

**Гладких Т.¹, Козловский А.Л.^{1,2}, Кенжина И.^{1,2},
Канюков Е.³, Здоровец М.В.^{1,2}**

¹Астанинский филиал Института ядерной физики, Казахстан, г. Астана

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, г. Астана

³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Беларусь, г. Минск

e-mail: artem88sddt@mail.ru

ОПТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК ALN, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ C²⁺

Проведено исследование влияния облучения ионами C²⁺ на изменение оптических и структурных свойств керамик на основе AlN. Выбор иона C²⁺ обусловлен возможностью моделирования образования дефектов в приповерхностных слоях, а также образованием карбидных фаз в структуре при облучении. Согласно данным XRD в структуре облученных образцов наблюдается образование примесной фазы, характерной для Rhombohedral Al₄C₃, наличие которой обусловлено имплантацией ионов углерода в приповерхностные слои не более 150 нм. Снижение интенсивности TSL спектра для облученных образцов обусловлено возникновением дефектов, а также увеличением концентрации примесных атомов, которые приводят к замещению атомов Al и N в структуре. При дозе облучения 10¹⁵ ион/см² наблюдается резкое увеличение спектра поглощения и величины оптического поглощения.

Ключевые слова: керамические материалы, радиационные дефекты, хиллоки, кристаллическая структура, тяжелые ионы.

Gladkikh T.¹, Kozlovskiy A.^{1,2}, Kenzhina I.^{1,2}, Kanuikov E.³, Zdorovets M.^{1,2}

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana

²The Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, Kazakhstan, Astana

³SSPA "Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Belarus, Minsk

e-mail: artem88sddt@mail.ru

Optical and structural properties of AlN ceramics irradiated with C²⁺ ions

Resistance to high doses of radiation is one of the important factors of applicability of functional ceramic materials in future thermonuclear reactors. Also, nitride materials (BN, AlN, Si₃N₄) are considered as the most suitable candidates for the development of optical and diagnostic windows, insulation materials, reactor walls. The effect of irradiation with C²⁺ ions on changes in optical and structural properties of AlN-based ceramics has been studied. The choice of C²⁺ ions is due to the possibility of modeling defects formation in the surface layers, as well as the formation of carbide phases in the structure during irradiation. According to XRD data, the formation of an impurity phase characteristic of the Rhombohedral Al₄C₃ is observed in the structure of irradiated samples, the presence of which is due to the implantation of carbon ions into the surface layers of not more than 150 nm. The decrease in the intensity of the TSL spectrum for irradiated samples is due to the appearance of defects, as well as an increase in the concentration of impurity atoms. That leads to the substitution of Al and N atoms in the structure. At the irradiation dose of 10¹⁵ ion/cm², there is a sharp increase in the absorption spectrum and the magnitude of the optical absorption.

Key words: ceramic materials, heavy ions, hillocks, crystal surface, radiation defects.

Гладких Т.¹, Козловский А.А.^{1,2}, Кенжина И.^{1,2},
Канюков Е.³, Здоровец М.В.^{1,2}

¹А.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қазақстан, Астана қ.

²Ядролық физика Институтының филиалы, Қазақстан, Астана қ.

³Белоруссияның ҰҒА материалтану бойынша Ғылыми-Практикалық Орталығы, Беларусь, Минск қ.
e-mail: artem88sddt@mail.ru

C²⁺ иондарымен сәулеленген AlN керамикаларының құрылымдық және оптикалық қасиеттері

