

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 9, 2022

Эволюция молекулярной структуры частично дегидрофторированных пленок поливинилиденфторида при хранении в атмосфере воздуха <i>В. Е. Живулин, С. Е. Евсюков, Д. А. Чалов, В. М. Морилова, В. П. Андрейчук, Р. Х. Хайранов, И. Г. Маргамов, Л. А. Песин</i>	3
Исследование структуры гибридных покрытий на поверхности нержавеющей стали, полученных с помощью переменного асимметричного тока <i>А. В. Храменкова, Д. Н. Аriskина, В. В. Мощенко, О. Е. Положенцев</i>	13
Рентгеновская дифрактометрия тонких поликристаллических пленок фторида лития с серебряными наночастицами на аморфной подложке <i>Н. А. Иванов, В. Л. Паперный, С. С. Колесников, С. А. Небогин, Л. И. Брюквина</i>	19
Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных диэлектриках <i>И. А. Барыков, И. Ю. Вичев, В. И. Зайцев, В. М. Каневский, И. А. Тараканов, В. А. Федоров</i>	27
Система измерений пространственных характеристик пучков ионизирующих излучений на основе рентгенофлуоресцентного проволочного сканера <i>Р. М. Нажмудинов, А. А. Кубанкина, И. А. Кищин, А. С. Кубанкин, Е. В. Болотов</i>	32
Влияние содержания кремния на оптические свойства покрытий Al–Si–N, облученных ионами углерода в режиме короткоимпульсной имплантации <i>Ф. В. Конусов, С. К. Павлов, А. Л. Лаук, В. А. Тарбоков, Г. Е. Ремнев, Р. М. Гадиров</i>	37
О проблеме расчета концентрации и подвижности носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут–сурьма <i>Е. В. Демидов</i>	48
Рентгенодифрактометрические и потенциометрические исследования поверхностного слоя в обратноосмотических мембранах МГА-100, МГА-95 и ESPA <i>С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина, Ю. М. Головин, К. В. Шестаков</i>	57
Модифицирование поверхности мембранного электролита Nafion ионно-ассистируемым осаждением платины и редкоземельных металлов <i>В. В. Поплавский, О. Г. Бобрович, А. В. Дорошко, В. Г. Матыс</i>	65
Исследование изменений химического состава и локальной атомной структуры Ti ₂ AlC в результате термического воздействия <i>И. К. Аверкиев, О. Р. Бакиева</i>	73
Энергетические спектры дейтерия низких энергий при отражении от двухслойной мишени <i>В. И. Шульга</i>	82
Сорбция углеродных и кремниевых наночастиц на шунгитовом углероде <i>В. Б. Пикулев, С. В. Логинова, Д. В. Логинов</i>	87
Особенности скользящего взаимодействия микрофокусного тормозного излучения с краевой поверхностью <i>М. М. Рычков, В. В. Каплин, В. А. Смолянский</i>	93
Диффузия мышьяка в оксиде GaAs, облученном ионами Ag ⁺ <i>А. П. Солоницына, Е. А. Макаревская, Д. А. Новиков, В. М. Микушкин</i>	100
Тонкие ионно-синтезированные силикатные слои в технологии кремний-на-изоляторе <i>Э. Ю. Бучин, Ю. И. Денисенко</i>	106

Contents

No. 9, 2022

Evolution of the Molecular Structure of Partially Dehydrofluorinated Poly(vinylidene fluoride) Films while Keeping in the Air <i>V. E. Zhivulin, S. E. Evsyukov, D. A. Chalov, V. M. Morilova, V. P. Andreychuk, R. Kh. Khairanov, I. G. Margamov, L. A. Pesin</i>	3
Study of the Structure of Hybrid Coatings on the Surface of Stainless Steel Obtained Using Alternating Asymmetric Current <i>A. V. Khramenkova, D. N. Ariskina, V. V. Moshchenko, O. E. Polozhentsev</i>	13
X-Ray Diffraction of Lithium Fluoride Thin Polycrystalline Films with Silver Nanoparticles on an Amorphous Substrate <i>N. A. Ivanov, V. L. Paperny, S. S. Kolesnikov, S. A. Nebogin, L. I. Bryukvina</i>	19
Radiation-Induced Processes in Wide-Gap Dielectrics <i>I. A. Barykov, I. Yu. Vichev, V. I. Zaitsev, V. M. Kanevsky, I. A. Tarakanov, V. A. Fedorov</i>	27
A System for Measuring the Spatial Characteristics of Ionizing Radiation Beams Based on X-Ray Fluorescent Wire Scanner <i>R. M. Nazhmudinov, A. A. Kubankina, I. A. Kishin, A. S. Kubankin, E. V. Bolotov</i>	32
The Effect of Silicon Content on the Optical Properties of Al–Si–N Coatings Irradiated with Carbon Ions in the Mode of Short-Pulse Implantation <i>F. V. Konusov, S. K. Pavlov, A. L. Lauk, V. A. Tarbokov, G. E. Remnev, R. M. Gadirov</i>	37
On the Problem of Calculation the Concentration and Mobility of Charge Carriers in Thin Bismuth Films and a Bismuth–Antimony Solid Solution <i>E. V. Demidov</i>	48
X-ray Diffractometry and Potentiometric Studies of Surface Layer in Reverse Osmosis Membranes MGA-100, MGA-95 and ESRA <i>S. I. Lazarev, I. V. Khorokhorina, Yu. M. Golovin, K. V. Shestakov</i>	57
Surface Modification of Nafion Membrane Electrolyte by Ion Beam Assisted Deposition of Platinum and Rare Earth Metals <i>V. V. Poplavsky, A. G. Babrovich, A. V. Dorozhko, V. G. Matys</i>	65
Investigation of the Changes in the Chemical Composition and Local Atomic Structure of Ti ₂ AlC due to Heat Treatment <i>I. K. Averkiev, O. R. Bakieva</i>	73
Energy Spectra of Low-Energy Deuterium Ions Reflected from a Two-Layer Target <i>V. I. Shulga</i>	82
Sorption of Carbon and Silicon Nanoparticles on Shungite Carbon <i>V. B. Pikulev, S. V. Loginova, D. V. Loginov</i>	87
Features of Grazing Interaction of Microfocal Bremsstrahlung with the Surface Edge <i>M. M. Rychkov, V. V. Kaplin, V. A. Smolyanskiy</i>	93
Arsenic Diffusion in the GaAs Oxide Irradiated by Ar ⁺ Ions <i>A. P. Solonitsyna, E. A. Makarevskaya, D. A. Novikov, V. M. Mikoushkin</i>	100
Thin Ion-Synthesized Silicate Layers in Silicon-On-Insulator Technology <i>E. Yu. Buchin, Yu. I. Denisenko</i>	106

УДК 53.096:538.958

ЭВОЛЮЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЧНО ДЕГИДРОФТОРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ ХРАНЕНИИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

© 2022 г. В. Е. Живулин^{a, b}, С. Е. Евсюков^c, Д. А. Чалов^b, В. М. Морилова^{d, *}, В. П. Андрейчук^a, Р. Х. Хайранов^a, И. Г. Маргамов^e, Л. А. Песин^{a, **}

^a Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
Челябинск, 454080 Россия

^b Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, 454080 Россия

^c Evonik Operations GmbH, Dossenheim, 69221 Germany

^d Снежинский физико-технический институт НИЯУ МИФИ,
Снежинск, 456776 Россия

^e Институт машиноведения имени Э.С. Горкунова УрО РАН,
Екатеринбург, 620049 Россия

*e-mail: vika_m@list.ru

**e-mail: pesinla@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 02.02.2022 г.

Принята к публикации 17.02.2022 г.

Методами ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследованы изменения молекулярного состава пленки поливинилиденфторида Ф-2МЭ при ее химическом дегидрофтормировании и последующем старении, а также идентифицированы продукты побочных химических реакций. Увеличение продолжительности реакции от 10 до 40 мин приводит к увеличению толщины образцов, концентрации двойных углерод–углеродных связей и этоксигрупп, а также пика поглощения с центром при 3100 см^{-1} , предположительно связанного с валентными колебаниями $\text{C}=\text{N}$ -связей при двойной углерод–углеродной связи. Через семь суток после синтеза в спектрах образцов появляются и начинают расти новые пики при 1840 и 2040 см^{-1} , интенсивности которых пропорциональны друг другу и тем больше, чем продолжительнее синтез. Обе особенности характерны для ИК-спектра гидрофторида калия. Проанализированы изменения ИК-спектров поглощения спустя год хранения образцов в атмосфере воздуха и после дополнительной промывки образца с продолжительностью синтеза 40 мин в смеси ацетона и дистиллированной воды через 467 сут хранения.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, химическое дегидрофтормирование, старение, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, двойные углерод–углеродные связи, этоксигруппы, $\text{C}=\text{N}$ -связи, компонентный анализ, гидрофторид калия, $\text{O}=\text{N}$ -связи.

DOI: 10.31857/S1028096022090217

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени большой объем научной литературы связан как с разработками методов синтеза, так и теоретическим моделированием свойств нано- и низкоразмерных углеродных структур, в том числе и карбина [1]. Модель идеального кристалла карбина предполагает наличие линейных углеродных цепей, в которых соседние атомы соединены между собой либо двойными, либо чередованием тройных и одинарных связей. Цепи должны быть упакованы в кристаллы за

счет ван-дер-ваальсовских сил [2]. Кристаллический карбин обнаружен в природных минералах [3]. Активно разрабатывают методы его синтеза в лабораторных условиях, проводят расчеты его структуры и свойств [4–9].

Одним из способов синтеза карбиноподобных объектов является карбонизация галогенсодержащих цепочечных полимеров [10–16]. Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимерный материал, обладающий рядом полезных свойств, благодаря которым ему находят широкое применение в

мембранных технологиях, электронике, медицине, акустике и так далее [17]. Равное количество фтора и водорода в цепях создает потенциальную возможность использования ПВДФ в качестве исходного материала для создания одномерных углеродных наноструктур путем химического и/или радиационного дегидрофторирования. Согласно известной модели химической карбонизации, под влиянием жидкой дегидрофторизирующей среды фтор и водород в равных количествах отщепляются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода [2, 10, 12].

Ранее, в работах [10, 12–16], изучены процессы, происходящие при химической карбонизации ПВДФ. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии проведены оценки глубины и скорости проникновения дегидрофторизирующей смеси в частично кристаллическую пленку Купар [13, 16]. Проанализированы изменения интенсивности пиков поглощения с максимумами при 532, 765 и 796, 976 см^{-1} , возникающие вследствие колебаний, соответственно, CF_2 - и CH_2 -групп. Сделан вывод об одинаковом уменьшении концентрации этих групп на различных стадиях процесса дегидрофторирования.

С другой стороны, существует вероятность присоединения гидроксильных групп к освобожденным от фтора и водорода позициям в углеродной цепи, а также увеличения концентрации C–H-связей в образцах за счет протекания побочных реакций с водородсодержащими ингредиентами дегидрофторизирующей смеси [18]. Описанные в [14, 15, 18–21] вариации ЭПР-поглощения и формы ИК-спектров при старении дегидрофторированных пленок ПВДФ, демонстрируют существенную и долговременную нестабильность их свойств. Поэтому интересной научной и практически важной задачей представляется изучение эволюции молекулярной структуры как по мере протекания реакции дегидрофторирования, так и при последующем старении продуктов химической карбонизации ПВДФ. Такую возможность предоставляет метод ИК-спектроскопии, обладающий уникальной чувствительностью к изменениям молекулярной структуры.

В настоящей статье исследованы образцы химически дегидрофторированных пленок ПВДФ. Первичную промывку образцов после их извлечения из дегидрофторизирующей смеси осуществляли в этаноле. В более ранних исследованиях [13–16, 18–21] для этой цели использовали ацетон, что приводило к разбуханию пленки и эффективному удалению из нее непрореагировавших компонентов смеси и побочных продуктов процесса ДГФ. Однако для получения более полных сведений о протекании реакции дегидрофторирования необходима идентификация этих продуктов. Использование метода рентгеновской

дифракции позволило идентифицировать некоторые кристаллические фазы, образующиеся в результате побочных химических реакций процесса ДГФ полимера.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследуемые образцы изготовлены химическим дегидрофторированием пленки ПВДФ Ф-2МЭ (ООО “Пластполимер”, Санкт-Петербург) при комнатной температуре в течение шести различных промежутков времени: 10, 15, 20, 25, 30 и 40 мин (соответственно, образцы 1–6). Дегидрофторизирующая смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и химически чистого ацетона в объемном соотношении 1 : 9 [10]. Для ее приготовления в стеклянную колбу наливали 50 мл этанола и добавляли 10 г едкого калия. Перемешивание проводили с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин, при этом КОН полностью растворялся. Далее к получившемуся раствору добавляли 450 мл ацетона. Полученную смесь вновь перемешивали. Общий объем приготовленной смеси, таким образом, составил 500 мл.

Из исходной пленки были вырезаны шесть квадратных заготовок (20 × 20 мм). Каждую заготовку помещали в отдельную стеклянную посуду, содержащую 50 мл готовой дегидрофторизирующей смеси. При увеличении продолжительности химического воздействия первоначально прозрачные заготовки темнели, меняя цвет от светло-коричневого до матово-черного. Сразу после изъятия из смеси образцы промывали в этаноле с постоянным перемешиванием на вибрационном стенде в течение 30 мин, а затем помещали между двумя листами фильтровальной бумаги, что предотвращало их деформацию при просушивании. Высохшие образцы прочно закрепляли в отдельных одинаковых держателях с прямоугольными отверстиями и выдерживали в форвакуумной камере при комнатной температуре и давлении остаточных газов не выше 5×10^{-2} мм рт. ст. в течение двух суток, после чего были получены первые спектры. В этой же камере и при тех же условиях образцы хранились в промежутках времени между измерениями в течение первых 36 сут после их синтеза. Далее образцы хранились в атмосфере воздуха в течение года.

Регистрацию ИК-спектров проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел 4000–400 см^{-1} . При всех измерениях держатели образцов помещали в кюветное отделение спектрометра идентичным образом. Экспериментальные значения пропускания T измеряли в процентах и пересчитывали на величины

оптической плотности операцией логарифмирования как $\ln(100/T)$.

Торцевые срезы образцов изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F. Для подготовки торцевой поверхности часть образца зажимали металлической струбциной, после чего при помощи специального ножа выполнен срез строго перпендикулярно лицевой поверхности пленки. ПВДФ и его химически дегидрофторированные производные обладают высоким электросопротивлением, поэтому для уменьшения эффекта электростатической зарядки образцов на них методом магнетронного напыления наносили тонкий слой золота.

Дифрактограммы получены при помощи дифрактометра Ultima IV (Rigaku) в геометрии Брэгга–Брентано с использованием излучения $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате дегидрофторирования в ИК-спектрах всех исследуемых образцов появляются и растут с увеличением продолжительности реакции новые полосы поглощения, отсутствующие в спектре исходного полимера. Форма и интенсивность этих пиков изменяется при хранении. На рис. 1 представлены наиболее информативные участки спектров исходной пленки ПВДФ, а также образцов 2, 4, 6, измеренных через двое суток после синтеза. Спектры образцов 1, 3 и 5 не приведены, чтобы не усложнять рисунок.

Из рис. 1 видно, что увеличение продолжительности дегидрофторирования приводит к увеличению площадей полос поглощения за счет валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ связей в интервалах, соответственно, $1400-1800$ (а) и $2800-3500 \text{ см}^{-1}$ (б). Полоса поглощения в первом интервале (рис. 1а), отсутствующая в спектре ПВДФ, имеет две узкие и две широкие визуально различимые особенности. Широкая линия I с центром вблизи 1670 см^{-1} , предположительно, обусловлена валентными колебаниями двойных углерод–углеродных связей в коротких кумуленовых фрагментах углеродных цепей [16] и с увеличением продолжительности дегидрофторирования растет немонотонно. В спектре образца 3 она несколько выше, чем в спектре образца 4, а в спектре образца 5 она несколько выше таковой в спектре образца 6. Широкая особенность II с центром $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$, вероятно, связана с валентными колебаниями двойных углерод–углеродных связей во фторзамещенных полиеновых участках цепи. С увеличением продолжительности дегидрофторирования эта особенность растет монотонно, обуславливая общий рост площади обсуждаемой полосы поглощения. Можно полностью исключить даже слабое влияние на форму

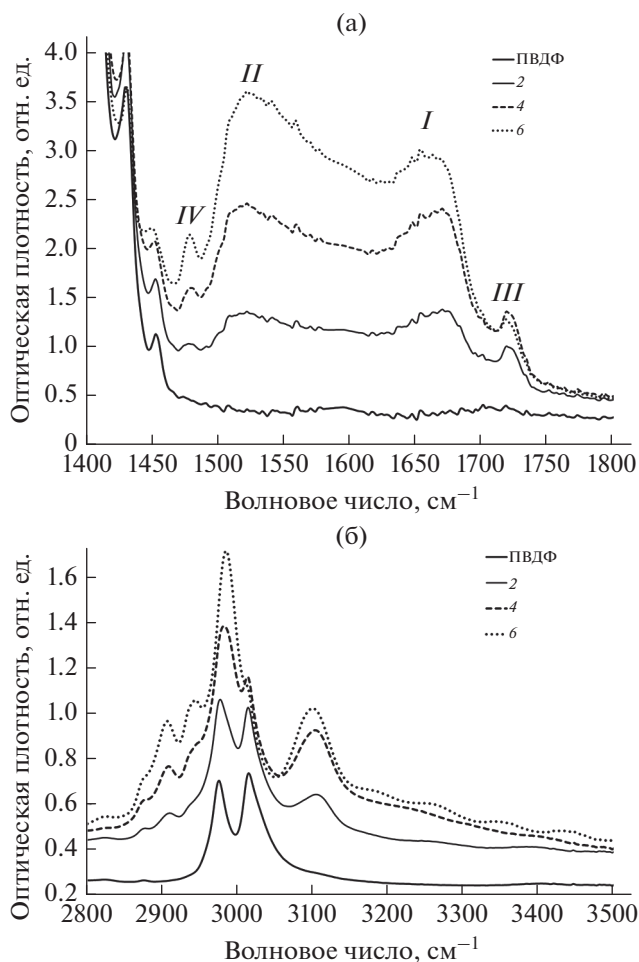


Рис. 1. ИК-спектры поливинилиденфторида (ПВДФ) и дегидрофторированных образцов 2, 4 и 6 через двое суток после синтеза в интервалах частот валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ (а) и $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$ (б) связей.

