

А.Т. Акилбеков¹, А. Жумажанова^{1,2}, А.К. Даулетбекова¹, Г.М. Аралбаева¹ 

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Астанинский филиал института ядерной физики, Астана, Казахстан

E-mail: agm_555@mail.ru

СТРУКТУРНЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ВЛИЯЮЩИЕ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ Si₃N₄

Аннотация. В работе представлены исследования влияния радиационных повреждений, на радиационную стойкость поликристаллической керамики нитрида кремния, облученного ионами ксенона с энергиями 167 и 220 МэВ. Показано создание латентных треков и формирование остаточных механических напряжений в облученном слое. Облученные образцы изучались методами рамановской спектроскопии на лазерном конфокальном сканирующем микроскопе Solver Spectum, NT-MDT, а также проводился микроструктурный анализ на микроскопах JEOL JEM 2100 LaB₆ Центра высокоразрешающей электронной микроскопии университета им. Н. Манделы, Порт-Элизабет, ЮАР. Расчеты потери энергии на ионизацию и упругое рассеяние, а также проективных пробегов ионов проводился с использованием программного пакета SRIM-2013. Удельные потери энергии на ионизацию в приповерхностном слое мишени (Si₃N₄) составили S_e = 20,8 кэВ/нм (облученных ионами ¹³²Xe 167 МэВ флюенс 1×10¹²÷1,2×10¹⁵ см⁻²), S_e = 21,9 кэВ/нм (облученных ионами ¹³²Xe 220 МэВ флюенс 5×10¹¹÷2×10¹⁴ см⁻²).

Ключевые слова. Керамика Si₃N₄, радиационная стойкость, удельные ионизационные потери, быстрые тяжелые ионы с энергиями осколков деления, аморфизация, латентные треки.

Введение.

В настоящее время в результате интенсивных исследований найдены диэлектрические материалы - керамики на основе нитридов, которые демонстрируют повышенную радиационную стойкость к высокоэнергетическому облучению тяжелыми ионами, моделирующему воздействию продуктов деления ядерного топлива. Как известно, структурная чувствительность твердых тел к этому виду излучения определяется, прежде всего, возможностью образования латентных треков, протяженных дефектов в наноразмерной области, окружающей траекторию иона. Повреждения структуры, индуцированные в твердых телах тяжелыми ионами высоких энергий (E ≥ 1 МэВ/нуклон), являются малоизученными по сравнению с воздействием других видов ядерных излучений. Основная причина заключается в сложности процессов дефектообразования в условиях высоких уровней удельных ионизационных потерь энергии. Помимо радиационных повреждений, формируемых в упругих столкновениях, в большом количестве материалов, начиная с некоторого порогового значения электронных потерь энергии, могут создаваться так называемые латентные треки – протяженные разупорядоченные области вокруг ионных траекторий, а также наноразмерные дефекты на поверхности.

Латентные треки не были обнаружены в ZrN, AlN, SiC даже при чрезвычайно высоких уровнях удельных ионизационных потерь энергии, выше 30 кэВ/нм, характерных для самых тяжелых одноатомных частиц, таких как уран, висмут или свинец, пучки которых можно получить на ускорителях тяжелых ионов [1, 2]. В то же время ионизация может влиять на эволюцию дефектной структуры в диэлектриках, даже не являясь

независимым источником радиационного повреждения, что особенно очевидно для кристаллов с ионными и смешанными ионно-ковалентными связями.

Si_3N_4 – это сложная керамика, представляющая интерес для радиационного материаловедения, поскольку является единственной нитридной керамикой, в которой были обнаружены латентные треки.

Как известно, существует два основных канала дефектообразования при облучении материалов: по каналу упругого (нейтроны и ионы низких энергий) и неупругого (ионы высоких энергий) рассеяния (взаимодействия налетающих частиц и атомов мишени). К настоящему времени уже большее количество исследований было посвящено отклику керамических материалов, в частности нитридных, при воздействии нейтронами и низкоэнергетическими ионами, их результаты позволяют создать достаточно полноценное и всестороннее понимание механизмов дефектообразования по данному каналу и, как следствие, радиационно стимулированные изменения свойств материалов. Влияние же структурных нарушений, образованных по второму каналу, все еще остается малоизученным, что дает дополнительную мотивацию для данной работы.

Так же необходимо отметить, что большая часть имеющихся работ посвящена исследованию протяженных треков и определению порогового уровня ионизационных потерь для их образования, что не дает необходимой информации о начале процесса разрушения кристаллической решетки, и, следовательно не позволяет оценить нижнюю границу радиационной стойкости материала.

Облучение тяжелыми ионами с энергиями 1-3 МэВ/нуклон характеризуется ярко выраженным неоднородными профилями электронных и ядерных потерь энергии. Электронные и ядерные потери ионов изменяются в материале в широком интервале значений. Возникает неоднородное распределение дефектов, и вследствие этого неоднородное распределение механических напряжений. При данных уровнях энергии ионов во многих диэлектриках возникают треки [1,2], но Si_3N_4 является единственной нитридной керамикой, в которой были обнаружены латентные треки быстрых тяжелых ионов [3-6]. Они представляют собой протяженные структурные дефекты, формируемые за счет ионизации высокой плотности, невозпроизводимые при других видах радиационного воздействия. Одним из следствий образования латентных треков являются локальные механические напряжения в области ионной траектории [7]. Поэтому параметры поля напряжений – уровень и пространственное распределение будут определяться плотностью таких областей и их интерференцией при перекрытии, особенно многократном, что происходит уже при флюенсах $\sim 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. В настоящее время подобные процессы остаются малоисследованными.

Целью данной работы является исследование методами рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения структурного состояния облученного высокоэнергетическими ионами ксенона.

Материалы и методы.

Объектами исследования данной работы были поликристаллические керамики нитрида кремния $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, производства MTI Corporation ($\rho \sim 3.26 \text{ г/см}^3$). Размеры зёрен варьировались от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон. По данным энергодисперсионного анализа в составе Si_3N_4 была зарегистрирована примесь алюминия в количестве ~ 3 ат. %, при этом в некоторых зернах концентрация алюминия находилась на не детектируемом уровне.

Основные параметры экспериментов по облучению Si_3N_4 представлены в таблице 1 (S_e – удельные потери энергии на ионизацию в приповерхностном слое мишени). Образцы облучались ионами ^{132}Xe с энергией 167, 220 МэВ при комнатной температуре. Расчет потерь энергии на ионизацию и упругое рассеяние, а также проективных пробегов ионов

проводился с использованием программного пакета SRIM-2013 [8]. Плотность потока ионов ($\sim 10^8 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$) в процессе облучения на всех ускорителях выбиралась таким образом, чтобы исключить возможные температурные эффекты.

Таблица 1 - Основные параметры эксперимента по облучению Si_3N_4

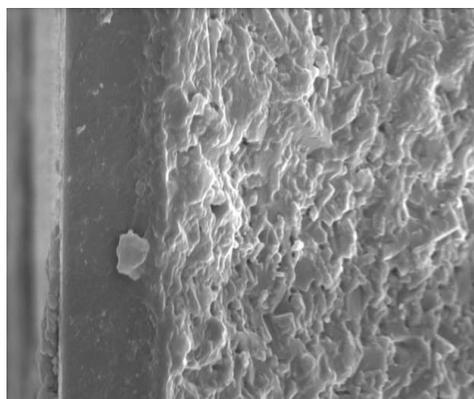
Ион	Энергия, МэВ	S_e , кэВ/нм	Флюенс, см^{-2}
^{132}Xe	167	20,8	$1 \times 10^{12} \div 1,2 \times 10^{15}$
	220	21,9	$5 \times 10^{11} \div 2 \times 10^{14}$

Микроструктурный анализ облученных мишеней проводился на микроскопах JEOL JEM 2100 LaB6 Центра высокоразрешающей электронной микроскопии университета им. Н. Манделы, Порт Элизабет, ЮАР и Talos F200i S/ТЕМ ЛЯР ОИЯИ [9-11].

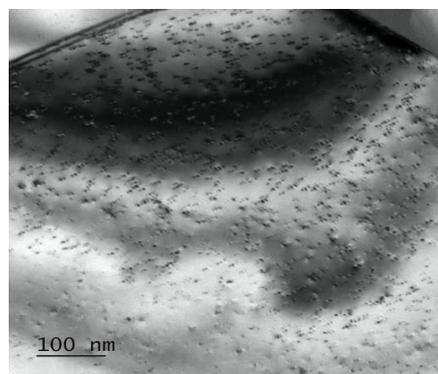
Облученные образцы изучались методами рамановской спектроскопии на лазерном конфокальном сканирующем микроскопе Solver Spectum, NT-MDT. Для исследования образцов использовался синий лазер. Спектры комбинационного рассеяния, возбуждаемые на длине волны $\lambda=473 \text{ нм}$, регистрировались как на поверхности и на поперечных отполированных сколах образцов вдоль траектории движения ионов. Сканирование начиналось на расстоянии около 4-5 мкм от переднего края поверхности образца. Шаг сканирования составлял 0,25 мкм. Размер лазерного пятна на образцах составлял около 1 мкм. Время измерения было оптимизировано для получения максимальной интенсивности и составляло 30 секунд.

Результаты.

Воздействие ионов ксенона с энергией 167 МэВ приводит к формированию прерывистых треков в поликристаллическом нитриде кремния [9]. Из рисунка 1 видна аморфизация поверхностного слоя при облучении керамики поликристаллического нитрида кремния ионами ксенона. На рисунке 2 это представлено в зависимости от флюенса облучения. Толщина аморфизованного слоя составляет порядка 8 мкм. Аморфные латентные треки и их увеличение с ростом флюенса представлены на рисунке 2 по предыдущим результатам [7].



а



б

Рисунок 1 - ПЭМ изображение Si_3N_4 : а) поперечного скола, после облучения ионами 167 МэВ Хе до флюенса $3,2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ направление ионного пучка показано стрелкой [7] и б) поверхности, облучение ионами 220 МэВ Хе [10]

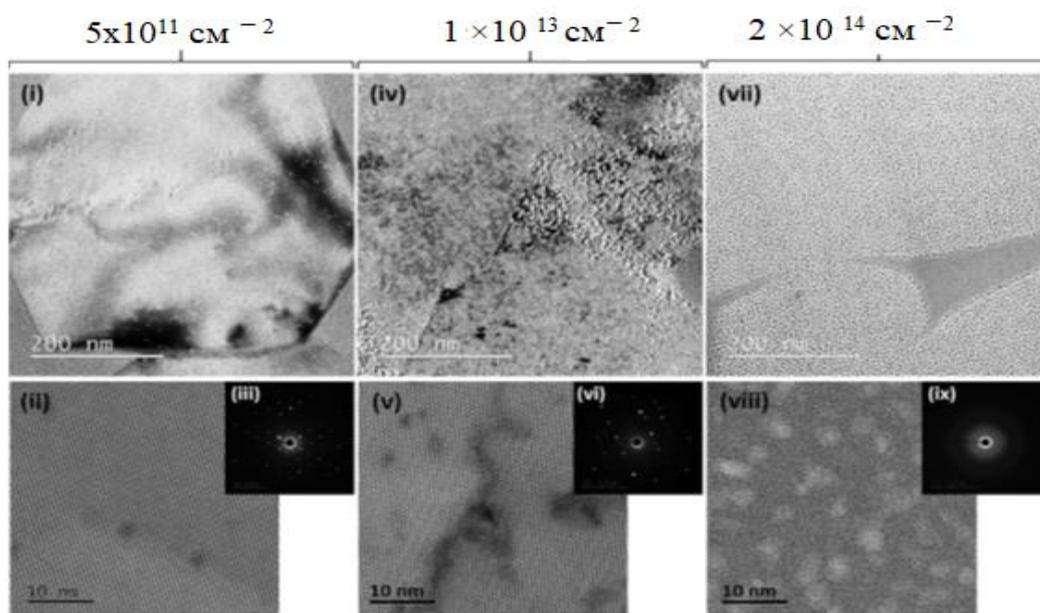


Рисунок 2 - ПЭМ изображения образцов Si_3N_4 облученном 220 МэВ Хе до флюенсов (левая колонка) $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, (средняя колонка) $1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, (правая колонка) $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Снимки представлены в светлопольном виде Matching image types are arranged (i, iv и vii), (ii, v и viii) кольцевое светлопольное и (iii, vii и ix) дифракционные снимки [11]

Далее были оценены радиационно-стимулированные напряжения, возникающие в материале с использованием результатов рамановской спектроскопии. На рисунке 3 представлены рамановские спектры поликристаллической керамики нитрида кремния после облучения ионами 167 МэВ ксенона.

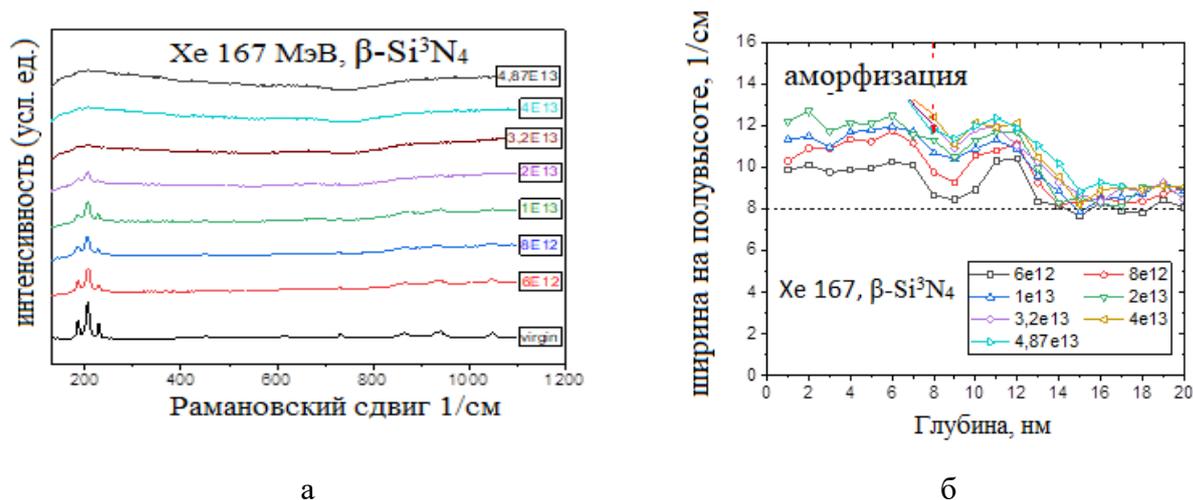


Рисунок 3 - а) Рамановские спектры Si_3N_4 , б) Вариация спектрального положения линии 204 см^{-1} по глубине облученного слоя для разных флюенсов ионов 167 МэВ Хе

Обсуждение.

В настоящее время известны двенадцать пиков, связанных с $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: пять из них - Ag, два - E1g и пять - симметрии E2g. В данной работе спектр комбинационного рассеяния исходного образца нитрида кремния имеет 10 пиков (рисунок 3) [12-16]. Поскольку интенсивность сигнала сильно зависит от рельефа, в качестве параметра для

сравнения спектров по глубине был выбран такой параметр, как ширина на полувысоте (FWHM).

Увеличение флюенса ионов приводит к уширению всех линий спектра и, следовательно, к росту значений. На рисунке 3б показано изменение FWHM главной линии комбинационного рассеяния 204 см^{-1} по толщине облученного ионами ксенона слоя Si_3N_4 .

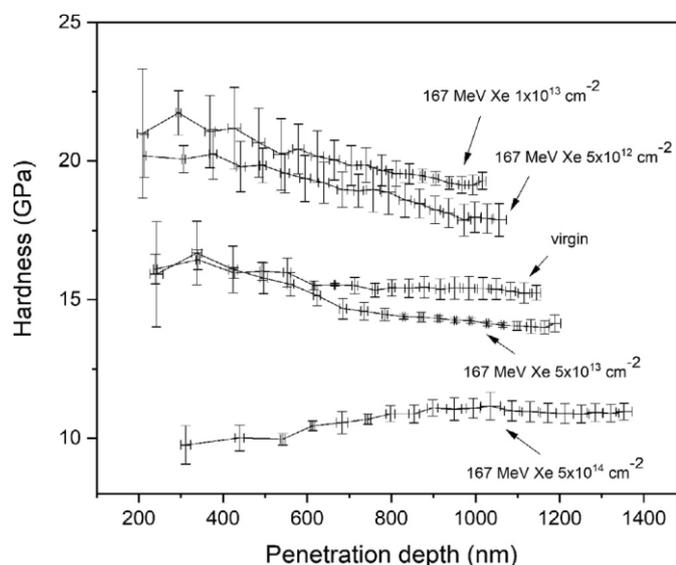


Рисунок 4 - Зависимость нанотвердости от глубины и флюенса для нитрида кремния, облученного ионами 167 МэВ Хе [11]

В предыдущей работе [7], по этой линии был оценен аморфизированный слой он составил около 8 мкм. По вариациям спектрального положения линии 862 см^{-1} были определены механические напряжения. Так, начиная с поверхности до глубины, определяющей размер аморфизованного при высоких флюенсах слоя, регистрируются сжимающие напряжения, о чем говорит сдвиг частоты излучения в меньшую сторону. При больших глубинах знак напряжений изменяется на противоположный (растягивающие напряжения) с постепенным уменьшением до исходного уровня, на глубине, значительно превышающей пробег ионов. Максимальные положительные сдвиги линии 862 см^{-1} составили около 6 см^{-1} для ионов ксенона, что, с учетом приведенного выше PS коэффициента, составляет 13,2 ГПа. Также на поверхности наблюдается повышение твердости с последующим уменьшением по глубине облученного слоя, что связано с деформационными эффектами, рисунок 4 [11].

Одним из путей восстановления структуры является отжиг при достаточно высоких температурах. Очевидно, что происходит процесс рекристаллизации трековых областей, что будет приводить к уменьшению не только количества видимых дефектов, но и их размеров.

Заключение.

При облучении керамики поликристаллического нитрида кремния ионами 167 и 220 МэВ ионами, наблюдается аморфизация поверхности. Установлено, что в облученном слое аккумулируются как сжимающие, так и растягивающие механические напряжения. Предполагается, что область действия сжимающих напряжений ограничена зоной формирования латентных треков. За границей этой зоны регистрируются растягивающие

напряжения, детектируемые на глубинах, превышающих проективный пробег ионов ксенона и висмута.

Зависимость от дозы FWHM главной линии 204 см^{-1} была использована для определения размера области, аморфизируемой в результате многократного перекрытия латентных треков. Полученные данные согласуются с результатами, полученными методом сканирующей электронной микроскопии.

Для восстановления поверхности предполагается будет хорошо работать пострадиационный отжиг.

Благодарность. Работа выполнена по гранту МОН РК АР 08856368 «Радиационная стойкость керамик на основе нитридов и карбидов по отношению к воздействию тяжелых ионов с энергиями осколков деления».

ЛИТЕРАТУРА

[1] Dauletbekova A., Skuratov V., Kirilkin N., Manika I., Maniks J., Zabels R., A. Akilbekov, Volkov A., Baizhumanov M., Zdorovets M., Seitbayev A. Depth profiles of aggregate centers and nanodefects in LiF crystals irradiated with 34 MeV 84Kr, 56 MeV 40Ar and 12 MeV 12C ions // *Surface and Coatings Technology*. - 2018. - V. 355. - С. 16-21.

[2] Janse van Vuuren A., Saifulin M. M., Skuratov V. A., O'Connell J. H., Aralbayeva G., Dauletbekova A., Zdorovets M. V. The influence of stopping power and temperature on latent track formation in YAP and YAG // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. – 2019. – V.460. – С.67-73.

[3] Janse van Vuuren A., Skuratov V., Ibrayeva A., Zdorovets M. Microstructural Effects of Al Doping on Si₃N₄ Irradiated with Swift Heavy Ions // *Acta Physica Polonica A*. –2019. –Т. 136. –С. 241-244.

[4]. Janse van Vuuren A., Ibrayeva A., Skuratov V., Zdorovets M. Analysis of the microstructural evolution of silicon nitride irradiated with swift Xe ions // *Ceramics International*. – 2020. –Т. 46. – №. 6. – С. 7155-7160.

[5] Kitayama T., Morita Y., Nakajima K., Narumi K., Saitoh Y., Matsuda M., Sataka M., Tsujimoto M., Isoda S., Toulemonde M., Kimura, K. Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C₆₀ ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. –2015. –Т. 356. – С. 22-27.

[6] Morita Y., Nakajima K., Suzuki M., Narumi K., Saitoh Y., Ishikawa N., Hojou K., Tsujimoto M., Isoda S., Kimura K. Surface effect on ion track formation in amorphous Si₃N₄ films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. –2013. –Т. 315. – С. 142-145.

[7] Zhumazhanova Ainash, Mutali Alisher, Ibrayeva Anel, Skuratov Vladimir, Dauletbekova Alma, Korneeva Ekaterina, Akilbekov Abdirash and Zdorovets Maxim. Raman Study of Polycrystalline Si₃N₄ Irradiated with Swift Heavy Ions // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 1313. – С. 10.

[8] Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The Stopping Range of Ions in Solids* / Pergamon Press. New York. - 1985. – 321 С.

[9] Janse van Vuuren A., Skuratov V., Ibrayeva A., Zdorovets M. Microstructural Effects of Al Doping on Si₃N₄ Irradiated with Swift Heavy Ions // *Acta Physica Polonica A*. –2019. –Т. 136. –С. 241-244.

[10] Janse van Vuuren Arno, Mutali Alisher, Ibrayeva Anel, Sohatsky Alexander, Skuratov Vladimir, Akilbekov Abdirash, Dauletbekova Alma and Maxim Zdorovets. High Energy Heavy Ion Tracks in Nanocrystalline Silicon Nitride // *Crystals*. - 2022 (in press).

[11] Korneeva E.A., Ibrayeva A., Janse van Vuuren A., Kurpaska L., Clozel M., Mulevska K., Kirilkin N.S., Skuratov V.A., Neethling J., Zdorovets M. Nanoindentation testing of Si_3N_4 irradiated with swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. -2021. – V. 555. – С. 153120.

[12] Vogelgesang R., Grimsditch M. and Wallace J.S., Polarized ultraviolet Raman spectroscopy of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. //Journal of Applied Physics. -2002. -V. 92. -№ 6. - С. 3103-3106.

[13] Dong J. and Sankey O. F., Assignment of the Raman active vibration modes of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ using micro-Raman scattering. // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 87. - № 2. - С. 958-959.

[14] Wada N., Solin S.A., Wong J. and Prochazk S. Raman and IR absorption spectroscopic studies on α , β , and amorphous Si_3N_4 . // Journal of Non-Crystalline Solids. -1981. - V. 43. - С. 7-15.

[15] Honda K., Yokoyama S., Tanaka S. Assignment of the Raman active vibration modes of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ using micro-Raman scattering. // Journal of Applied Physics. - 1999. - V. 85. - С. 7380.

[16] Qingfeng Zeng, Litong Zhang, Laifei Cheng, Yongdong Xu. First-principles study of vibrational and dielectric properties of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. //Journal of Physical Review B. - 2006. - V. 74. -С. 174301

Абдираш Акилбеков, д.ф.-м.н, профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, akilbek_ata@mail.ru

Айнаш Жумажанова, магистр, Астанинский филиал института ядерной физики, Астана, Казахстан, ainashzhumazhanova@gmail.com

Алма Даулетбекова, д.ф.-м.н, профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, alma_dauletbek@mail.ru

Гульнара Аралбаева, PhD, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан, agm_555@mail.ru

Si_3N_4 КЕРАМИКАСЫНЫҢ РАДИАЦИЯЛЫҚ ТӨЗІМДІЛІГІНЕ ӘСЕР ЕТЕТІН ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЗАҚЫМДАНУ

Аңдатпа. Мақалада 167 және 220 МэВ энергиялары бар ксенон иондарымен сәулеленген кремний нитридті поликристалды керамикасының радиациялық төзімділігіне әсер ететін радиациялық зақымданулардың әсері туралы зерттеулер келтірілген. Жасырын тректердің қалыптасуы және сәулеленген қабатта механикалық кернеулердің әсерінен пайда болған өзгерістер туралы айтылған. Сәулеленген үлгілер Раман спектроскопиясы арқылы Solver Spectrum, NT-MDT лазерлік конфокальды сканерлеу микроскопында және микроқұрылымдық талдау Порт-Элизабет, Оңтүстік Африка, Н.Мандела университеттің жоғары ажыратымдылықтағы электронды микроскопия орталығының JEOL JEM 2100 LaB6 микроскоптарында зерттеулер жүргізілген. Иондану және серпімді шашырау үшін энергия шығынын есептеу, сондай-ақ, иондардың проективті жүгірістері SRIM-2013 бағдарламалық пакетін қолдану арқылы жүргізілген. Нысананың беткі қабатындағы (Si_3N_4) ионданудың меншікті энергия шығыны $Se = 20,8$ кэВ/нм тең (^{132}Xe 167 МэВ иондарымен сәулеленген флюенс $1 \times 10^{12} \div 1,2 \times 10^{15}$ см $^{-2}$), $Se = 21,9$ кэВ/нм (^{132}Xe 220 МэВ иондарымен сәулеленген флюенс $5 \times 10^{11} \div 2 \times 10^{14}$ см $^{-2}$).

Түйінді сөздер. Диэлектриктер, радиациялық төзімді материалдар, энергия шығындары, иондар жүрген жолы, жылдам ауыр иондар, аморфизация, жасырын жолдар.

Abdirash Akilbekov, doctor of physical and mathematical sciences, professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, akilbek_ata@mail.ru

Ainash Zhumazhanova, master of physics, Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan, ainashzhumazhanova@gmail.com

Alma Dauletbekova, doctor of physical and mathematical sciences, professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, alma_dauletbek@mail.ru

Gulnara Aralbayeva, PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, agm_555@mail.ru

STRUCTURAL DAMAGE AFFECTING THE RADIATION RESISTANCE OF Si_3N_4 CERAMICS

Annotation. The paper presents studies of the influence of radiation damage affecting the radiation resistance of polycrystalline silicon nitride ceramics irradiated with Xe ions with energies of 167 and 220 MeV. The formation of latent tracks and the formation of residual mechanical stresses in the irradiated layer are shown. The irradiated samples were studied by Raman spectroscopy on a laser confocal scanning microscope Solver Spectrum, NT-MDT, and microstructural analysis was also carried out on microscopes JEOL JEM 2100 LaB6 of the Center for High-Resolution Electron Microscopy of the University. N. Mandela, Port Elizabeth, South Africa. Calculations of energy losses for ionization and elastic scattering, as well as projective ranges of ions, were carried out using the SRIM-2013 software package. The specific energy loss for ionization in the surface layer of the target (Si_3N_4) was $Se = 20.8$ keV/nm (fluence $1 \times 10^{12} \div 1.2 \times 10^{15}$ cm⁻² irradiated with ¹³²Xe ions), $Se = 21.9$ keV/nm (irradiated with ¹³²Xe ions 220 MeV fluence $5 \times 10^{11} \div 2 \times 10^{14}$ cm⁻²).

Keywords. Dielectrics, radiation-resistant materials, energy losses, ion range, fast heavy ions, amorphization, latent tracks.