AlN-негізделген керамиканың оптикалық және құрылымдық қасиеттеріндегі өзгерістерге C²⁺ иондарымен сәулеленудің әсеріне зерттеу жүргізілді. C²⁺ ионын таңдау бетон қабаттарындағы ақаулардың қалыптасуын, сондай-ақ сәуле кезінде құрылымда карбидтік фазалардың пайда болуын модельдеу мүмкіндігімен байланысты. XRD деректеріне сәйкес, Rhombohedral Al₄C₃ қоспасының фазалық сипаттамасын қалыптастыру сәулелендірілген үлгілердің құрылымында байқалады, олардың болуы көміртек иондарының беттік қабаттарға 150 нм-нен артық емес имплантациясына байланысты. Сәулеленген үлгілер үшін TSL спектрінің қарқындылығының төмендеуі ақаулардың пайда болуымен, сондай-ақ құрамында Al және N атомдарының алмастырылуына әкелетін қоспалардың атомдарының концентрациясының артуымен байланысты. 10¹⁵ ион/см² сәулелену дозасы көмегімен абсорбция спектрі мен оптикалық сіңіру шамасының күрт ұлғаюы байқалады.

Түйін сөздер: керамикалық материалдар, радиациялық ақаулар, хиллоктар, кристалды құрылым, ауыр иондар.

Введение

Общеизвестно, что накопление радиационно-индуцированных дефектов кристаллической структуры оказывает сильное влияние на функциональность различных функциональных и особенно оптических компонентов [1-3]. В случае облучения потоками нейтронов в структуре наблюдается образование вакансионных дефектов и пар Френкеля, которые являются основной причиной радиационного повреждения материалов. Однако из-за малой доступности исследовательских реакторов и высокой остаточной радиоактивности, для моделирования эффектов облучения нейтронами и отслеживания динамики изменения структурных свойств и рабочих характеристик можно использовать ускорители тяжелых ионов [4-7]. При этом облучение тяжелыми ионами инициирует изменение химических и физических свойства материала за счет образования каскадных дефектов и последующей быстрой диссипации энергии в приповерхностных областях материала [8-10]. В то же время в структуре могут возникнуть дополнительные искажения и напряжения, которые влияют на механические свойства, а облучение высокими флюенсами (выше 10¹⁴ ион/см²) может привести к частичной или полной аморфизации кристаллической структуры. При облучении низкоэнергетичными ионами (до 0.1 МэВ) доминирующими являются ядерные потери, в результате чего в структуре наблюдаются как баллистические эффекты, так и эффекты пере-

мешивания за счет формирования термических пиков. При этом данные эффекты наблюдаются в малом приповерхностном слое толщиной не более 100-500 нм [11,12]. В свою очередь точная информация о процессах взаимодействия налетающих ионов со структурой материала, а также последующих за этим фазовых превращениях необходима как для фундаментальных исследований, так и прогнозирования радиационной стойкости конструкционных материалов подверженных радиации [13-15].

В работе представлены результаты изучения влияния облучения ионами C²⁺ с энергией 40 кэВ на структурные и оптические свойства керамик AlN, интерес к которым обусловлен применению AlN в качестве материала для ядерной энергетики обусловлен высокой коррозионной стойкостью и радиационной устойчивостью к продуктам деления, а также малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов.

Экспериментальная часть

Облучение образцов AlN (CRYSTAL GmbH, Germany) проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60» Астанинского филиала Института Ядерной Физики ионами C²⁺ с энергией 40 кэВ с флюенсом от 10¹⁴ до 10¹⁵ ион/см² при температуре облучения 300 К. Согласно расчетам максимальной длины пробега и энергетических потерь налетающих ионов выполненным с помощью программного кода SRIM Pro 2013, максимальная длина пробега ионов C²⁺ с энергией

20 кэВ/заряд составляет 136 ± 10 нм, радиальное отклонение – 35 ± 5 нм, количество вакансий создаваемых одним ионом составило 268 ± 20 вакансий/ион. Энергетические потери ионов на электронах $dE/dx_{\text{elec}} = 0.32$ кэВ/нм, энергетические потери на ядрах $dE/dx_{\text{nuclear}} = 0.12$ кэВ/нм, энергия первично-выбитого атома составляет 25 эВ, в то время как энергия связи атомов в кристаллической решетке составляет 3.36 эВ.

Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения CuK α . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC. EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2. Условия съемки рентгеновских дифрактограмм: Напряжение – 10 кВ, Ток – 5 мА, $2\theta = 30\text{--}55^\circ$, в качестве поглотителя использовался никелевый коллер. При данных условиях съемки глубина проникновения рентгеновских лучей в материал составляет не более 300 нм.

Измерения термически индуцированной люминесценции (TSL) проводились при возбуждении образцов при комнатной температуре в течение десяти минут ультрафиолетовой лампой дейтерия (50 Вт). После возбуждения снятие TSL спектров проводилось при линейном нагреве образцов в диапазоне 300 – 673 К с помощью оптического многоканального анализатора в диапазоне 300–800 нм.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены фрагмент рентгеновских дифрактограмм образцов до и после облучения с наиболее выраженными изменениями дифракционной картины.

Исследуемые исходные образцы представляют собой поликристаллические структуры с гексагонального типа решеткой пространственной сингонии R $\bar{3}m$ (186). В структуре исходного образца обнаружено наличие примесной фазы Al₂O₃ – триклинной кристаллической структуры пространственной сингонии P1(1), в процентном содержании не более 4.5%, присутствие которой обусловлено технологическими процессами получения.

Для облученных образцов наблюдается формирование фазы Al₄C₃ ромбовидной кристаллической структуры пространственной сингонии R-3m(166), наличие которой обусловлено процессами имплантации ионов C²⁺ в приповерхностные слои и замещением ионов азота ионами

углерода в кристаллической решетке. Увеличение дозы облучения до 10^{15} ион/см² приводит к резкому снижению интенсивностей и уширению дифракционных линий характерных для AlN, а также сильной асимметрии дифракционных линий и смещению максимумов в область малых углов, что свидетельствует об образовании в структуре дополнительных напряжений и деформаций в результате облучения. В ходе исследования было установлено, что увеличение дозы облучения до 10^{15} ион/см² приводит к увеличению вклада примесных фаз и снижению концентрации основной фазы AlN. При энергиях налетающих ионов меньше 0.3–0.5 МэВ при взаимодействии ионов с кристаллической решеткой доминирует перенос энергии на атомные ядра (ядерные потери), приводящие к смещению атомов в результате упругих столкновений, а также баллистических каскадах. При этом в случае если энергии налетающих ионов хватает для создания первично выбитого атома, в решетке появляется вакансия, которую может занять налетающий ион. Увеличение концентрации примесных фаз в структуре приводит к дополнительным искажениям межплоскостных расстояний и деформации кристаллической решетки, которые могут оказывать существенное влияние на оптические свойства керамик. В таблице 1 представлены результаты изменения кристаллографических характеристик (параметры кристаллической решетки, средний размер кристаллитов, плотности) в результате облучения.

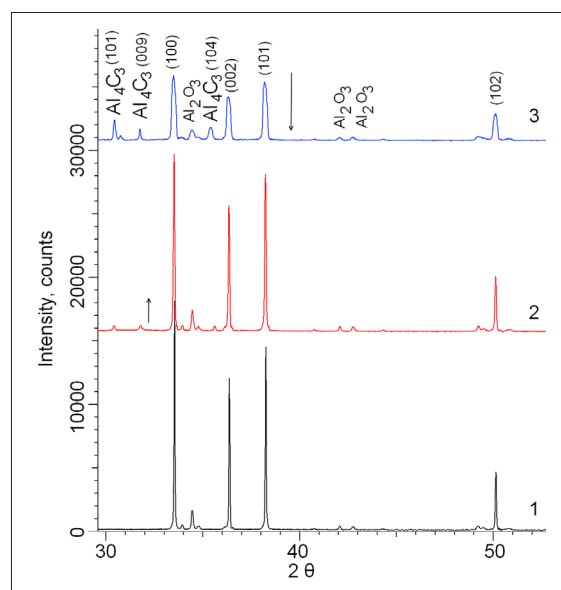


Рисунок 1 – Фрагмент рентгеновской дифрактограммы исследуемых образцов до и после облучения:
1) исходный; 2) 10^{14} ион/см²; 3) 10^{15} ион/см²

Таблица 1 – Данные кристаллографических характеристик

№	Исходный	10^{14} ион/см ²	10^{15} ион/см ²
Параметр кристаллической решетки с/а	1.6008±0.0005	1.6027±0.0003	1.6043±0.0004
Размер кристаллитов, нм	103.21±5.31	92.23±3.45	78.37±4.64
Плотность, г/см ²	3.261	3.251	3.237
Плотность дислокаций, м ² ·10 ¹⁵	0.078	0.124	0.332

Как видно из представленных данных увеличение флюенса облучения и внедрение ионов углерода в междоузлие приводит к искажению кристаллической решетки и увеличению параметра с/а, который характеризует деформацию решетки под действием внешних факторов. Увеличение деформации кристаллической решетки приводит к изменению ее размеров и следовательно изменению плотности материала. Снижение плотности керамик под действием облучения обусловлено образованием в структуре областей разупорядоченности вызванные миграцией дефектов и увеличением концентрации примесных фаз. При этом в результате облучения наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, которое обусловлено процессами дробления и увеличение плотности дислокаций в структуре и следовательно снижению подвижности зерен, что приводит к существенному изменению оптических и проводящих характеристик керамик. Изменение плот-

ности поликристаллической структуры приводит к интенсификации процессов накопления дислокаций, а дробление кристаллитов приводит к уменьшению диффузионных расстояний между границами зерен и следовательно увеличению скорости формирования и миграции дислокаций в структуре. Резкое возрастание плотности дислокаций при дозе облучения 10^{15} ион/см² свидетельствует о дислокационно-деформационной неустойчивости и последующей эволюции дислокаций в структуре.

Для оценки влияния флюенса облучения на оптические свойства керамик были применены методы термически индуцированной люминесценции (TSL) и оптической абсорбции. На рисунке 2 представлена динамика эволюции спектров излучения TSL основного пика при 400 К в зависимости от условий облучения. Положение спектральных линий определялось при помощи гауссовского разложения.

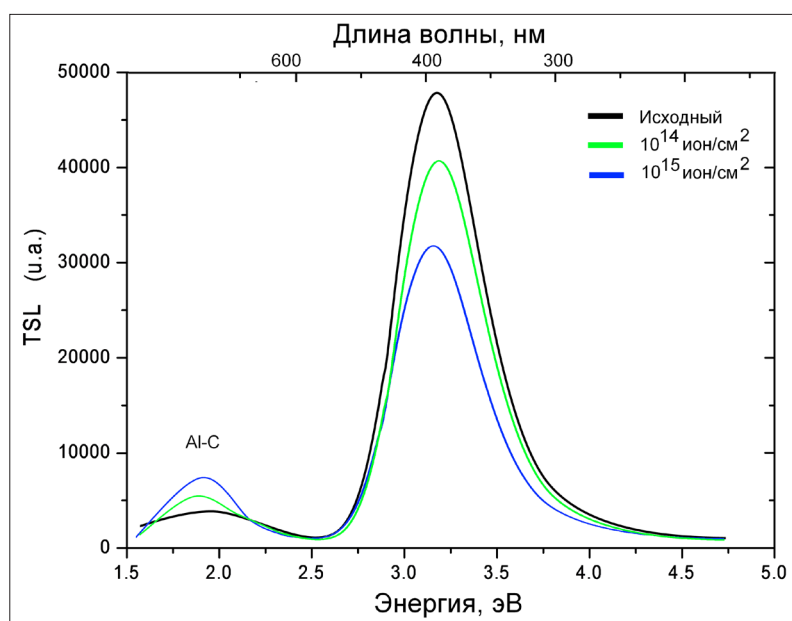


Рисунок 2 – Спектральное распределение основного пика TSL (400 К) в зависимости от флюенса облучения

Спектральная линия при 3.2 эВ наблюдаемая на спектре относится к основным центрам рекомбинации в AlN. Наличие малых максимумов при 1.8 – 2.0 эВ обусловлено увеличением концентрации примесей в структуре в результате внедрения ионов углерода. Снижение интенсивности для облученных образцов обусловлено возникновением дефектов, а также увеличением

примесных атомов, которые приводят к замещению атомов Al и N в структуре. Возникновение дополнительных дефектов в структуре приводит к поглощению TSL центров и снижению интенсивности спектров.

На рисунке 3 представлены спектры оптического поглощения керамик до и после облучения.

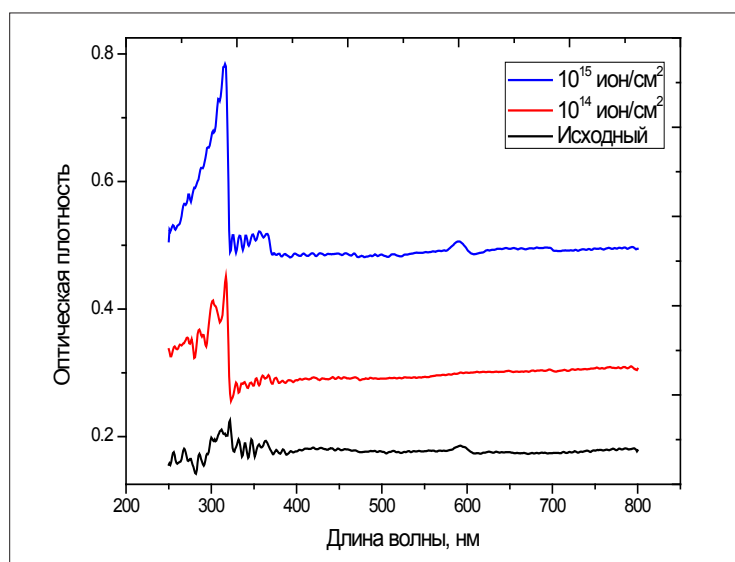


Рисунок 3 – Спектры оптического поглощения образцов до и после облучения

Как видно из представленных данных в результате облучения в спектре поглощения не наблюдается появление новых пиков поглощения. При этом увеличение флюенса облучения приводит к увеличению пика спектра поглощения в области 270-320 нм, что обусловлено увеличением концентрации поглощающих дефектов в структуре приповерхностного слоя, связанных с внедрением ионов углерода в междоузлия решетки. При дозе облучения 10^{15} ион/см², когда концентрация дефектов связанных с образованием примесной карбидной фазы Al₄C₃, наблюдается резкое увеличение спектра поглощения и величины оптического поглощения. При этом увеличение величины поглощения при больших флюенсах свидетельствует об увеличении дефектов в структуре в результате перекрытия ионов и образование каскадов дефектов и примесных включений.

Заключение

На основе полученных данных установлены зависимости изменения кристаллографических характеристик, оптических и проводящих свойств от дозы облучения ионами C²⁺ с энергией 40 кэВ. Установлено, что в результате облучения в приповерхностном слое наблюдается формирование примесной фазы Al₄C₃, приводящей к изменению плотности керамик и среднего размера кристаллитов, что свидетельствует об имплантации ионов C²⁺ и формировании фазы внедрения в структуре. Определено, что увеличение концентрации примесных фаз в структуре приводит к дополнительным искажениям межплоскостных расстояний и деформации кристаллической решетки, которые оказывают существенное влияние на оптические свойства керамик. При дозе облучения 10^{15} ион/см², на-

блюдается резкое увеличение спектра поглощения и величины оптического поглощения, что свидетельствует об увеличении концентрации дефектов в структуре. Полученные результаты хорошо согласуются с проделанными ранее ра-

ботами по исследованию радиационных дефектов в керамиках на основе AlN, а также могут внести вклад в понимание процессов дефектообразования при облучении низкоэнергетичными тяжелыми ионами.

Литература

- 1 Milosavljević M. et al. A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures //Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 133. – №. 2-3. – P. 884-892.
- 2 Nappé J. C. et al. Effect of swift heavy ion irradiations in polycrystalline aluminum nitride //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – Vol. 269. – №. 2. – P. 100-104.
- 3 Kozlovskiy A. et al. Effect of swift heavy ions irradiation on AlN ceramics properties //Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – №. 16. – P. 19787-19793.
- 4 Gerlich D., Dole S. L., Slack G. A. Elastic properties of aluminum nitride //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1986. – Vol. 47. – №. 5. – P. 437-441.
- 5 Mote V. D., Purushotham Y., Dole B. N. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles //Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2012. – Vol. 6. – №. 1. – P. 6.
- 6 Li J. et al. Evolution of amorphization and nanohardness in SiC under Xe ion irradiation //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 454. – №. 1-3. – P. 173-177.
- 7 Skuratov V. A. et al. On the threshold of damage formation in aluminum oxide via electronic excitations //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – Vol. 326. – P. 223-227.
- 8 Schwartz K. et al. Effect of electronic energy loss and irradiation temperature on color-center creation in LiF and NaCl crystals irradiated with swift heavy ions //Physical Review B. – 2008. – Vol. 78. – №. 2. – P. 024120.
- 9 Ushenko Y. A. et al. Optical constants and polarimetric properties of AlN thin films //Thirteenth International Conference on Correlation Optics. – International Society for Optics and Photonics, 2018. – Vol. 10612. – P. 106121A.
- 10 Yazdi G. R., Syväjärvi M., Yakimova R. Growth and morphology of AlN crystals //Physica Scripta. – 2006. – Vol. 2006. – №. T126. – P. 127.
- 11 Dienst W. Reduction of the mechanical strength of Al₂O₃, AlN and SiC under neutron irradiation //Journal of nuclear materials. – 1992. – Vol. 191. – P. 555-559.
- 12 Zinkle S. J., Skuratov V. A., Hoelzer D. T. On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2002. – Vol. 191. – №. 1-4. – P. 758-766.
- 13 Sayyad A. S., Ghugal Y. M. Modeling and analysis of functionally graded sandwich beams: A review //Mechanics of Advanced Materials and Structures. – 2018. – P. 1-20.
- 14 He Y. et al. An analysis of deformation mechanism in the Si₃N₄-AgCuTi+ SiCp-Si₃N₄ joints by digital image correlation //Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – Vol. 33. – №. 1. – P. 157-164.
- 15 Milosavljević M. et al. Ion irradiation stability of multilayered AlN/TiN nanocomposites //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – Vol. 43. – №. 6. – P. 065302.

References

- 1 M. Milosavljević, Materials Chemistry and Physics. 133(2-3), 884-892 (2012).
- 2 J.C. Nappé, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 269(2), 100-104 (2011).
- 3 A.L. Kozlovskiy, Ceramics International. 44(16), 19787-19793 (2018).
- 4 D. Gerlich, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 47(5), 437-441 (1986).
- 5 V.D. Mote, Journal of Theoretical and Applied Physics. 6(1), 6 (2012).
- 6 J. Li, Journal of Nuclear Materials. 454(1-3),173-177 (2014).
- 7 V.A. Skuratov, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.326, 223-227 (2014).
- 8 K. Schwartz, Physical Review B. 78(2), 024120 (2008).
- 9 Y.A. Ushenko, International Society for Optics and Photonics.10612, 106121A (2018).
- 10 G.R. Yazdi, Physica Scripta. 2006(T126), 127 (2006).
- 11 W. Dienst, Journal of nuclear materials. 191, 555-559 (1992).
- 12 S.J. Zinkle, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 191(1-4), 758-766 (2002).
- 13 A.S. Sayyad, Mechanics of Advanced Materials and Structures. 1-20, (2018).
- 14 Y. He, Journal of the European Ceramic Society. 33(1), 157-164 (2013).
- 15 M. Milosavljević, Journal of Physics D: Applied Physics. 43(6), 065302 (2010).