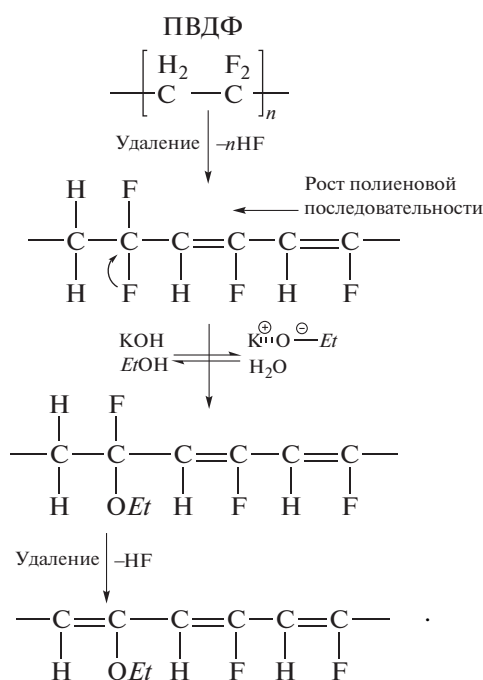
и интенсивность спектра в области волновых чисел $1400-1800 \text{ см}^{-1}$ гидрофторида калия (KNF_2) [22], поскольку его другие характерные пики спустя двое суток после синтеза еще не были обнаружены. Узкий пик III небольшой интенсивности с центром около 1720 см^{-1} соответствует колебаниям карбонильных связей; с увеличением продолжительности ДГФ от 10 до 20 мин он заметно возрастает, затем стабилизируется. Представляет интерес узкая слабая, но монотонно возрастающая при дегидрофторировании линия IV при $\sim 1480 \text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре ПВДФ. Можно предположить, что ее обуславливают валентные колебания двойных углерод–углеродных связей, к одному из атомов которой прикреплена некоторая массивная молекулярная группа, например, этоксигруппа.

Появление этоксигрупп в молекулярной структуре образцов и рост их концентрации при увели-

Таблица 1. Площади компонент СН-полосы поглощения и CF₂-групп через двое суток после синтеза, а также толщина образцов, измеренная спустя один год методом РЭМ

Образец	Время синтеза, мин	<i>s</i> CH ₂	<i>s</i> CH ₃	<i>a</i> CH ₂	<i>a</i> CH ₃	ПВДФ	Пик X	–НС=	EtO	CF ₂	C=C	Толщина, мкм
1	10	0.65	1.15	6.35	4.32	28.9	0.94	7.21	12.5	112	77.4	28.26
2	15	0.95	1.72	8.50	4.91	31.2	1.05	7.87	16.1	123	96.5	31.31
3	20	2.60	3.76	12.1	15.3	24.3	1.49	15.2	33.8	107	235	42.84
4	25	3.39	4.11	16.6	15.9	28.4	2.47	17.5	40.0	114	250	44.91
5	30	4.38	8.50	13.3	34.2	12.6	2.57	23.6	60.3	77.0	379	48.66
6	40	4.16	10.1	17.6	35.0	13.8	3.74	20.0	66.9	80.2	380	50.63

чении продолжительности дегидрофторирования происходит по следующей схеме:



Наличие этоксигрупп проявляется в ИК-спектрах в виде четырех характерных особенностей, соответствующих симметричным *s*CH₂, *s*CH₃ и асимметричным *a*CH₂, *a*CH₃ валентным колебаниям [18] (рис. 1б). Из этого же рис. заметно, что с ростом продолжительности дегидрофторирования ослабляется вклад в спектр С–Н-дублета исходного ПВДФ и увеличивается особенность с центром около 3100 см⁻¹, которая, скорее всего, связана с валентными колебаниями =С–Н-связи при двойной углерод-углеродной связи [23] во фторзамещенных полиеновых фрагментах углеродной цепи. Таким образом, форма С–Н-полосы поглощения определяется вкладом, по меньшей мере, трех перечисленных компонент.

Для проведения компонентного анализа использовали программу Fityk [24]. Предварительно из спектров образцов и исходного ПВДФ в ин-

тервале 2850–3170 см⁻¹ вычитали линейный фон. Спектр ПВДФ без фона использовали далее в качестве специальной функции, не входящей в пакет стандартных функций Fityk, для моделирования вклада участков полимера, не прореагировавших со смесью. Вклады четырех мод колебаний С–Н-связей этоксигрупп и вклад колебания С–Н-связи при двойной углерод-углеродной связи симулировали комбинацией пяти функций Гаусса. Результаты компонентного анализа представлены в табл. 1. Совпадение результатов такого моделирования с измеренным спектром существенно улучшилось при включении небольшого вклада еще одной кривой Гаусса с центром ~3014 см⁻¹. Хотя происхождение этой компоненты (столбец “Пик X”) остается неясным, ее площадь настолько мала, что не может существенно повлиять на площади остальных компонент.

Из данных рис. 1 и табл. 1 следует, что увеличение продолжительности дегидрофторирования приводит к росту поглощения за счет увеличения вклада двойных углерод-углеродных связей, С–Н-связей этоксигрупп и колебаний с частотой ~3014 см⁻¹ (столбцы “С=C”, “EtO” и “Пик X”). Отметим, что в столбце “EtO” указана сумма возрастающих вкладов четырех отдельных колебательных мод этоксигрупп. Это возрастание происходит непропорционально друг другу. Подобную зависимость наблюдали и ранее [21], но ее причина до сих пор остается неясной. Самая высокочастотная компонента С–Н-полосы спектра (~3100 см⁻¹) также в целом возрастает с увеличением продолжительности дегидрофторирования, но в образце 5 она проявляется сильнее, чем в образце 6. На рис. 2–4 на примере спектров образцов 2, 3 и 6 показано их разложение на компоненты.

Кроме обсуждаемых выше спектральных особенностей, относящихся к химически модифицированной части объема образцов, в области спектра, соответствующей связям С–Н, проявляется дублет *s*CH₂ и *a*CH₂, характерный для исходного полимера. Ожидалось обнаружить монотонное убывание этого вклада в спектр с увеличени-

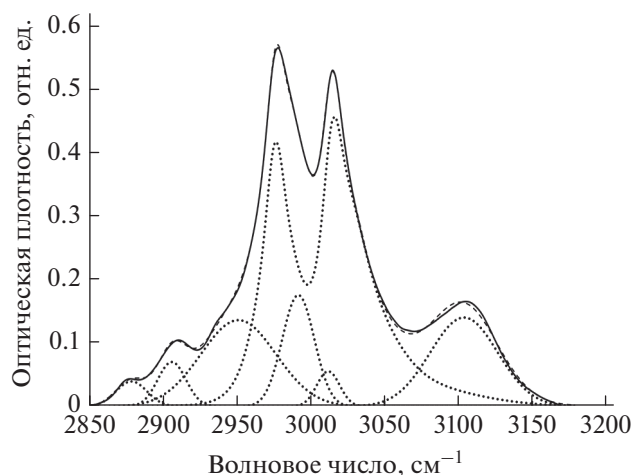


Рис. 2. Разложение на компоненты полосы поглощения С–Н связей в ИК-спектре образца 2 (15 мин дегидрофторирования). Сплошная, пунктирные и штриховая линии обозначают, соответственно, экспериментальный спектр, компоненты разложения и их сумму.

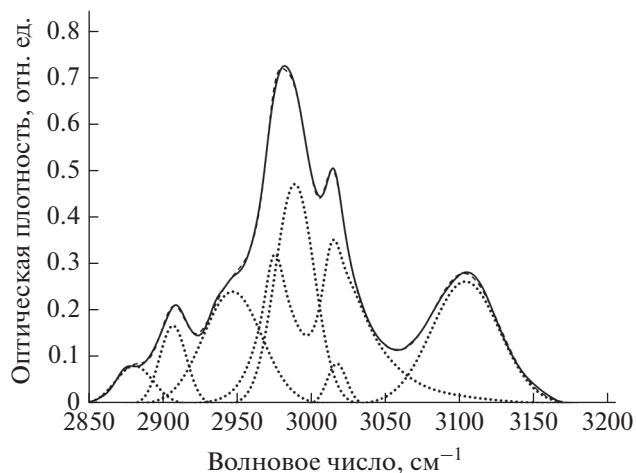


Рис. 3. Разложение на компоненты полосы поглощения С–Н связей в ИК-спектре образца 3 (20 мин дегидрофторирования). Сплошная, пунктирные и штриховая линии обозначают, соответственно, экспериментальный спектр, компоненты разложения и их сумму.

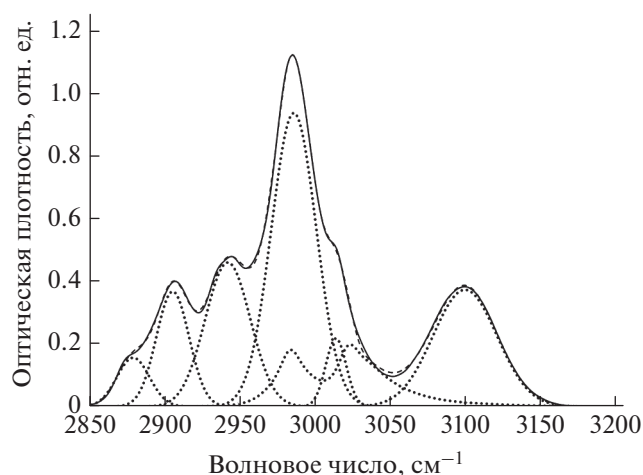


Рис. 4. Разложение на компоненты полосы поглощения С–Н связей в ИК-спектре образца 6 (40 мин дегидрофторирования). Сплошная, пунктирные и штриховая линии обозначают, соответственно, экспериментальный спектр, компоненты разложения и их сумму.

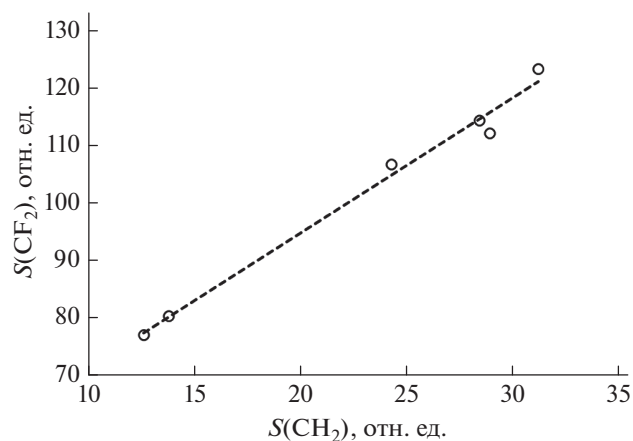


Рис. 5. Корреляция между интегральными величинами полос поглощения S , соответствующих CH_2 -дублету, характерному для поливинилиденфторида (ПВДФ), и CF_2 , для всех исследованных образцов.

ем продолжительности дегидрофторирования. Однако, как видно из табл. 1 (столбец “ПВДФ”), это уменьшение происходит немонотонно. Скорее всего, такое поведение связано с несколько отличающимися толщинами пленок, из которых вырезали заготовки образцов. В результате объем не прореагировавшей со смесью части образца зависит не только от продолжительности реакции, но и от толщины заготовки. Поскольку, согласно модели химического дегидрофторирования [2] и экспериментальным данным [13, 16], в процессе реакции атомы фтора и водорода удаляются в

равных количествах, между площадями CH_2 дублета, характерного для ПВДФ, и CF_2 полосы должна быть корреляция (соответственно, столбцы “ПВДФ” и “ CF_2 ” табл. 1). На рис. 5 графически представлена взаимосвязь обсуждаемых параметров. Корреляция, как видно из рисунка, действительно имеет место, что косвенно подтверждает предположение о влиянии на них толщины исходной заготовки.

Перейдем к рассмотрению результатов старения образцов. Первые 36 сут после синтеза образ-

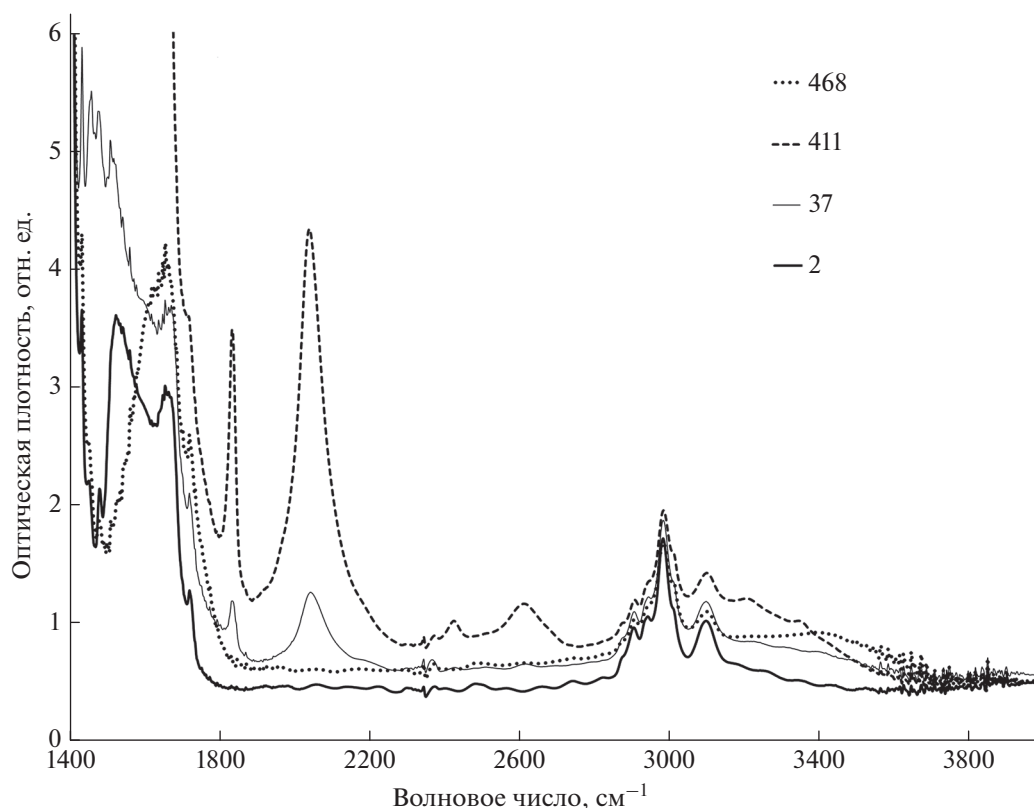


Рис. 6. Эволюция формы ИК-спектров образца *б* при старении и после дополнительной промывки в смеси ацетона и воды. Числа в верхней правой части рисунка соответствуют продолжительности старения в сутках.

цы большую часть времени хранились в вакуумной камере, их извлекали только на время измерений ИК-спектров. Затем образцы хранились в атмосфере воздуха. Спустя семь суток после синтеза в ИК-спектрах всех образцов были обнаружены новые особенности. Из них наиболее заметны линии поглощения при 1840 и 2040 см^{-1} , причем и на этом, и на дальнейших этапах старения они тем интенсивнее, чем больше продолжительность дегидрофторирования. Измерения с вычитанием наклонных базовых линий показали пропорциональность площадей этих линий друг другу в спектрах всех образцов на всех этапах старения. Обе особенности характерны для ИК-спектра гидрофторида калия (KNF_2) [22].

Спустя 411 сут после синтеза эти линии становятся еще интенсивнее и в спектрах образцов *3–б* доминируют в интервале 1800–4000 см^{-1} . Отчетливо наблюдается еще один удвоенный пик существенно меньшей интенсивности, смещенный относительно первого приблизительно на 600 см^{-1} в высокочастотную область, также характерный для KNF_2 [22]. В то же время в спектрах образцов *3–б* появляются слабые линии при 650 и 680 см^{-1} , характерные для внеплоскостных либрационных колебаний тетрамеров воды. О по-

явлении молекулярных кластеров воды также свидетельствует специфическая форма полосы поглощения гидроксильных групп, в которой присутствуют максимумы при 3200 и 3350 см^{-1} . Кластеризация воды, скорее всего, связана с формированием мелкопористой структуры в объеме образца на данном этапе старения [18]. Заметно некоторое уменьшение поглощения этокси-группами и $=\text{C}-\text{H}$ -связями при двойной углерод-углеродной связи. Мощный рост поглощения происходит в области ниже 1600 см^{-1} , наиболее вероятной причиной которого является увеличение количества гидрофторида калия в исследуемых образцах.

Спустя 467 сут хранения образцов после синтеза часть образца *б* подверглась дополнительной промывке для удаления гидрофторида калия. Для этого пленку помещали в смесь, состоящую из ацетона и воды в соотношении объемов 1 : 4. После суточной выдержки в смеси все обсуждавшиеся выше особенности, появившиеся при старении, исчезают, толщина пленки уменьшается на 40%. Также полностью исчезает широкий пик в области $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$. Форма полосы поглощения в частотном интервале 3100–3800 см^{-1} радикально изменяется в результате отсутствия вклада валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ -связей в кластерах во-

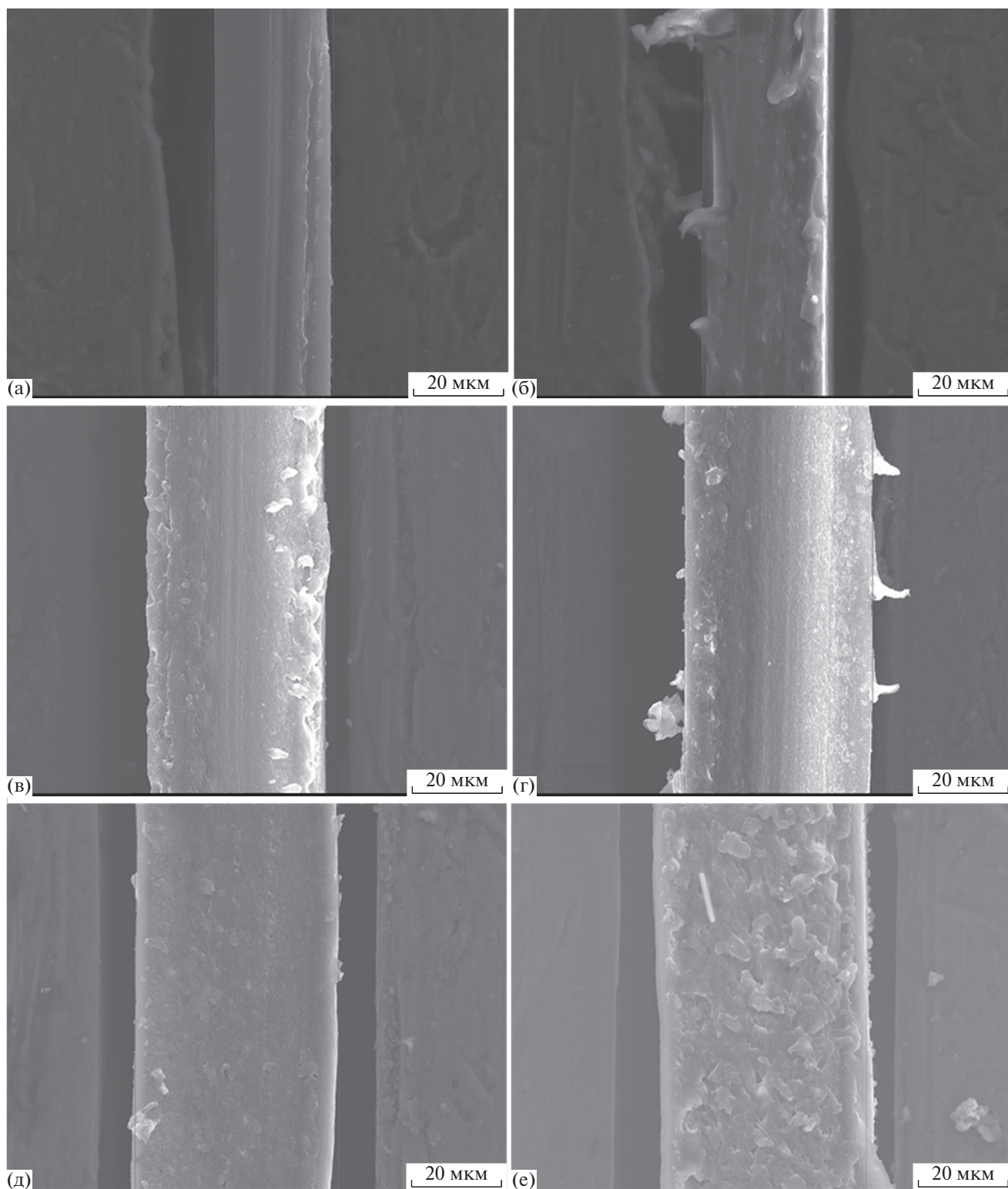


Рис. 7. Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии торцевого среза образцов 1–6, соответственно, (а)–(е).

ды. С другой стороны, спектры образца 6, зарегистрированные спустя двое суток после синтеза и после дополнительной промывки, как видно из

рис. 6, существенно отличны друг от друга по форме. Это свидетельствует о том, что процесс старения заключается не только в накоплении

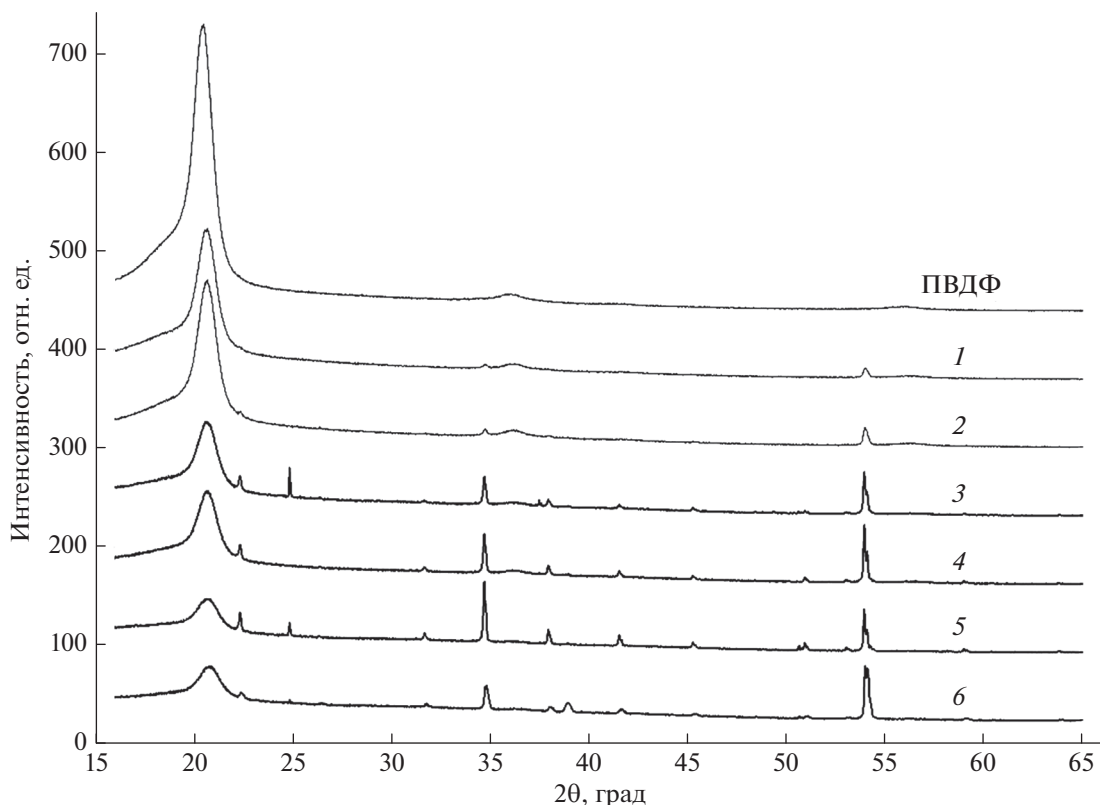


Рис. 8. Дифрактограммы исходного поливинилиденфторида (ПВДФ) и образцов 1–6.

внутри карбонизированного образца гидрофторида калия, но и в увеличении количества кумуленовых звеньев углеродных цепей. Эволюция формы ИК-спектров образца 6 при старении и после дополнительной промывки представлена на рис. 6.

Метод сканирующей электронной микроскопии показал, что увеличение продолжительности дегидрофторирования увеличивает толщину образцов (рис. 7; табл. 1, колонка “Толщина”). В ранних исследованиях при использовании для промывки ацетоном такого эффекта не наблюдали. Этот факт свидетельствует о том, что побочные продукты дегидрофторирования при промывке этанолом не удаляются и препятствуют усадке карбонизированного полимера. Дополнительная промывка образца 6, дегидрофторированного в течение 40 мин, проведенная в смеси воды и ацетона через 467 суток хранения после синтеза, привела к уменьшению его толщины с 50.6 до 29.0 мкм.

Интересным представляется формирование существенно неоднородной и пористой структуры в средней части образца 6, что хорошо заметно на рис. 7е. Можно с достаточной уверенностью предположить, что именно увеличение пористости при старении пленок и накопление в мелких порах кластеров воды, а в крупных — гид-

рофторида калия является основной причиной увеличения их толщины. Из этого же рис. 7 видно существование более однородной “корки” небольшой и приблизительно одинаковой толщины с обеих сторон торцевой поверхности. Поскольку дегидрофторизирующая смесь проникает в глубину пленки постепенно, то, скорее всего, в этих поверхностных областях пленки дегидрофторирование прошло наиболее полно. Поэтому остаточное количество калия и фтора в них оказывается недостаточным для формирования гидрофторида калия.

На рис. 8 представлены спектры рентгеновской дифракции исходного ПВДФ и образцов 1–6. Из рис. видно, что в результате дегидрофторирования интенсивность дифракционных максимумов, относящихся к кристаллической фазе ПВДФ [25–27] уменьшается. В карбонизированных образцах обнаруживаются рефлексы от кристаллов KNH_2 [28], а также небольшой рефлекс при $2\theta = 39^\circ$, соответствующий кристаллу NaF [29, 30]. Вероятнее всего, Na входит в состав стекла посуды, использованной для синтеза образцов, а молекулы HF, образующиеся в результате реакции дегидрофторирования, разрушают стекло с образованием фтористого натрия. В результате дополнительной промывки образца 6 через 467 сут после синтеза в смеси ацетона и дистиллированной

воды практически все рефлексы, не относящиеся к ПВДФ, исчезают, что хорошо согласуется с существенным уменьшением его толщины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Синтезирована серия образцов химически карбонизированных производных поливинилиденфторида марки Ф-2МЭ, отличающихся продолжительностью синтеза от 10 до 40 мин. При первичной промывке образцов этой серии не использовали ацетон. Это позволило сохранить в объеме материала, а затем идентифицировать методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции гидрофторид калия (KHF_2), образующийся и накапливающийся в результате побочных реакций в течение длительного времени после синтеза при хранении образцов в атмосфере воздуха. Проведенные измерения показали, что и форма, и интенсивность спектров поглощения образца б (синтезированного в течение 40 мин), зарегистрированных спустя двое суток после синтеза и после дополнительной промывки, в интервале, соответствующем колебаниям CF_2 -групп, практически идентичны. Следовательно, источником фтора для накопления гидрофторида калия при хранении не могут являться остаточные CF_2 -группы. Роль компонентов атмосферного воздуха в этом процессе, которые способны влиять на скорость его протекания, также не выяснена, это требует проведения дополнительных исследований.

Проведен компонентный анализ полосы поглощения валентных колебаний С–Н-связей. Установлено, что при увеличении продолжительности дегидрофторирования возрастает вклад этоксигрупп и С–Н-связей при двойных углерод–углеродных связях. Величина интегральной интенсивности С–Н-дублета той части объема образца поливинилиденфторида, которая не прореагировала со смесью, изменяется немонотонно, что связано с несколько отличающимися толщинами пленок-прекурсоров.

Методом растровой электронной микроскопии выявлена монотонная зависимость толщины образцов от продолжительности дегидрофторирования. Это свидетельствует о том, что кристаллы гидрофторида калия препятствуют усадке образцов после синтеза. Дополнительная промывка образца, дегидрофторированного в течение 40 мин, проведенная в смеси воды и ацетона через 467 сут хранения после синтеза, привела к уменьшению его толщины на 40%, исчезновению рентгеновских дифракционных рефлексов и всех полос ИК-поглощения, характерных для гидрофторида калия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке регионального гранта РФФИ и Правительства Челябинской области 20-43-740023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахова И.В., Беленков Е.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 11. С. 2265.
2. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Carbyne and carbynyd structures. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
3. Шумилова Т.Г., Данилова Ю.В., Горбунов М.В., Исаенко С.И. // Доклады Академии наук. 2011. Т. 436. Вып. 3. С. 394.
4. Zatsepin A.F., Buntov E.A., Zatsepin D.A., Boqizoda D.A., Guseva M.B., Vyatkina S.P., Kas'yanova A.V. // Phys. Atomic Nuclei. 2018. V. 81. Iss. 11. P. 1660. <https://doi.org/10.1134/S1063778818110224>
5. Bettini L.G., Foglia D.F., Piseri P., Milani P. // Nanotechnology. 2016. V. 27(11). P. 115403. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/11/115403>
6. Ma C.R., Xiao J., Yang G.W. // J. Materials Chem. C. 2016. V. 4. P. 4692. <https://doi.org/10.1039/C6TC00648E>
7. Casari C.S., Milani A. // MRS Comm. 2018. V. 8. Iss. 2. P. 207. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.48>
8. Krishnamoorthy K., Mariappan V.K., Pazhamalai P., Sahoo S., Kim S.-J. // Nano Energy. 2019. V. 59. P. 453. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.041>
9. Pan B., Xiao J., Li J., Liu P., Wang Ch., Yang G. // Sci. Adv. 2015. V. 1. Iss. 9. P. 1500857. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500857>
10. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. // Изв. АН СССР: Сер. хим. 1992. Вып. 5. С. 1223.
11. Voitseva I.I., Gil'man L.M., Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Gribov I.V., Moskvina N.A., Khvostov V.V. // Europ. Polymer J. 1996. V. 32. № 1. P. 61. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00104-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00104-2)
12. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 764.
13. Вологов А.А., Песин Л.А., Маргамов И.Г., Евсюков С.Е., Корякова О.В., Кочедыков В.А. // Известия Челябинского научного центра. 2006. Т. 34. Вып. 4. С. 26.
14. Мавринская Н.А., Песин Л.А., Баумгартен М., Байтингер Е.М., Мавринский А.В., Евсюков С.Е. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. 2008. Т. 107. № 7. С. 80.
15. Мавринская Н.А., Мавринский А.В., Баумгартен М., Байтингер Е.М., Евсюков С.Е., Песин Л.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. 2008. Т. 122. № 22. С. 88.
16. Zhivulin V.E., Chernov V.M., Osipov A.A., Shtenberg M.V., Evsyukov S.E., Pesin L.A. // Phys. Solid State. 2017. V. 59. № 7. P. 1414. <https://doi.org/10.1134/S1063783417070332>
17. Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications / Ed. Nalwa H.S. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1995. 912 p.

18. Zhivulin V.E., Khairanov R.Kh., Zlobina N.A., Doroshenko O.P., Evsyukov S.E., Doroshenko I.Yu., Pesin L.A. // Results Mater. 2021. V. 9. P. 100163.
<https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100163>
19. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A., Zlobina N., Brzhezinskaya M. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 172. P. 109059.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>
20. Zhivulin V.E., Khairanov R.Kh., Zlobina N.A., Pesin L.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 6. P. 1144.
<https://doi.org/10.1134/S1027451020060178>
21. Zhivulin V.E., Zlobina N.A., Evsyukov S.E., Pesin L.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 1. P. 12.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021010171>
22. Spectra Base (2021), John Wiley & Sons, Inc. <https://spectrabase.com/spectrum/7ZyNYK5kxKE>. Cited December 2021.
23. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd Edition. Wiley, 2004. 364 p.
24. Wojdyr M. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
25. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 936.
26. Weinhold S., Litt M., Lando J., Takahashi Y., Tadokoro H. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1317.
27. Hasegawa R., Takahashi, Y., Chatani Y., Tadokoro H. // Polymer J. 1972. V. 3. № 5. P. 600.
<https://doi.org/10.1295/POLYMJ.3.600>
28. Pierrard A., Gredin P., de Kozak A. // Powder Diffraction. 1996. V. 11. P. 121.
29. Sueyoshi H., Yamada K., Miyazaki M., Okada T., Ashie N., Kousaka Y. // International J. Nonferrous Metallurgy. 2018. V. 7. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.4236/ijnm.2018.71001>
30. McMurdie H.F., Morris M.C., Evans E.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Ettliger L., Hubbard C. // Powder Diffraction. 1986. V. 1. P. 64.

Evolution of the Molecular Structure of Partially Dehydrofluorinated Poly(vinylidene fluoride) Films while Keeping in the Air

V. E. Zhivulin^{1, 2}, S. E. Evsyukov³, D. A. Chalov², V. M. Morilova^{4, *}, V. P. Andreychuk¹, R. Kh. Khairanov¹, I. G. Margamov⁵, L. A. Pesin^{1, **}

¹South Urals State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia

²South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

³Evonik Operations GmbH, Dossenheim, 69221 Germany

⁴Physical and Technical Institute, National Research Nuclear University MEPHI, Snezhinsk, 456776 Russia

⁵Institute of Engineering Science, Urals Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620049 Russia

*e-mail: vika_m@list.ru

**e-mail: pesinla@mail.ru

Changes in the molecular composition of the F-2ME poly(vinylidene fluoride) film during its chemical dehydrofluorination and subsequent aging were studied by IR spectroscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction methods. The products of side chemical reactions were also identified. The reaction time increasing from 10 to 40 min leads to an increase of the samples thickness, of the concentration of double carbon-carbon bonds and ethoxy groups and of the absorption peaks intensity. The peak with maximum at 3100 cm⁻¹ is presumably associated with stretching vibrations of =C–H-bonds at the double carbon-carbon bond. Seven days after synthesis, new peaks appeared in the samples spectra at 1840 and 2040 cm⁻¹ and began to grow. The intensities of the ones are proportional to each other and the greater the longer the duration of synthesis. Both features are characteristics of the IR spectrum of potassium hydrogen fluoride. Changes in the IR absorption spectra were analyzed after a year of storage of all samples on air. Also it was done for the sample with the 40 min synthesis duration after it's additional washing in a mixture of acetone and distilled water after 467 days of storage.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), chemical dehydrofluorination, aging, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, double carbon-carbon bonds, ethoxy groups, C–H-bonds, component analysis, potassium hydrogen fluoride, O–H-bonds.

УДК 621.35

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА

© 2022 г. А. В. Храменкова^а, *, Д. Н. Арискина^а, В. В. Мощенко^а, О. Е. Положенцев^б^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, 346428 Россия^бЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: anna.vl7@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 27.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

Показана возможность получения гибридных покрытий на основе оксидных соединений кобальта и никеля, иммобилизованных в полимерную матрицу хитозана, на поверхности нержавеющей стали AISI 304 с использованием метода нестационарного электролиза. Проведено исследование морфологии и структуры поверхности разработанных гибридных покрытий с помощью растровой электронной микроскопии. По данным рентгеноспектрального микроанализа основными элементами гибридных покрытий являются O, C, Co, Ni. Методом ИК-спектроскопии доказано образование полиэлектролитных комплексов и факт иммобилизации оксидов металлов в полимерной матрице хитозана. Исследование фазового состава разработанных гибридных покрытий проводили с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Расшифровка дифрактограммы была затруднена ввиду рентгеноаморфности структуры и высокой степени дисперсности вещества покрытий. Поэтому структура и наиболее вероятные основные фазы разработанного гибридного покрытия были определены только с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что оксидные соединения в составе покрытия находятся в виде агломератов частиц. Показано, что результаты исследования структуры гибридных покрытий, полученных с помощью разных физико-химических методов анализа, коррелируют между собой и взаимно дополняют друг друга.

Ключевые слова: гибридные покрытия, оксиды металлов, иммобилизация, переменный асимметричный ток.

DOI: 10.31857/S1028096022090072

ВВЕДЕНИЕ

Получение покрытий на основе оксидов переходных металлов привлекает все большее внимание исследователей благодаря возможности их применения в различных областях науки и техники [1]. Известно, что оксидные материалы и покрытия на их основе широко используют в магнитных устройствах, солнечных элементах, в качестве электрохромных тонких пленок, гетерогенных катализаторов и для защиты металлов от коррозии [1–4]. Переходные металлы и их оксиды представляют большой интерес для использования в качестве антиоксидантов, антибактериальных, противогрибковых и противовоспалительных средств [5]. Согласно литературным данным, антибактериальной активностью обладают наночастицы Ag, Cu, TiO₂, MgO, CuO, ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MoO₃, NiO, CoO, CoFe₂O₄ [6–13].

Кроме того, наночастицы оксидов никеля и кобальта обладают также противоопухолевыми свойствами наряду с достаточно низкой цитотоксической активностью [2].

Большое развитие получило направление, связанное с получением органо-неорганических гибридных материалов, что позволило создавать материалы и покрытия на их основе с уникальными характеристиками за счет синергии свойств составляющих их частей [14–17]. Например, гибридные полимер-оксидные материалы могут сочетать в себе биоактивность неорганических компонентов и механические свойства полимеров. К таким полимерам можно отнести хитозан – биоразлагаемый полисахарид, обладающий фунгицидными и бактерицидными свойствами, имеющий высокие сорбционные характеристики [18].

В настоящее время органо-неорганические покрытия получают в основном физическими и химическими методами: осаждением из газовой фазы, методом химического осаждения из растворов, золь-гель методом, пиролизом [19–21]. Среди методов направленного синтеза покрытий подобного рода особого внимания заслуживает метод нестационарного электролиза, который основан на использовании периодически переменных (симметричных, асимметричных и пульсирующих) токов. Переменный ток дает возможность нанесения покрытий при пониженных температурах, делает процесс более энергетически выгодным ввиду возможности использования низких напряжений, увеличивает скорость электролиза и, соответственно, производительность процесса, позволяет в широком интервале изменять физико-химические свойства покрытий с помощью параметров электролиза (плотности тока, состава и концентрации компонентов электролита) [22–25].

Целью настоящей работы является получение гибридных покрытий на основе оксидов кобальта и никеля, иммобилизованных в полимерной матрице хитозана, на поверхности стали марки AISI 304 с использованием переменного асимметричного тока и исследование их структуры.

МЕТОДИКА

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали марки AISI 304 размером 30 × 20 мм (с обеих сторон), материалом противоэлектродов служил никель. В состав электролита входили следующие компоненты: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 80.0–100.0 г/л; хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 20.0–30.0 г/л; нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – 20.0–30.0 г/л; ПАВ (полиЭХГДМА) – 2.0–4.0 г/л; хитозан (пищевой водорастворимый производства ООО “Биопрогресс”) – 1.5–3.0 г/л. Соотношение плотностей средних за период электролиза катодного и анодного токов $j_k : j_a$ составило 2. Процесс формирования покрытий проводили при комнатной температуре, pH 2–3, в течение 60 мин.

Морфологию полученных на поверхности нержавеющей стали гибридных покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200 с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30 (ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ)). Для установления структуры и фазового состава разработанных гибридных покрытий использовали порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'tra (излучение – $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, скорость съемки

5 град/мин) и просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE (длина камеры 567 мм, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0.12 нм) (РЦ “Нанотехнологии” СПбГУ). Измерение оптических спектров в ИК-области проводили на лабораторном инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 70 в диапазоне 50–5000 cm^{-1} , со стандартным спектральным разрешением 0.5 cm^{-1} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гибридные полимер-оксидные покрытия наносили на предварительно подготовленную поверхность нержавеющей стали марки AISI 304. Сопоставление РЭМ-изображений поверхности полученных покрытий (рис. 1) при разном увеличении позволило выявить следующее. На РЭМ-изображении, полученном при увеличении ×1000, видно, что поверхность состоит из отдельных фрагментов, разделенных трещинами (рис. 1а). Такая морфология характерна для кислородных соединений переходных металлов [26]. В то же время на снимках найдены некоторые светлые агрегаты, равномерно распределенные по поверхности покрытия. При большем увеличении (рис. 1б) видно, что морфология поверхности несколько неоднородна из-за присутствия полимерной сетки. Из анализа литературных данных известно, что такая структура присуща полиэлектролитным комплексам хитозана [27–29].

Данные рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) показали, что основными элементами в полученном на поверхности нержавеющей стали гибридном покрытии являются С, О, Со, Ni и Fe. Наличие углерода в элементном составе покрытия уже может служить косвенным подтверждением осаждения хитозана в процессе электролиза. Известно, что при pH < 6.3 аминогруппа хитозана протонируется, и он становится катионным полиэлектролитом [30]. Вероятно, молекулы хитозана в электролите приобретают положительный заряд и в процессе электролиза в катодный полупериод двигаются к электроду, осаждаясь на подложке в виде тонкой пленки.

Исследование фазового состава разработанных гибридных покрытий проводили с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Расшифровка дифрактограммы затруднена ввиду рентгеноаморфности структуры и высокой степени дисперсности вещества покрытий (рис. 2а). Определение фазового состава с помощью ПЭМ осуществляли путем сопоставления межплоскостных расстояний, определенных по электронограммам (рис. 2б), со справочными значениями [31]. Было установлено, что основными фазами гибридного покрытия являются CoO и Ni(OH)₂ (табл. 2). Также дан-

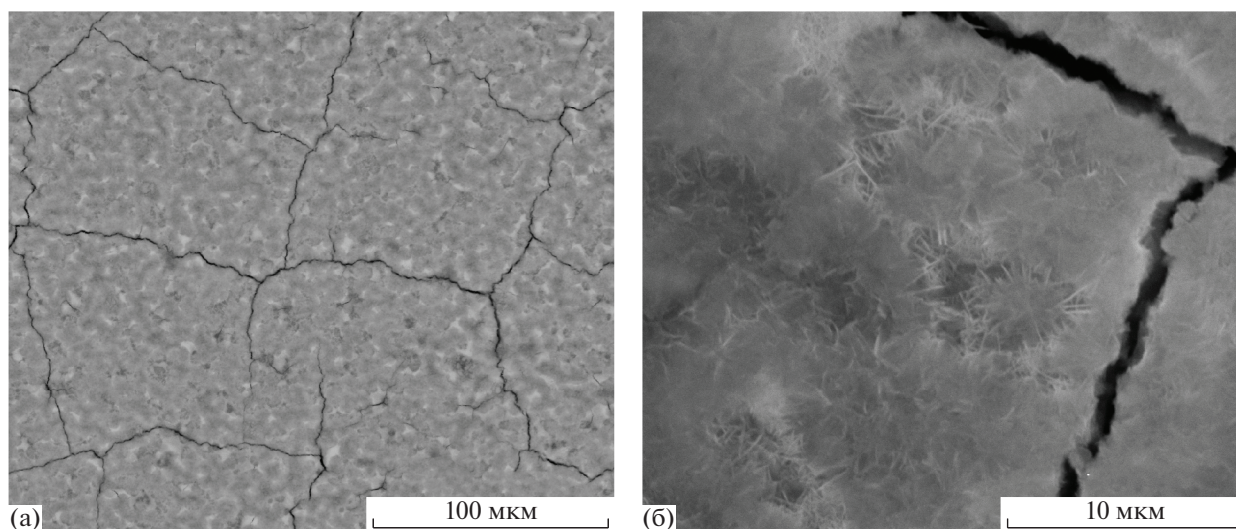


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности гибридного покрытия при разном увеличении: $\times 1000$ (а) и $\times 10000$ (б).

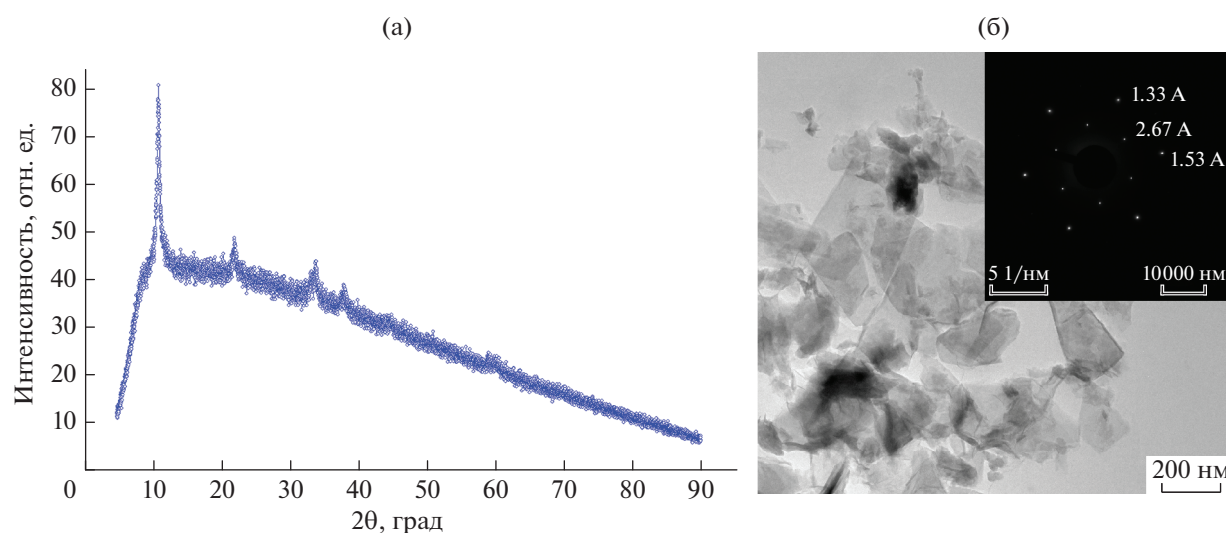


Рис. 2. Дифрактограмма гибридного покрытия (а) и результаты измерений методом ПЭМ (б), совмещенные с электронограммой (на вставке).

ные ПЭМ визуально позволяют сделать вывод, что оксидные соединения в составе покрытия находятся в виде агломератов частиц (рис. 2б).

Для убедительного доказательства факта осаждения хитозана под действием переменного асимметричного тока, включения его в состав покрытия и образования полиэлектролитных комплексов проводили исследование разработанных гибридных покрытий с помощью ИК-спектроскопии [32–40].

На ИК-спектрах чистого хитозана и полученного электролизом гибридного покрытия (табл. 3) обнаружены пики, присущие “ножничным” колебаниям NH_2 -групп. На спектре гибридного покрытия они смещены в область более низких волновых чисел (1617.7 см^{-1}) по сравнению со

спектром чистого хитозана (1627.8 см^{-1}) [36]. Последнее может говорить о раскрытии цепи и химической иммобилизации оксидов, например,

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа гибридного покрытия

Элемент	Содержание элементов в покрытии	
	мас. %	ат. %
C	6.2	14.0
O	34.3	58.4
Fe	0.9	0.5
Co	46.2	21.4
Ni	12.4	5.7

Таблица 2. Фазовый состав гибридного покрытия, основанный на данных электронограмм

Межплоскостное расстояние d , Å		Фаза
Экспериментальное	Табличное	
2.67	–	Не идентифицирована
1.53	1.50	CoO
1.33	1.34	Ni(OH) ₂

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии гибридного покрытия и чистого хитозана

№	Полоса поглощения, см ⁻¹	Функциональная связь	Ссылка на источник
Хитозан			
1	3489.0	Валентные колебания –O–H групп молекул межслоевой воды	[32]
2	3344.3	Группы –OH и –NH ₂	[33]
3	2884.3	Валентные колебания CH ₂ групп пиранозного кольца	[34, 35]
4	1627.8	Ножничные колебания NH ₂ групп	[36]
5	1378.0	Симметричная угловая деформация CH ₃	[37]
6	1151.4	Валентные колебания C–O	[35]
7	1062.7	(при –C–O–C– в гликозидной связи)	
Гибридное покрытие			
8	1617.7	Ножничные колебания NH ₂ -групп	[36]
9	598.4	Поверхностная дисперсная фаза оксида кобальта CoO	[38, 39]
10	132–307.6	Продольные акустические моды NiO	[40]

CoO, в полимерной матрице хитозана. Сопоставление спектров чистого хитозана и гибридного покрытия также свидетельствует об исчезновении на спектре последнего полос поглощения, характерных для –C–O–C– и CH₂ групп полисахарида. Это может свидетельствовать об образовании особо прочных связей между этими функциональными группами полисахарида и оксидов металлов [41].

Таким образом, результаты исследования структуры гибридных покрытий, полученных с помощью разных физико-химических методов анализа, коррелируют между собой и взаимно дополняют друг друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования на поверхности нержавеющей стали марки AISI 304 гибридных покрытий на основе оксидных соединений переходных металлов (Co, Ni) и хитозана при поляризации переменным асимметричным током. По данным рентгеноспектрального микроанализа основными элементами в составе по-

крытия являются С, О, Со, Ni. Наличие углерода в элементном составе служит косвенным подтверждением соосаждения хитозана и иммобилизации наночастиц оксидов металлов в полимерной матрице. По данным ПЭМ наиболее вероятными основными фазами вещества разработанного гибридного покрытия являются CoO, Ni(OH)₂. Данные ИК-спектроскопии подтвердили факт иммобилизации оксидных соединений в полимерной матрице хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casella I.G. // J. Electroanalyt. Chem. 2002. V. 520. P. 119. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00642-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00642-3)
2. Anand G.T., Nithiyavathi R., Ramesh R. et al. // Surf. Interfaces. 2020. V. 18. P. 100460. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100460>
3. Raeisi M., Alijani H.Q., Peydayesh M. et al. // Bioprocess Biosys. Engin. 2021. V. 44. P. 1423. <https://doi.org/10.1007/s00449-021-02518-6>

4. Wang Y., Lu X., Yuan N., Ding J. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 849. P. 156222.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156222>
5. Zollfrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J.P. // *Materials Sci. Engin. C.* 2012. V. 32. Iss. 1. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>
6. Rufus A., Sreeju N., Daizy P. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 94206.
<https://doi.org/10.1039/C6RA20240C>
7. Sharma P., Rana D.S., Ahmad U. // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2016. V. 8. № 11. P. 1014.
<https://doi.org/10.1166/nnl.2016.2189>
8. Moodley J.S., Krishna S.B.N., Pillay K. et al. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 9. № 1. P. 015011.
<https://doi.org/10.1088/2043-6254/aaabb2>
9. Yuan Y.G., Peng Q.L., Gurunathan S.J. // *Mol. Sci.* 2017. V. 18. № 3. P. 569.
<https://doi.org/10.3390/ijms18030569>
10. Hameed A.S.H., Karthikeyan C., Ahamed A.P. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 24312.
<https://doi.org/10.1038/srep24312>
11. Saxena V., Chandra P., Pandey L.M. // *Nanosci.* 2018. V. 8. № 8. P. 1925.
<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0863-0>
12. Trujillo W., Zarria J., Pino J. et al. // *Subtilis J. Phys.: Conf. Series.* 2018. V. 987. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/987/1/012044>
13. Davarpanah A.M., Rahdar A., Dastnae M.A. et al. // *J. Molecular Struct.* 2019. V. 1175. P. 445.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.092>
14. Brunet E., Colon J.L., Clearfield F. *Tailored Organic-Inorganic Materials.* John Wiley & Sons, Inc., 2015. 469 p.
15. Choudhary N., Islam Md.A., Kim J.H. et al. // *Nano Today.* 2018. V. 19. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.007>
16. Park Y.-S., Kim H., Cho B. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 27. P. 17489.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b01856>
17. Sosa J.D., Bennett T.F., Nelms K.J. et al. // *Crystals.* 2018. V. 8. P. 325.
<https://doi.org/10.3390/cryst8080325>
18. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. // *Carbohydrate Polymers.* 2004. V. 55. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.08.005>
19. Raj R.A., Alsaihi S.M.S., Devanesan S. // *J. Metals.* 2017. 10. № 5. P. 460.
<https://doi.org/10.3390/ma10050460>
20. Amanulla A.M., Shahina S.K.J., Sundaram R. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2018. V. 183. P. 233.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.04.034>
21. Raja A., Ashokkumar S., Marthandam R.P. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2018. V. 181. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.02.011>
22. Bayeshov A., Bayeshova A., Abizhanova D., Abduvaliyeva U. // *Orient. J. Chem.* 2019. V. 35. №2. P. 689.
<https://doi.org/10.13005/ojc/350225>
23. Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Dolinina A.S., Ustyugov A.M. // *Key Engineering Materials.* 2016. V. 712. P. 65–70.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.712.65>
24. Glebov M.V., Kireev S.Yu., Kireeva S.N. // *IOP Conf. Series: Materials Sci. Engin.* 2019. V. 537. P. 022010.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/537/2/022010>
25. Bespalova Zh.I., Khramenkova A.V. // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. № 3. P. 433.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-433-450>
26. Khramenkova A.V., Ariskina D.N., Yatsenko E.A. // *Chernye Metally.* 2020. V. 10. P. 39.
27. Sytina E.V., Tenchurin T.H., Rudyak S.G. et al. // *Molecular Medicine.* 2014. V. 6. P. 38.
28. Liu Y., Cai Z., Sheng L. et al. // *Carbohydrate Polymers.* 2019. V. 212. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.079>
29. Wu L.-Q., Gadre A.P., Yi H. et al. // *Langmuir.* 2002. V. 18. P. 8620.
<https://doi.org/10.1021/la020381p>
30. Patake V.D., Ghogare T.T., Gulbake A.D., Lokhande C.D. // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. P. 1063.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1054-7>
31. Миркин Л.И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.* М.: Государственное издательство физико-математических литературы, 1961. 862 с.
32. Elabd A.A., Zidan W.I., Abo-Aly M.M. et al. // *J. Environmental Radioact.* 2014. V. 134. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.008>
33. Fideles T.B., Santos J.L., Tomás H. et al. // *Open Access Library J.* 2018. V. 5. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.4236/oalib.1104336>
34. Demir D., Ofkeli F., Ceylan S., Karagulle N.B. // *JOTCSA.* 2016. V. 3. № 3. P. 131.
<https://doi.org/10.18596/jotcsa.00634>
35. Pawlak A., Mucha M. // *Thermochimica Acta.* 2003. V. 396. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00523-3)
36. Chattopadhyay S., Dash S.K., Mahapatra S.K. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2014. V. 19. P. 399.
<https://doi.org/10.1007/s00775-013-1085-2>
37. Azevedo J.R., Sizilio R.H., Brito M.B. et al. // *J. Therm. Analit. Calorim.* 2011. V. 106. P. 685.
<https://doi.org/10.1007/s10973-011-1429-5>
38. Meza D.R.A., Gastélum M.I.S., Sicairos S.P. et al. // *Revista de Ciencias Tecnológicas (RECIT).* 2019. V. 2. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.37636/recit.v214044>
39. He D., Liu Y., Zhao T. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 409.
<https://doi.org/10.1007/s11051-007-9265-z>
40. Maniammal K., Madhu G., Biju V. // *Nano-Structures & Nano-Objects.* 2018. V. 16. P. 266.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.07.007>
41. Zhang D., Wang J., Pan X. // *J. Hazardous Mater. B.* 2006. V. 138. P. 589.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006/05/092>

Study of the Structure of Hybrid Coatings on the Surface of Stainless Steel Obtained Using Alternating Asymmetric Current

A. V. Khramenkova^{1, *}, D. N. Ariskina¹, V. V. Moshchenko¹, O. E. Polozhentsev²

¹*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia*

²*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

**e-mail: anna.vl7@yandex.ru*

The possibility of formation of hybrid coatings based on cobalt and nickel oxides immobilized in a chitosan polymer matrix on the surface of AISI 304 stainless steel using non-stationary electrolysis method was shown. The study of the morphology and surface structure of the coatings developed was carried out using scanning electron microscopy. According to X-ray spectral microanalysis, the main elements of hybrid coatings were O, C, Co, Ni. The formation of polyelectrolyte complexes and the fact of metal oxides immobilization in chitosan polymer matrix have been proved by IR spectroscopy. The study of phase composition of the hybrid coatings developed was carried out using X-ray diffraction and transmission electron microscopy methods. The identification of X-ray diffraction patterns was difficult because of the amorphous structure and high dispersity of the coating substance. Therefore, the structure and most probable main phases of the hybrid coatings developed were established using transmission electron microscopy. It has been established that oxide compounds of the coating represent particle agglomerates. It was shown that the results of the structure investigation of hybrid coatings obtained using different physicochemical methods are correlated and complementary.

Keywords: hybrid coatings, metal oxides, immobilization, non-stationary electrolysis.

УДК 539.26:539.23:535.37

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФТОРИДА ЛИТИЯ С СЕРЕБРЯНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НА АМОРФНОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2022 г. Н. А. Иванов^{а, *}, В. Л. Паперный^б, С. С. Колесников^а,
С. А. Небогин^а, Л. И. Брюквина^{с, **}

^аИркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, 664074 Россия

^бИркутский государственный университет, Иркутск, 664003 Россия

^сИркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: ivnik@istu.edu

**e-mail: baikal@ilph.irk.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 24.01.2022 г.

Тонкие поликристаллические пленки фторида лития с наночастицами Ag на стеклянных подложках исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. Для формирования образцов пленок использовали метод вакуумного термического осаждения на подложки из силикатного стекла. Проведены исследования последовательного и одновременного (параллельного) напыления LiF и Ag на стеклянную подложку. Установлено, что сформированные наночастицы серебра, независимо от напыления, являются кристаллическими с наиболее выраженной ориентацией плоскостью (111), либо плоскостями (111) и (200). Показано влияние температуры на эффективность формирования серебряных наночастиц. Вследствие подогрева напыленной пленки LiF с наночастицами серебра появляется интенсивный дифракционный пик (200) наряду с пиком (111), что свидетельствует о поликристаллическости пленки LiF (разориентации кристаллических зерен). Методом электронной сканирующей микроскопии подтверждено образование поликристаллической пленки LiF с наночастицами серебра при термическом осаждении. Установлено более эффективное образование кристаллических наночастиц серебра в пленке фторида лития при последовательном осаждении LiF и Ag. Показано, что размеры областей когерентного рассеяния наночастиц фторида лития и серебра связаны взаимно-обратным образом. Увеличение средних размеров областей когерентного рассеяния серебра приводит к уменьшению областей когерентного рассеяния фторида лития и наоборот. Изменения размеров областей когерентного рассеяния влияют на изменения параметров кристаллических решеток LiF и Ag. Параметр кристаллической решетки увеличивается с увеличением областей когерентного рассеяния.

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, тонкие пленки, фторид лития, наночастицы серебра, термическое осаждение, электронная сканирующая микроскопия, область когерентного рассеяния, люминесценция, центры окраски.

DOI: 10.31857/S1028096022090059

ВВЕДЕНИЕ

При радиационном создании центров окраски в кристаллических пленках на основе щелочно-галоидных кристаллов с металлическими наночастицами благородных металлов наблюдают ряд явлений, связанных с поверхностным плазмонным резонансом наночастиц в видимой и УФ-области спектра [1–3]. Происходит повышение добротности резонаторов микроизлучателей (может достигать до 30), наряду с таким же увеличением действующего на частицу поля по сравнению с полем

падающей световой волны. Эффективность вызванных светом нелинейных процессов в области нахождения частицы повышается из-за этого на много порядков [4]. Существенную роль играют несколько параметров наночастиц: тип металла, концентрация, форма частиц, их упорядоченность, ориентация наночастиц относительно направления поляризации падающего излучения.

Синтез и нелинейные оптические свойства пленок LiF, содержащих наночастицы золота, были изучены ранее [5]. В настоящем исследова-

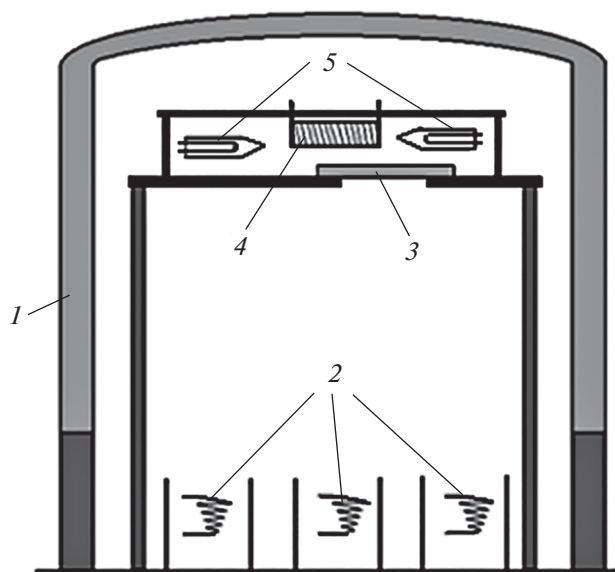


Рис. 1. Вакуумная камера для напыления диэлектрических и металлических пленок: 1 – откидной колпак; 2 – испарители; 3 – подложка; 4 – терморезистор; 5 – лампы подогрева.

нии были поставлены задачи: выяснить структуру кристаллических пленок фторида лития, содержащих наночастицы серебра на аморфных подложках, механизм формирования серебряных наночастиц, влияние условий создания пленок на концентрацию и размеры металлических наночастиц. Все эти факторы существенно влияют на оптические характеристики и вероятность квантовых переходов в люминесцирующих центрах, создаваемых в пленках, и на эффективность процессов рассеяния излучения.

Выбор объектов исследования обусловлен несколькими факторами. Во-первых, кристаллы с кубической структурой, к которым принадлежит LiF, являются удобными модельными объектами для исследования [6–11]. Во-вторых, в присутствии внедренных металлических наночастиц происходит увеличение концентрации люминесцирующих радиационных дефектов (F_2 , F_3^+ , F_2^+ и других центров окраски) [12–15]. В-третьих, фторид лития с центрами окраски является эффективной средой, на основе которой разработан ряд перестраиваемых по частоте лазеров [16, 17]. В связи с этим, весьма перспективным является исследование таких сред с целью получения высоких коэффициентов усиления за счет влияния локального поля наночастиц на квантовые переходы лазерно-активных центров окраски и эффекта микрорезонаторов в среде. Это позволит разработать материальную базу для создания элементов скоростных переключающих устройств с

одновременным усилением излучения в среде, так как кристаллы с центрами окраски с внедренными наночастицами являются оптически нелинейными элементами. Также, щелочно-галогидные кристаллы и пленки являются перспективными материалами для создания на их основе оптоэлектронных элементов и активных планарных волноводов [18, 19], что обусловлено их высокой оптической прозрачностью в широкой спектральной области и высокой оптической прочностью. Для эффективной передачи сигнала по волноводу нужно устранить оптические потери в волноводе, которые могут быть связаны как со структурными неоднородностями в объеме пленки, приводящими к рассеянию излучения, так и с паразитным поглощением дефектами кристалла и неактивными радиационно-наведенными центрами. В связи с этим, цель работы состояла в исследовании кристаллической структуры пленок, формируемых при различных условиях на аморфной подложке, и оценке влияния металлических наноразмерных частиц на структуру и концентрацию активных центров окраски.

Методом получения композитов на основе кристаллов с наноразмерными металлическими частицами было выбрано термическое осаждение кристаллической пленки на аморфную подложку с одновременным или последовательным напылением металла. В качестве подложки использовали полированные пластинки из натриево-кальциевого силикатного стекла. Выбор аморфного материала в качестве подложки обусловлен тем, что при напылении на кристаллический материал происходит рост кристаллической пленки с заданной подложкой ориентацией кристаллических плоскостей. В случае аморфной подложки можно варьировать направление кристаллизации пленки путем изменения условий напыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы пленок формировали методом вакуумного термического осаждения на подложках из силикатного стекла. Осаждение пленок происходило в вакуумной камере, схема которой представлена на рис. 1.

Напыление проводили с помощью резистивных испарителей, представляющих собой конусообразные спирали из вольфрамовой проволоки, которые при пропускании по ним тока до 20 А нагревались до температуры порядка 3000 К. Испарители находились на расстоянии 15 см от подложки. После подготовки навесок испаряемых материалов и подложки камеру откачивали до давления 10^{-5} Торр и проводили напыление. В зависимости от поставленной задачи подложку

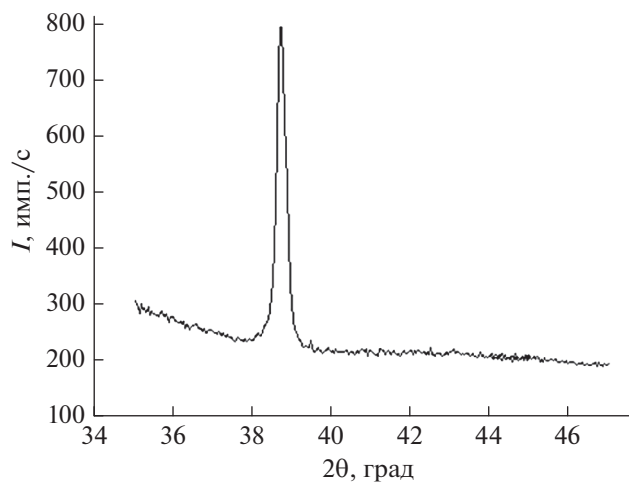


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы от образца 1.

могли подогреть до температуры 600 К с помощью двух ламп накаливания мощностью 100 Вт, размещенных в корпусе держателя подложки. Контроль температуры проводили с помощью термодатчика (терморезистора): сопротивление измеряли омметром, значение температуры определяли из градуировочного графика терморезистора.

Для исследования последовательного напыления было подготовлено шесть образцов, подложкой служила стеклянная пластинка: Образец 1 представлял собой два слоя LiF по 200 мг каждый. Образец 2 состоял из последовательно напыленных слоев LiF (200 мг), Ag (20 мг) и вновь LiF (200 мг). Образец 3 содержал те же слои, что и образец 2, но с большим количеством Ag (40 мг). Образцы 2Т и 3Т были получены, соответственно, из образцов 2 и 3 отжигом при 870 К в течение 60 мин. Образец 4 состоял из слоя LiF (200 мг), Ag (50 мг) и LiF (200 мг), последовательно напыленных на нагретую до 570 К подложку. Образец 5 состоял из слоев LiF (220 мг), Ag (10 мг), напыленных на нагретую до 620 К подложку.

Для исследования параллельного напыления LiF и Ag на стеклянную подложку было выбрано три образца. Первый образец с напылением 10 мг Ag и 220 мг LiF (образец 6). Второй – с напылением 98 мг Ag и 800 мг LiF (образец 7). Третий – с напылением 44 мг Ag и 200 мг LiF (образец 8). Напыление проводили при подогреве подложки до 620 К.

Все дифракционные данные были получены на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000. Съемка проведена с фокусировкой по Брэггу–Брентано, с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и монохроматора на дифрагированном пучке, при

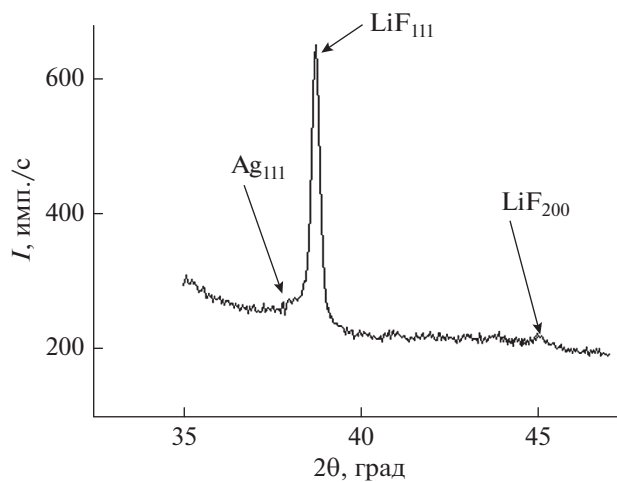


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы от образца 2.

напряжении 40 кВ и токе 50 мА. При оценке экспериментальных данных учитывали, что кристаллическая решетка металлического серебра относится к той же пространственной группе, что и LiF ($Fm-3m$), и параметры обеих решеток очень близки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент с образцом 1 в области $2\theta = 35^\circ-47^\circ$ показал, что пленка LiF полностью ориентирована плоскостью (111) параллельно подложке, т.е. был обнаружен только пик на $2\theta = 38.797^\circ$, а пик, соответствующий плоскости (200) ($2\theta = 45.104^\circ$), отсутствовал (рис. 2).

Для образцов 2 и 3 картина дифракции несколько иная. На дифрактограммах образцов 2 и 3 присутствуют слабые пики, соответствующие решетке Ag и плоскости (200) решетки LiF (рис. 3).

Анализ дифрактограмм образцов 2Т и 3Т показал, что после отжига LiF полностью стал аморфным, т.е. дифракционных пиков, соответствующих его структуре, не было обнаружено. Однако усилились рефлексы, соответствующие серебряной решетке, что свидетельствует о более эффективном формировании металлических наночастиц в отожженных образцах.

Дифрактограмма образца 4 существенно отличается от всех рассмотренных ранее (рис. 4), где фторид лития преимущественно ориентирован плоскостью (111) параллельно подложке. В дифракционной картине от образца 4 присутствуют пики, соответствующие различным плоскостям, т.е. подложка LiF по структуре похожа на поликристаллическую пленку. Пики, относящиеся к решетке LiF (от (111) при $2\theta = 38.797^\circ$ и от (200) при $2\theta = 45.104^\circ$) раздвоены, и этот эффект умень-

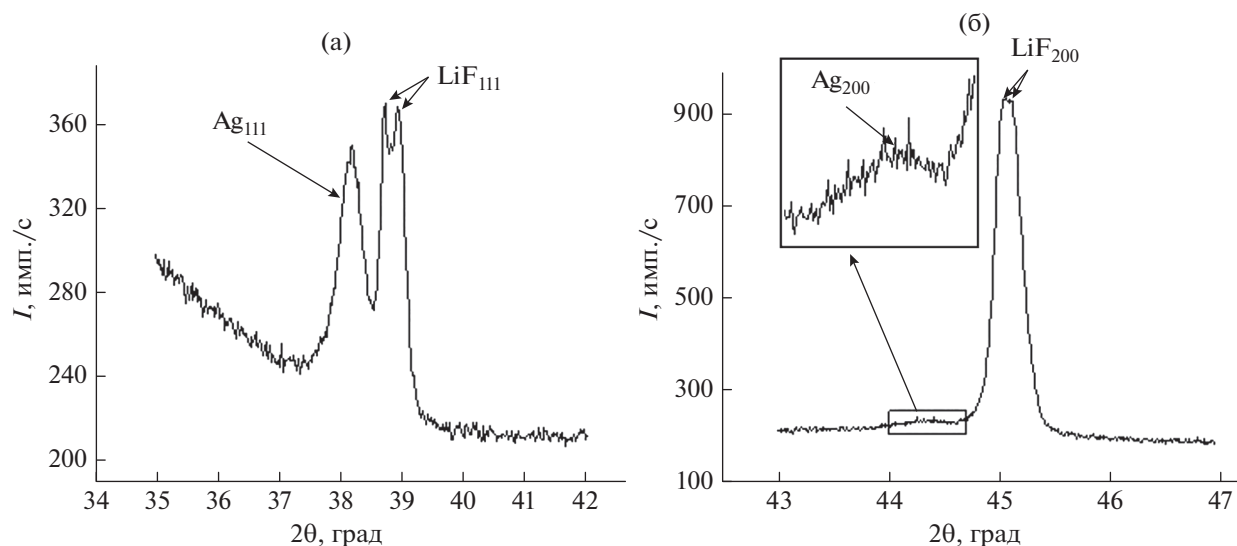


Рис. 4. Фрагменты дифрактограммы от образца 4.

шается с увеличением угла дифракции. Предположительно это обусловлено дифракцией от верхнего и нижнего слоев пленки LiF. Пики, соответствующие решетке серебра (от (111) и (200) при $2\theta = 38.1^\circ$ и 44.09° , соответственно) широкие и интенсивные, что очевидно, говорит о преимущественной ориентации частиц серебра плоскостью (111). Интенсивность пиков отражает высокую степень кристалличности наночастиц серебра. Однако дифракционные пики широкие, что указывает на маленький размер кристаллитов [20].

Для определения размеров областей когерентного рассеяния использовали метод приближения профилей дифракционных линий к функции Фойгта. Были получены параметры (гауссова и лоренцева ширины W_G и W_L) функций Фойгта для наблюдаемых профилей, из которых были вычтены параметры, соответствующие инструментальному уширению. По полученным параметрам физических профилей рассчитывали раз-

меры областей когерентного рассеяния, усредненные по объему и по поверхности. В табл. 1 представлены данные о средних ($\langle D \rangle$) и наиболее вероятных по поверхности и по объему ($D_{S_{\text{верх}}}$ и $D_{V_{\text{верх}}}$) значениях размеров областей когерентного рассеяния, а также параметры кристаллических решеток a , рассчитанные по рефлексу 111.

Из табл. 1 следует, что в образцах 2 и 3, где присутствуют наночастицы серебра со средними размерами 75 \AA , области когерентного рассеяния для LiF несколько меньше, чем в образце 1 (напыление LiF без серебра). В образце 3 эти области меньше, чем в образце 2, что может свидетельствовать о влиянии серебра на размеры областей когерентного рассеяния LiF. В образце 3 с содержанием серебра в два раза больше, чем в образце 2, изменения областей когерентного рассеяния LiF также различны. Кроме того, в образцах 2 и 3 обнаружены слабые рефлексы от плоскостей (200) решетки LiF (рис. 4), что свидетельствует о том, что

Таблица 1. Значения размеров областей когерентного рассеяния и параметры кристаллических решеток, рассчитанные по рефлексу 111, для образцов, полученных при последовательном напылении

Образец	$\langle D \rangle, \text{ \AA}$		$D_{S_{\text{верх}}}, \text{ \AA}$		$D_{V_{\text{верх}}}, \text{ \AA}$		$a, \text{ \AA}$	
	LiF	Ag	LiF	Ag	LiF	Ag	LiF	Ag
1	525		227		413		4.02943	
2	489	74	257		394	36	4.02847	4.07495
3	419	75	91		318	46	4.02768	4.07785
2T		425		293		343		4.07936
3T		496		242		394		4.08745
4		212				101		4.08359

слои LiF уже не полностью ориентированы плоскостью (111) параллельно подложке, как в образце 1, и присутствуют кристаллиты с другой ориентацией. Также можно отметить, что вместе с увеличением областей когерентного рассеяния увеличиваются и параметры кристаллической решетки как для LiF, так и для Ag (табл. 1). Обобщая, можно отметить, что определенные размеры областей когерентного рассеяния серебра дают возможность судить не столько о размерах наночастиц, сколько о толщине слоя кристаллического серебра, образованного напылением.

Таким образом, варьированием параметров осаждения пленок, последующей термической обработки и изменением условий введения металлических наночастиц возможно получить нано- и микроразмерные слои требуемого качества для создания планарных волноводов с низкими оптическими потерями.

Проведена оценка эффективности образования лазерно-активных центров окраски при радиационном воздействии в пленках в присутствии металлических наночастиц. Исследовали влияние наноразмерных частиц на образование F_2 -центров окраски (полоса поглощения имеет $\lambda_{\text{макс}} = 445$ нм, излучение наблюдают в диапазоне 640–670 нм), на основе которых разработаны перестраиваемые лазеры для генерации излучения в красной области спектра. Исследование проводили на образце 3Т. В качестве реперного образца взят образец 1. По спектрам люминесценции было определено, что концентрация F_2 -центров в пленке LiF с частицами серебра примерно в восемь раз выше, чем в реперном образце (рис. 5).

Увеличение интенсивности люминесценции можно объяснить следующими причинами. Пленка с наночастицами серебра имеет более высокую дефектность, а значит, более высокую концентрацию анионных вакансий, в результате захвата электронов, которыми образуются F - и F -агрегатные центры (среди них F_2 , F_3^+ , F_2^+ и другие). Также наноразмерные частицы серебра могут служить стоком для дырочных центров, в результате чего снижается вероятность рекомбинации электронных F -агрегатных центров и дырочных центров.

При изучении различий параллельного и последовательного методов напыления слоев LiF и Ag выяснили, что для образца с параллельным напылением 10 мг Ag (образец 6) были получены два пика, соответствующие отражениям от плоскостей (111) и (200) решетки LiF (в диапазоне $2\theta = 36^\circ$ – 48°), а отражений от плоскостей решетки серебра не наблюдали. Причем, пик от плоскости (200) решетки LiF был существенно более интен-

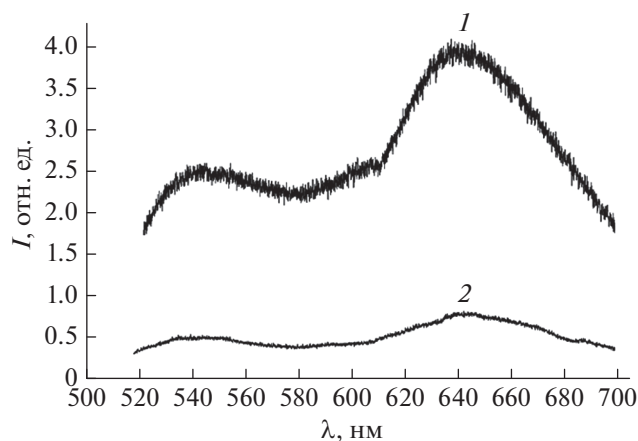


Рис. 5. Спектры люминесценции пленок LiF/Ag (1) и LiF (2), облученных рентгеновским излучением при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{макс}} = 488$ нм.

сивным, чем от (111), что свидетельствует о преимущественной ориентации слоев в пленке LiF параллельно плоскости стеклянной подложки.

Сравнение с данными, полученными для образца 5 с аналогичным количеством серебра, но синтезированного при последовательном напылении, показывает, что в дифракционном спектре присутствуют пики, соответствующие отражениям от плоскостей (111) решетки Ag. Однако отражений от плоскости (200) Ag не было обнаружено, что свидетельствует о том, что в образце с последовательным напылением серебряные пленки состоят из частиц ориентированных преимущественно плоскостью (111). Отсутствие пиков, соответствующих решетке серебра, в спектрах для образца с параллельным напылением свидетельствует о том, что при параллельном напылении незначительного количества серебра оно растворяется в решетке LiF, образуя, возможно, твердый раствор. Второй причиной отсутствия пиков серебра при параллельном напылении может быть образование кластеров серебра, а не моноили поликристаллических наночастиц.

Образец 7, полученный параллельным напылением 98 мг Ag и 800 мг LiF, был приготовлен с целью проверки, как именно увеличение процентного содержания серебра скажется на свойствах и структуре пленок. Дифрактограмма этого образца показана на рис. 6. Видны четкие пики, соответствующие отражениям от плоскостей (111) и (200) решетки серебра, что может свидетельствовать о присутствии кристаллических наночастиц серебра. Дифрактограмма образца 8, содержащего меньшее количество и Ag, и LiF, не отличается от представленной на рис. 6, но имеет

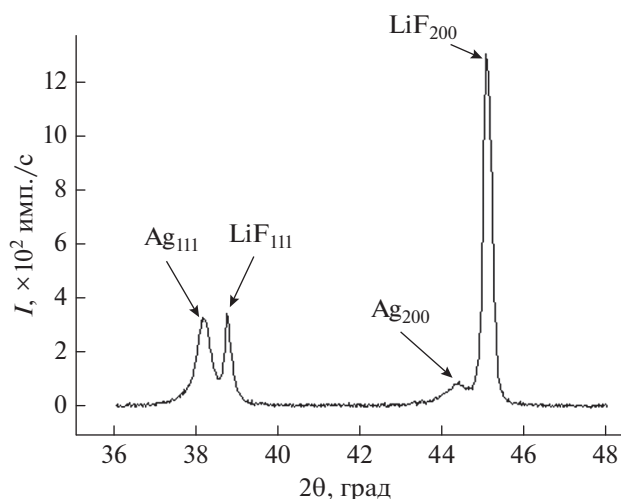


Рис. 6. Фрагмент дифрактограммы от образца 7.

меньшие по интенсивности дифракционные линии.

Для определения средних размеров областей когерентного рассеяния использовали метод подгонки профилей дифракционных линий к функции Фойгта. Результаты расчетов средних размеров областей когерентного рассеяния приведены в табл. 2. Из представленных данных следует, что размеры областей когерентного рассеяния серебра растут с увеличением его концентрации, а в образцах 7 и 8, в которых концентрация серебра не сильно отличается по сравнению с образцами 5 и 6, размеры областей когерентного рассеяния серебра примерно одинаковые. Кроме того, из этих данных следует, что размеры областей когерентного рассеяния LiF, наоборот, уменьшаются с ростом концентрации серебра. Данные табл. 2 подтверждает изображение, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 7). Частицы серебра (образец 5) имеют размеры преимущественно несколько меньше 20 нм. Размеры частиц LiF на рис. 7 имеют величину порядка 100 нм, что вполне согласуется с данными, представлен-

Таблица 2. Результаты данных по средним размерам областей когерентного рассеяния для образцов, полученных при параллельном напылении

Образец	Размер области когерентного рассеяния, нм	
	Ag	LiF
5	15.3	98.21
6	—	24.1
7	26.7	83.3
8	25.3	74.7

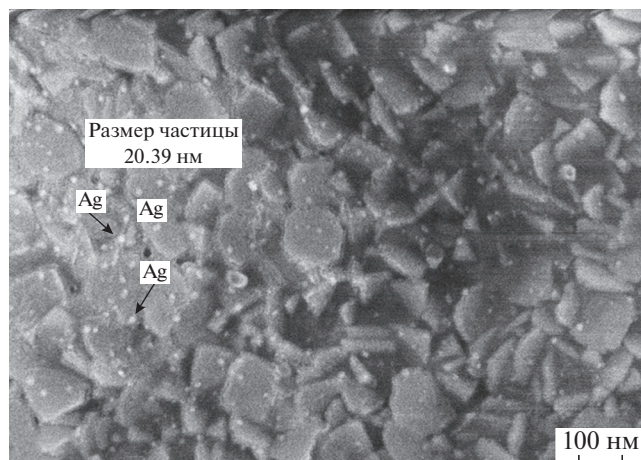


Рис. 7. РЭМ-изображение образца 8 с указанием характерного размера частиц серебра.

ными в табл. 2. Из этого следует, что средние размеры областей когерентного рассеяния LiF соответствуют размерам самих частиц, т.е. каждая частичка представляет собой монокристалл. Кроме того, из рис. 7 следует, что при последовательном напылении серебра образуются наночастицы серебра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгendifракционные исследования показывают, что наночастицы серебра, образующиеся при последовательном и параллельном напылении, являются кристаллическими с наиболее выраженной ориентацией плоскостью (111), либо плоскостями (111) и (200). В термически отожженных образцах происходит более эффективное формирование наночастиц серебра. Подогрев напыленной пленки LiF с наночастицами серебра приводит к появлению очень интенсивного дифракционного пика от (200) наряду с пиком от (111), что свидетельствует о том, пленка LiF становится поликристаллической, с разориентированными кристаллическими зернами. Кроме того, обнаружено, что пики, относящиеся к решетке LiF, раздвоены. Степень раздвоения пиков уменьшается с увеличением угла дифракции. Это позволяет сделать вывод, что такой эффект обусловлен дифракцией от верхнего и нижнего слоев напыления LiF.

Наличие наночастиц серебра в пленке LiF влияет на размеры областей когерентного рассеяния LiF. Увеличение средних размеров областей когерентного рассеяния серебра приводит к уменьшению областей когерентного рассеяния LiF и наоборот. Наряду с увеличением областей когерент-

ного рассеяния увеличиваются и параметры решетки как для LiF, так и для Ag.

Сравнение дифрактограмм от образца, полученного параллельным напылением серебра, и образца с аналогичным количеством серебра, но полученного при последовательном напылении, показало, процесс напыления влияет на степень кристалличности и размеры части серебра. В образце, полученном при последовательном напылении, серебряные пленки состоят из наночастиц, ориентированных предпочтительно плоскостью (111). На дифрактограмме от образца при параллельном напылении серебра отсутствуют пики, соответствующие решетке серебра. Такое поведение можно объяснить растворением серебра в решетке LiF с образованием твердого раствора. Второй причиной отсутствия пиков серебра при параллельном напылении может быть образование кластеров серебра, а не кристаллических наночастиц.

Оценка эффективности образования лазерно-активных центров окраски в пленке LiF в присутствии серебряных наночастиц после радиационного воздействия показала, что концентрация F_2 -центров в пленке LiF с частицами серебра примерно в восемь раз выше, чем в образце без частиц серебра.

Используя представленную в работе технологию осаждения пленок, можно подобрать оптимальные условия термической обработки и осаждения металлических наночастиц, которые позволят получить нано- и микрогабаритные слои планарных волноводов с низкими оптическими потерями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках НИОКТР № 1210331000066-3 Минобрнауки России “Прецизионные люминесцентные методы в лазерной физике и нанофотоники”, а также в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по НОЦ “Байкал” (грант № FZZS-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang Z., Si T., Liu J., Zhou G. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 3. P. 384.
- Cialla D., Marz A., Bohme R., Theil F., Weber K., Schmitt M. et al. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 403. № 1. P. 27. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5631-x>
- Kawata S., Ichimura T., Taguchi A., Kumamoto Y. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 7. P. 4983. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00560>
- Kauranen M., Zayats A.V. // *Nature Photonics*. 2012. V. 6. № 11. P. 737. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.244>
- Ivanov N.A., Kolesnikov S.S., Paperny V.L., Osin Yu.N., Stepanov A.L. // *Tech. Phys. Lett.* 2011. V. 37. № 10. P. 939. <https://doi.org/10.1134/S1063785011100075>
- Bryukvina L.I. // *Phys. Solid Stat.* 2019. V. 61. № 10. P. 1808. <https://doi.org/10.1134/S1063783419100111>
- Ivanov N.A., Nebogin S.A., Bryukvina L.I. // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2019. V. 83. № 3. P. 305. <https://doi.org/10.3103/S1062873819030080>
- Bryukvina L. // *Open Access J. Chem.* 2020. V. 4. № 3. P. 1.
- Dauletbekova A., Schwartz K., Sorokin M.V., Maniks J., Rusakova A., Koloberdin M., Akilbekov A., Zdorovets M. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2013. V. 295. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.004>
- Bryukvina L.I., Ivanov N.A. // *J. Fluorine Chem. A.* 2016. V. 192. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.11.003>
- Брюквина Л.И., Липко С.В., Мартынович Е.Ф. // *Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед.* 2013. № 7. С. 14. <https://doi.org/10.7868/S020735281307007X>
- Nahum J., Wiegand D.A. // *Phys. Rev.* 1967. V. 154. P. 817. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.817>
- Bryukvina L. // *J. Lumin.* 2015. V. 162. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.008>
- Ter-Mikirtychev V.V., Tsuboi T. // *Prog. Quant. Electron.* 1996. V. 20. № 3. P. 219. [https://doi.org/10.1016/0079-6727\(96\)00001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6727(96)00001-8)
- Bryukvina L., Ivanov N., Nebogin S. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2018. V. 120. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.001>
- Ivanov N.A., Inshakov D.V., Partianovich I.A., Khulugurov V.M. // *Pisma Zhur. Tekhn. Fiz.* 1986. V. 12. № 20. P. 1250.
- Ivanov N.A., Parfianovich I.A., Khulugurov V.M., Cherpurnoi V.A. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Fiz.* 1982. V. 46. № 10. P. 1985.
- Pereira J.A.M., Cremona M., Pelli S., Macchione E.L.A., Koide K., Vasconcelos S.S., Righini G.C. // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* 2005. V. 240. № 1–2. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.122>
- MonteREALI R.M., Bonfigli F., Menchini F., Vincenti M.A. // *Low Temp. Phys.* 2012. V. 38. № 8. P. 779. <https://doi.org/10.1063/1.4740241>
- Wani I.A., Ganguly A., Ahmed J., Ahmad T. // *Mat. Lett.* 2011. V. 65. P. 520. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.003>

X-Ray Diffraction of Lithium Fluoride Thin Polycrystalline Films with Silver Nanoparticles on an Amorphous Substrate

N. A. Ivanov^{1, *}, V. L. Paperny², S. S. Kolesnikov¹, S. A. Nebogin¹, L. I. Bryukvina^{3, **}

¹*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia*

²*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia*

³*Irkutsk Branch of the Institute of Laser Physics SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: ivnik@istu.edu*

***e-mail: baikal@ilph.irk.ru*

Thin polycrystalline films of lithium fluoride with silver nanoparticles on glass substrates have been investigated by X-ray diffraction method. To form the film samples, was used the technic of vacuum thermal deposition on silicate glass substrates. Thin films have been obtained with the sequential or simultaneous (“parallel”) deposition of LiF and Ag. It was found that silver nanoparticles formed by both methods are polycrystalline with the most pronounced orientation by the (111) plane or by the (111) and (200) planes. The effect of the substrate temperature on the silver nanoparticles formation efficiency was shown. The heating of the deposited LiF film with silver nanoparticles resulted in intense diffraction peak (200) of LiF lattice appearing along with the (111) peak. It indicates that the LiF film becomes the polycrystalline (with misoriented crystal grains). It was confirmed by scanning electron microscopy. A more efficient formation of crystalline silver nanoparticles in a lithium fluoride film during the successive deposition has been established. It is shown that the sizes of coherent scattering regions of lithium fluoride and silver nanoparticles are mutually inversely related. The LiF and Ag lattice parameters increases with increasing of coherent scattering regions.

Keywords: X-ray diffraction, thin films, lithium fluoride, silver nanoparticles, thermal deposition, scanning electron microscopy, coherent scattering region, luminescence, color centers.

УДК 533.9.082

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ШИРОКОЗОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

© 2022 г. И. А. Барыков^{a, d}, И. Ю. Вичев^b, В. И. Зайцев^a,
В. М. Каневский^c, И. А. Тараканов^b, В. А. Федоров^{c, *}

^aАО “ГНЦ РФ ТРИНИТИ”, Троицк, 142092 Россия

^bИнститут прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, 125047 Россия

^cФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^dРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

*e-mail: fedorov-metrology@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

Изучены эффекты, возникающие в диэлектриках (Al_2O_3 и SiO_2) в поле “мягкого” рентгеновского излучения высокой мощности. Экспериментальные исследования проводили на установке “Ангара-5-1”, в которой возможно достижение импульсной плотности мощности излучения источника вблизи расположения исследуемых образцов до 5 МВт/см^2 . Показано, что в приповерхностном слое облучаемой поверхности диэлектрика генерируются носители зарядов, что приводит к возникновению тока в цепи, включающей диэлектрик. Необходимым условием возникновения тока является наличие “горячих” электронов, которые обеспечивают поверхностную проводимость. Предложена математическая модель, описывающая процесс токовой генерации в диэлектриках при воздействии импульсного мощного рентгеновского излучения. Модель основана на совместном решении кинетических уравнений для рентгеновских фотонов, фотоэлектронов, электронов проводимости и дырок в валентной зоне и самосогласованных уравнений Максвелла. В уравнениях Максвелла вместо стороннего тока вторичных носителей заряда использован ток радиационной проводимости.

Ключевые слова: диэлектрики, поверхность, облучение, рентгеновское излучение, детекторы, проводимость, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096022090023

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых технологий, таких как, например, рентгеновская литография, управляемый термоядерный синтез, стимулировали интерес к процессам, возникающим под действием “жесткого” ультрафиолетового и “мягкого” рентгеновского излучения, в частности, к изменению электрических свойств материалов. В работах [1, 2] исследовано влияние достаточно “жесткого” рентгеновского излучения (100–300 кэВ) на электрические свойства таких типичных диэлектриков как сапфир и кварцевое стекло, которые часто используют в качестве изолирующих, конструктивных и оптических материалов. Было показано, что в процессе воздействия излучения в этих материалах возникает радиационная электропроводность, которая может быть объяснена на основе зонной теории. Получены значения энергетических затрат для возникновения пары носителей заряда в зоне проводимости. Они составили ~75 эВ в Al_2O_3 и около 150 эВ в образце аморфного SiO_2 . Спектральный состав и интенсивность потока рентгеновского излучения в этих работах не

были указаны. Влияние “мягкого” рентгеновского излучения на электрические свойства изоляторов остаются неизвестными.

В настоящей работе исследованы радиационно-стимулированные эффекты возникновения тока в образцах кристаллического сапфира и аморфного кварца под действием рентгеновского излучения большой плотности мощности (1–5 МВт/см^2). Было использовано излучение с энергией квантов 50–5000 эВ, которое поглощается на сравнительно малой глубине вещества, что вместе с большой мощностью излучения приводит к высокой концентрации носителей заряда в приповерхностном слое облучаемого образца. В работе [3] показано, что при таких параметрах облучения между контактным покрытием и диэлектриком возникает ЭДС, величина которой определяется плотностью и температурой возникающих носителей заряда; обсужден механизм и приведены качественные оценки возникающего эффекта. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию процессов взаимодействия “мягкого” рентгеновского излучения с диэлектрическими

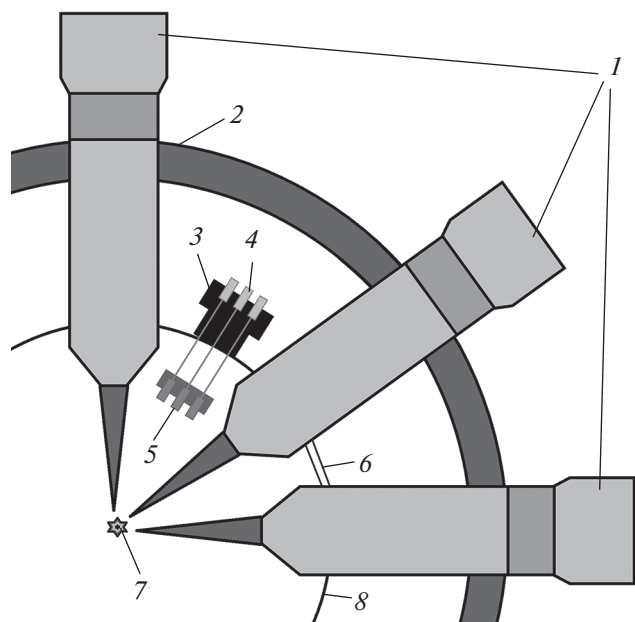


Рис. 1. Схема установки: 1 – генераторы импульсного напряжения с подводящей линией, расположенные радиально, равномерно по окружности (в общей сложности 8 шт.); 2 – бетонная защита от излучения толщиной ~1 м; 3 – диагностический фланец; 4 – вакуумные разъемы; 5 – диэлектрические датчики; 6 – область излучения; 7 – плазменный источник рентгеновского излучения; 8 – стенка вакуумной камеры диаметром 4 м, высотой 2.5 м.

материалами. Для описания происходящих в экспериментах физических процессов предложена математическая модель взаимодействия мощного рентгеновского излучения с кристаллическими диэлектриками. Математическое описание генерации тока в диэлектриках включает в себя модель рождения и динамики электронов проводимости и дырок в валентной зоне и модель радиационно-индуцированной проводимости. Аморфный кварц выбран в качестве реперного образца для верификации предложенной математической модели.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводили на установке “Ангара-5-1” [4], где под действием тока нагрузка превращается в нагретое плазменное образование, являющееся источником излучения. Установка построена по модульному принципу, где токи восьми модулей складываются до величины 3–4 МА в центре общей цилиндрической вакуумной камеры диаметром 4 м, на общую нагрузку. Подбор различных нагрузок позволяет регулировать мощность и спектральный состав излучения [5–7]. В установке, соответственно, есть 8 межмодульных областей, пригодных для диагностических целей и экспериментов с излучением нагрузки. Принципиальная схема установки с указанием

расположения диагностического оборудования приведена на рис. 1.

Эксперименты проводили с нагрузками в виде цилиндрических лайнеров, образованных из сорока вольфрамовых проволок диаметром 6 мкм. Такая нагрузка обеспечивает формирование Z-пинча на конечном этапе сжатия которого образуется плазма, являющаяся источником импульсного излучения с длительностью импульса 10 нс на половине высоты его интенсивности и пиковой плотностью мощности в месте расположения детекторов 1–5 МВт/см². Энергия квантов полученного таким образом излучения составляла 50–5000 эВ [8]. Спектральное распределение излучения для лайнера из вольфрама [9] показано на рис. 2а. Ему соответствует сравнительно небольшая глубина поглощения в твердом теле, в частности, в изученных диэлектриках. На рис. 2б продемонстрирована глубина проникновения излучения плазмы вольфрамового лайнера в кристаллические диэлектрики Al₂O₃ и SiO₂. Расчет прохождения и поглощения энергии в слоях SiO₂ и Al₂O₃ основан на данных [10] и экспериментально полученном спектре излучения. Для каждого из материалов SiO₂ и Al₂O₃ рассматривали диапазоны энергии излучения от 10 до 1000 эВ с шагом 10 эВ и толщины поглощающего слоя от 0.1 до 10 мкм. Затем по данным спектра излучения и полученным из таблиц работы [10] данным прохождения вычисляли интегральные значения прохождения энергии в каждом слое материала.

Видно, что для исследуемых диэлектриков излучению плазмы подвергается сравнительно малая часть их толщины (~1 мкм). Данное обстоятельство позволяет наряду с традиционным методом регистрации излучения путем измерения тока электронов ионизации (токовый метод) применять измерение электрического поля ионов, образовавшегося в результате оттока возникающих электронов (потенциальный метод) [11].

Чувствительным элементом служит пластинка диэлектрика (образец) толщиной 0.5 мм и диаметром 18 мм. Контакты обеспечены покрытием Au толщиной 30–50 нм. Переднее покрытие, имеющее форму кольца с отверстием диаметром 6 мм, обеспечивает облучение поверхности образца и создает надежный контакт с корпусом установки и оплеткой коаксиального кабеля длиной ~100 м. Сигнальный отклик регистрировали осциллографом TDS 2024 с полосой частот 200 МГц. Конструктивно образец базируется на коаксиальном разьеме “РК-50”, что упрощает реализацию измерений на установке. Измерительная схема показана на рис. 3.

Форма импульса излучения, измеренная детекторами различных типов (на основе вторичной эмиссии и опытных диэлектрических), показана на рис. 4. Некоторое несоответствие в форме сигналов вызвано различием в спектральной чувствительности детекторов. Полный выход излучения за импульс измерен с помощью калоримет-

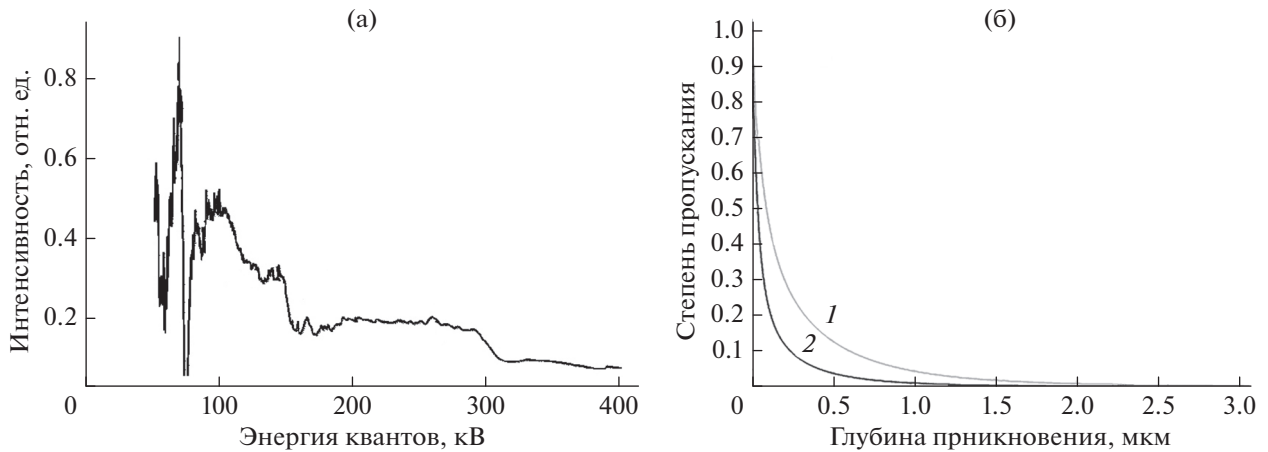


Рис. 2. Параметры излучения и глубина проникновения в материалы: а – типичный спектральный состав излучения установки “Ангара-5-1”; б – глубина проникновения излучения в кварце и сапфире.

ра и составил 30 кДж, что соответствует средней плотности мощности в месте расположения детектора (2 м от мишени) около 2 МВт/см² [12, 13].

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕНЕРАЦИИ ТОКА В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Ток по поверхности кварца, измеренный экспериментально при воздействии на диэлектрические образцы мощного рентгеновского излучения, обусловлен генерацией неравновесных электронов проводимости и дырок в валентной зоне и появлением в диэлектрике радиационной проводимости. Неравновесное распределение избыточных носителей заряда в таких условиях образуется вследствие переноса и рассеяния фотоэлектронов. В результате столкновения рентгеновских квантов с атомами вещества происходит когерентное рассеяние и фотопоглощение [14]. Образующиеся при рассеянии рентгеновских квантов электроны испытывают упругое рассеяние. Эти электроны также участвуют в процессе ударной ионизации атомов [15]. Так образуется электрон-фотонный каскад. Этот процесс может быть описан классическими уравнениями переноса фотонов и электронов. В квазистационарном приближении интегро-дифференциальное уравнение плотности потока частиц сводится к интегральному уравнению Фредгольма второго рода.

Энергия фотоэлектронов служит источником для генерации электрон-дырочных пар. Электроны и дырки взаимодействуют при помощи самоогласованного электрического поля и рассеиваются на атомах диэлектрика. При воздействии мощного рентгеновского излучения возникает достаточное количество носителей заряда для того, чтобы можно было считать, что возникает радиационная проводимость такой же физической природы, как и в полупроводниках [16, 17]. Тогда для описания процессов переноса заряда оказываются пригодными методы, традиционные для газовой

плазмы. Полное кинетическое уравнение должно учитывать рассеяние электронов проводимости или дырок в валентной зоне на дефектах решетки:

$$\frac{\partial f_{e,h}}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_{e,h}}{\partial \mathbf{r}} - e\mathbf{E} \frac{\partial f_{e,h}}{\partial \mathbf{p}} = I[f, f] + Q_{e,h}, \quad (1)$$

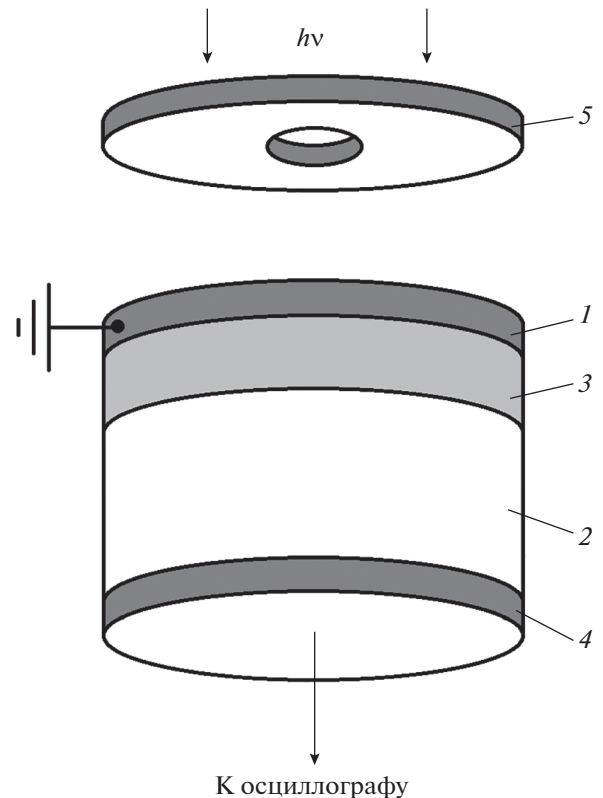


Рис. 3. Схема облучения диэлектрика: 1 – “входное покрытие” (кольцо Au); 2 – диэлектрический образец; 3 – область поглощения излучения; 4 – “контактное” покрытие; 5 – коллиматор, препятствующий облучению “входного покрытия”.

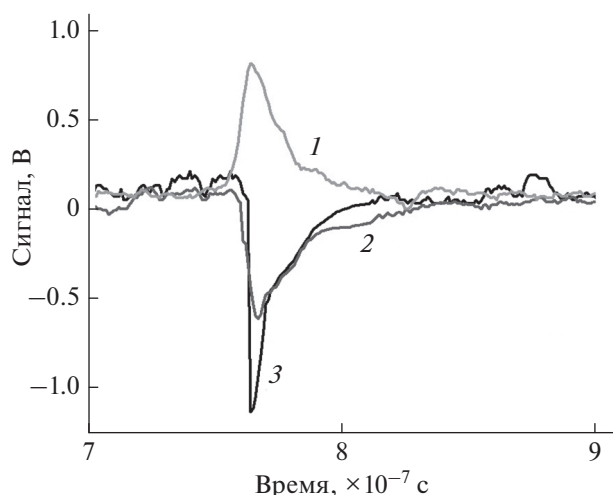


Рис. 4. Сигналы с вакуумного эмиссионного детектора (1), кварца (2) и сапфира (3). Плотность мощности излучения в месте расположения детекторов составила ~ 2 МВт/см².

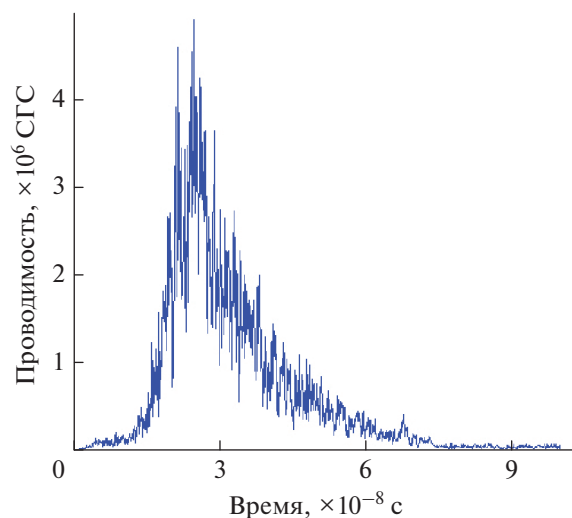


Рис. 5. Зависимость рассчитанной радиационной проводимости от времени в приповерхностном слое кварца.

где c — скорость света, \mathbf{E} — напряженность электрического поля, $\int f, \int$ — интеграл рассеяния. Правая часть уравнения (1) описывает изменение функции распределения за счет рассеяния.

Уравнения (1) решают совместно с уравнениями Максвелла (2)–(4) с соответствующими начальными условиями:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{\varepsilon \partial \mathbf{E}}{c \partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad (2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \mathbf{j}_0. \quad (4)$$

Выражение $\sigma \mathbf{E}$ (4) описывает плотность тока как электронной, так и дырочной проводимости.

Свободные фотоэлектроны генерируют в диэлектрике ток плотностью \mathbf{j}_0 ; ε — диэлектрическая проницаемость кристалла.

Так как на диэлектрик действует электрическое поле, созданное фотоэлектронами, после генерации электроны проводимости сразу начинают удаляться от дырок валентной зоны. Подвижность дырок на несколько порядков меньше, чем подвижность электронов, поэтому кинетикой дырок на временах порядка 10^{-7} с (время воздействия импульсного рентгеновского излучения установки “Ангара-5-1”) можно пренебречь. Однако часть электронов успевает рекомбинировать с дырками в валентной зоне. Оставшиеся электроны проводимости свободно дрейфуют под воздействием радиационного электрического поля и рассеиваются на неоднородностях кристаллической решетки. Начальная рекомбинация сильно зависит от напряженности электрического поля в диэлектрике.

Некоторые типы рассеяния удобно представлять, как взаимодействие носителей заряда с фононами в кристалле. Например, в кристаллическом диоксиде кремния таким образом можно выделить следующие процессы: упругое рассеяние на акустических фононах; неупругое рассеяние на полярных оптических фононах; неупругое рассеяние на неполярных оптических фононах [13, 14].

Математическая модель радиационной проводимости в кристаллических диэлектриках применена для расчета тока по поверхности кристаллического кварца (SiO_2) при воздействии рентгеновского излучения со спектральным составом, представленным на рис. 2. Рассчитанная радиационная проводимость в приповерхностном слое диэлектрика (рис. 5), возникающая при воздействии мощного рентгеновского излучения (плотность мощности потока рентгеновского излучения вблизи поверхности ~ 2 МВт/см²) достигает значений, характерных для собственной проводимости в типовых полупроводниках (Si, Ge). Форма зависимости проводимости от времени повторяет собой форму импульса рентгеновского излучения.

Исходя из полученных результатов моделирования радиационной проводимости в кристаллическом кварце, можно сделать вывод, что предложенная математическая модель генерации и динамики электронов проводимости и дырок в валентной зоне применима для описания процессов, происходящих в различных кристаллических диэлектриках, в частности, в монокристаллах лейкосапфира (Al_2O_3). В модели должны быть использованы плотности состояния и групповые скорости носителей заряда, а также константы, определяющие взаимодействие электронов и дырок с колебаниями решетки в диэлектрике. В том числе, численное моделирование позволяет получить зависимость тока по поверхности диэлектрика от времени. Эту зависимость можно сравнить с экспериментальными данными [20].

ВЫВОДЫ

Установлено, что в поле “мягкого” рентгеновского излучения вблизи поверхности диэлектриков возникают носители зарядов, температура и плотность которых определяется параметрами излучения (мощность, спектральный состав). Такие носители могут генерировать ток во внешних цепях, что служит основанием для разработки детекторов потоков излучения большой мощности. Также показано, что предложенная математическая модель применима для моделирования радиационной проводимости, возникающей при облучении диэлектрических кристаллических детекторов мощным рентгеновским излучением установки “Ангара-5-1”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hughes R.C. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. № 26. P. 1333.
2. Hughes R.C. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 10. P. 5318.
3. Зайцев В.И., Барыков И.А., Карташов А.В., Терентьев О.В., Родионов Н.Б. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 22. С. 72. <https://doi.org/10.21883/pjtf.2016.22.43941.16377>
4. Альбинов З.А., Велихов Е.П., Веретенников А.И. и др. // Атомная энергия. 1990. Т. 68. Вып. 1. С. 36.
5. Бехтев М.Б., Вихарев В.Д., Захаров С.В., Смирнов В.П., Тулунов М.В., Царфин В.Я. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. С. 1653.
6. Батюнин А.В., Булатов А.Н., Вихарев В.Д. и др. // Физика плазмы. 1990. Т. 16. Вып. 9. С. 1027.
7. Акунец А.А., Ананьев С.С., Бакшаев Ю.Л., Блинов П.И., Брызгунов В.А., Вихрев В.В., Волобуев И.В., Данько С.А., Зеленин А.А., Казаков Е.Д., Королев В.Д., Мещеров Б.Р., Недосеев С.Л., Пименов В.Г., Смирнова Е.А., Устроев Г.И., Черненко А.С., Щагин В.А. // Физика плазмы. 2010. Т. 36. Вып. 8. С. 747.
8. Айвазов И.К., Волков Г.С., Вихарев В.Д., Зайцев В.И. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: термоядерный синтез. 1987. Вып. 3. С. 31.
9. Вичев И.Ю., Новиков В.Г., Соломянная А.В. // Матем. Моделирование. 2008. Т. 20. № 7. С. 93.
10. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. V. 54. № 2. P. 181.
11. Барыков И.А., Грицук А.Н., Мещанинов С.А., Данько С.А., Зайцев В.И., Карташов А.В., Родионов Н.Б., Терентьев О.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: термоядерный синтез. 2018. Вып. 1. С. 70. <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2017-41-1-70-74>
12. Грабовский Е.В., Воробьев О.Ю., Дябилин К.С. и др. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. В. 3. С. 1–11.
13. Волков Г.С., Грабовский Е.В., Зайцев В.И., Зукакишвили Г.Г., Зурин М.В., Митрофанов К.Н., Недосеев С.Л., Олейник Г.М., Порофеев И.Ю., Смирнов В.П., Фролов И.Н. // ПТЭ. 2004. № 2. С. 74.
14. Жуковский М.Е., Скачков М.В., Егорушкин А.А. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. 2005. № 85. С. 26.
15. Натерер Ф. Математические аспекты компьютерной томографии. М.: Мир, 1990.
16. Радиационная стойкость изделий ЭКБ: Научное издание. / Ред. Чумаков А.И. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 512 с.
17. Березин А.В., Волков Ю.А., Марков М.Б., Тараканов И.А. // Матем. моделирование. 2016. Т. 28. Вып. 6. С. 18.
18. Jacoboni C., Reggiani L. // Rev. Mod. Phys. 1983. V. 55(3). P. 645.
19. Fischetti M.V., Laux S.E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 9721.
20. Барыков И.А., Вичев И.Ю., Волков Ю.А., Зайцев В.И., Заложный Н.В., Каневский В.М., Тараканов И.А., Федоров В.А. // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2021. № 18. С. 26.

Radiation-Induced Processes in Wide-Gap Dielectrics

I. A. Barykov^{1,4}, I. Yu. Vichev², V. I. Zaitsev¹, V. M. Kanevsky³, I. A. Tarakanov², V. A. Fedorov^{3,*}

¹The Joint Stock Company State Research Center of the Russian Federation Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, Troitsk, 108840 Russia

²Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS, Moscow, 125047 Russia

³FSRC “Crystallography and Photonics” of RAS, Moscow, 119333 Russia

⁴RUDN University, Moscow, 117198 Russia

*e-mail: fedorov-metrology@yandex.ru

The phenomena occurring in dielectrics (Al_2O_3 and SiO_2) in the field of soft X-ray radiation of high power have been investigated. Experimental studies were carried out at the Angara-5-1 facility, which allows to reach the pulsed radiation power density of the source up to 5 MW/cm² at the location of the examined samples. It was revealed that the charge carriers were generated in the near-surface layer of an irradiated dielectric surface, which caused the current generation in a circuit including the dielectric. A necessary condition for current generation is the presence of “hot” electrons, which provide the surface conductivity. A mathematical model was proposed to describe the process of current generation in dielectrics during exposure to pulsed powerful X-ray radiation. The model is based on the joint solution of the kinetic equations for X-ray photons, photoelectrons, conduction electrons and holes in the valence band and self-consistent Maxwell equations. In Maxwell’s equations, instead of the external current of secondary charge carriers, the radioactive conduction current was used.

Keywords: dielectrics, surface, irradiation, X-ray radiation, high power, detectors, conductivity, numerical simulation.

УДК 621.384.663

СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЙ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПУЧКОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ПРОВОЛОЧНОГО СКАНЕРА

© 2022 г. Р. М. Нажмудинов^{a, b, *}, А. А. Кубанкина^a, И. А. Кищин^{a, b},
А. С. Кубанкин^{a, b}, Е. В. Болотов^a

^aБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

^bФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: Nazhmudinov@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 22.01.2022 г.

Принята к публикации 22.01.2022 г.

Представлена конструкция проволочного сканера, предназначенного для измерения пространственных характеристик пучков релятивистских и нерелятивистских заряженных частиц, а также пучков рентгеновского и гамма-излучения. Предлагаемый сканер содержит множество проволочек, выполненных из разных материалов, расположенных вдоль оси пучка и способных перемещаться в поперечном направлении. В процессе сканирования в проволочках под действием пучка образуется характеристическое рентгеновское излучение, спектры которого регистрируются энергодисперсионным рентгеновским детектором. Определение поперечных профилей исследуемого пучка заключается в измерении зависимости интенсивности излучения от прицельного параметра проволочек. Измеренные профили сопоставляют с конкретными проволочками по значению энергии характеристического рентгеновского излучения. На основе данных, полученных в процессе сканирования, определяют поперечные размеры, форму, траекторию, расходимость и эмиттанс пучка.

Ключевые слова: проволочный сканер, характеристическое рентгеновское излучение, диагностика пучков, поперечный профиль, расходимость, эмиттанс, траектория, рентгеновский детектор, энергодисперсионный детектор, спектр излучения.

DOI: 10.31857/S1028096022090126

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных частей ускорительных комплексов является система диагностики, предназначенная для определения пространственных и временных характеристик пучков частиц. В настоящее время известно множество способов диагностики пучков, основанных на использовании разных физических явлений [1–4]. Например, для определения положения, размеров, формы и поперечных профилей пучков ионизирующих излучений могут применяться люминофорные экраны [5, 6], а также экраны на основе переходного [7, 8] и параметрического рентгеновского [9, 10] излучений, несущих информацию также о расходимости пучков заряженных частиц. