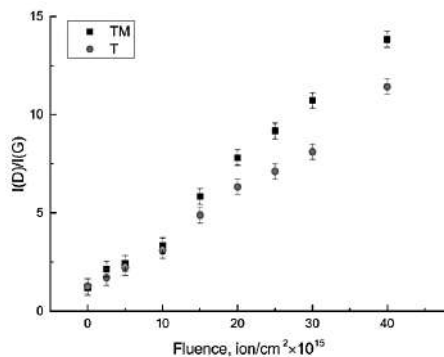


Рис. 2. Зависимость отношения интегральных интенсивностей $I(D)/I(G)$ от флюенса.

Чтобы проверить возможность «сшивки» слоев МУНТ при использованных параметрах облучения, было проведено моделирование дефектообразования при помощи программного пакета LAMMPS. Результаты компьютерного моделирования явно показывают, что после облучения появляются различные типы поперечных связей (рис. 3). Атомы углерода отмечены синим цветом, а атомы углерода с изменением энергии связи из-за образования дефектов, ближайšie к дефектным областям, отмечены красным. Бездефектные МУНТ содержат sp^2 -гибридизованные атомы углерода: энергия связи на один атом составляет ~ 6 эВ. После ионного облучения образуются дефекты: вакансии (7,8 эВ), междоузлия (1,2 эВ), межслоевые сшивки (5,5 эВ).



Рис. 3. Моделирование дефектообразования в МУНТ при помощи LAMMPS.

В результате проведения экспериментов по смачиваемости с дистиллированной водой было показано, что угол смачивания меняется от гидрофобного к гидрофильному в зависимости от флюенса облучения: при низких флюенсах образуются супергидрофобные поверхности, с увеличением флюенса наблюдается значительное уменьшение угла смачивания, особенно для нанотрубок меньшего диаметра (Рис. 4).

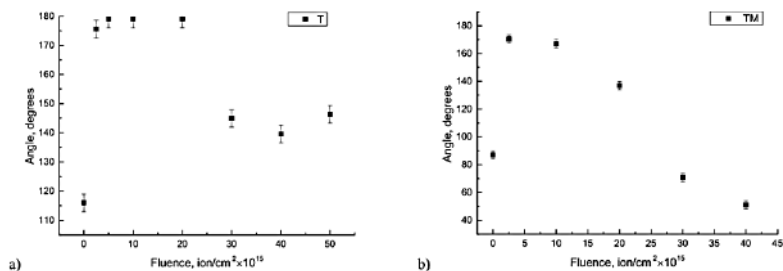


Рис. 4. Зависимость угла смачиваемости МУНТ водой от флюенса облучения: а) Таунит, б) Таунит-М.

Чем больше диаметр нанотрубок, тем более высокий флюенс требуется для уменьшения угла смачиваемости после достижения супергидрофобности, что согласуется с разницей в скорости образования дефектов, наблюдаемой с помощью КР. На рис.5 показано графическое представление схемы эксперимента и основного результата исследования смачивания поверхности.

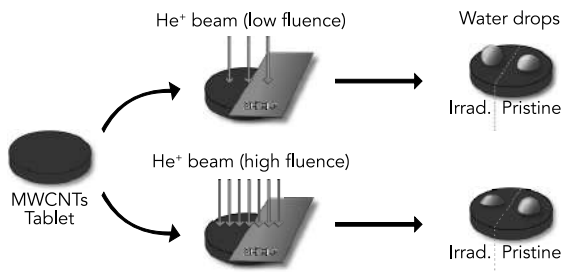


Рис. 5. Графическое представление схемы эксперимента и основного результата исследования смачивания поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10118).

LOCALIZATION OF IONIZING RADIATION USING NANOPOROUS ALUMINA MATRICES

A.A. Shemukhin^{1,3}, E.N. Muratova², Yu.V. Balakshin^{1,3},
A.P. Evseev^{1,3}, D.K. Minnebaev^{1,3}, V.A. Moshnikov²

¹ *Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, e-mail: shemukhin@gmail.com;*

² *Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint Petersburg, Russia,*

³ *Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

The topic of positive ions passing through a dielectric channel began to be intensively studied in the 1990s since the discovery of guiding effect. One of the main expected applications of micro beams was the irradiation of living cells, this stimulated an increase in the number of works to implement the external beam. PET capillaries and porous membranes are most often considered as a focusing device. Porous membranes are also used as the basis for doping patterns when creating emitting matrices by ion implantation methods. Both types of focusing devices (capillaries, porous membranes) are interesting from the standpoint of their transmissive properties, a crucial objective being the dependence of the ion transmission coefficient on the incidence angle of the beam.

The focusing coefficient is defined as the ratio of the densities of the input and output currents. It depends on the type and energy of the ions and the shape of the capillary. This coefficient varies in a wide range from 10 for Ar⁸⁺ with an energy of 8 keV to 1000 for He⁺ with an energy of 2 MeV. The low divergence of the beam at the exit from the membrane makes nanoporous alumina a promising material for use as masks for nanolithography.

Matrices of dielectric channels based on porous anodic alumina (PAA) were formed by electrochemical anodizing. Aluminum foil was used as a substrate. The geometric dimensions of voids are determined by the technological conditions of production in a wide range. Pore diameters can vary from units of nanometers to units of micrometers. The structure of the obtained membranes was examined using a scanning electron microscope (SEM). Examples of the surface structure of membranes obtained in various electrolytes are shown in Fig. 1.

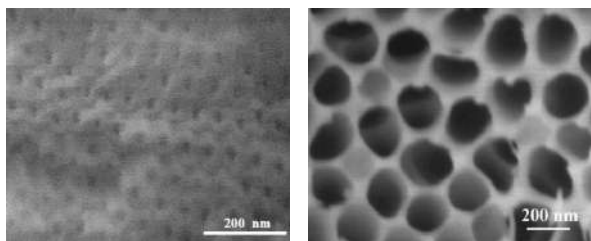


Figure 1. SEM images of the surface of membranes PAA obtained in electrolytes based on H_2SO_4 (left) and H_3PO_4 (right).

To study the transmission of accelerated He^+ ions through dielectric matrices, two series of membranes with pores of significantly different diameter sizes were obtained. When using the electrolyte based on H_2SO_4 , membranes with a thickness of about $10\ \mu m$ are formed, with an average pore diameter of $20\ nm$, a barrier layer thickness of $\approx 200\ nm$, and their pore concentration is $350\ pieces/\mu m^2$. In turn, the geometrical parameters of the membranes obtained in an electrolyte based on H_3PO_4 are as follows: an average pore diameter of $80\ nm$, a porous layer thickness of $10\ \mu m$, a barrier layer thickness of $\approx 200\ nm$, a pore concentration of $50\ pieces / \mu m^2$. In all the resulting membranes there is a barrier layer - the bottom of the pore - a layer of dense alumina separating the porous layer from the substrate (Fig. 2).

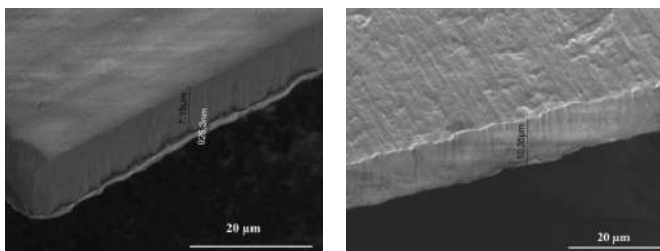


Figure 2. Cross section of PAA membranes before (left) and after (right) removal of the barrier layer

The presence of a barrier layer greatly affects the transmittance in experiments on the interaction of membranes with ion beams. In this case, the transmittance is the ratio of the intensity of the transmitted beam of helium ions to the incident beam. The difference in transmittance with and without a barrier layer can differ tenfold. Taking this important point into account, the removal of the barrier layer was carried out by chemical etching of the back side of the membrane in concentrated hydrochloric acid (HCl) for 10 minutes.

The accelerator based on Van de Graaff system is capable of accelerating particles (protons and He^+ ions) to an energy of 2.5 MeV was used in this study. A collimated beam of 1.2 MeV He^+ ions enters the membrane: one part of the beam passes through the capillaries and the current is recorded using a Faraday cup, while the other part is scattered and recorded using a semiconductor detector. In all experiments, the detected scattering angle was 120° . The diameter of the beam on the membrane was about 1 mm. The results of the ion beam transmission through membranes obtained in an electrolyte based on H_3PO_4 are demonstrated at Fig. 3 left. A small part of the ion beam passes through a porous matrix. Transmittance of 0.15 was registered by means of current measurement device, a significant current drop was observed when the membrane deviates from the normal by 1.5 degrees.

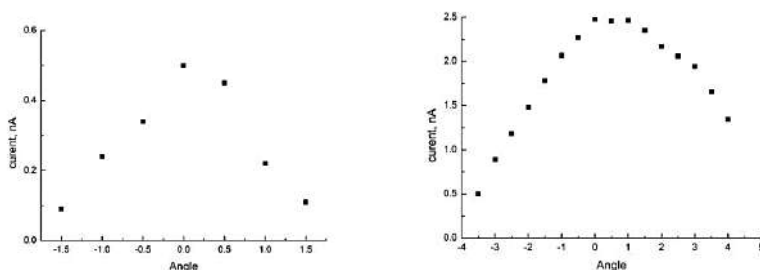


Figure 3. Dependence of the He^+ ions number passing through membranes on the angle of inclination. Membranes obtained in electrolytes based on H_3PO_4 (left) and H_2SO_4 (right)

At the same time, the results of accelerated beams transition through membranes prepared in an electrolyte based on H_2SO_4 (Fig. 3 right) showed that the intensity of transmitted beam practically does not change within 2.5 degrees. The reducing of the signal in two times corresponds to the rotation of the target by 3 degrees. Measured transmittance was in range 0.50-0.625, depending on the sample thickness.

We have studied porous anodic aluminium oxide membranes with a system of ordered nanoscale (pore diameter of 20 nm and more) capillaries with an aspect ratio of up to 500. It was shown that the transmittance of high-energy ion beams for membranes made on the basis of H_2SO_4 is significantly greater than based on H_3PO_4 . Nanoporous alumina-based membranes were used successfully to provide the transporting of a flux of high-energy helium ions.

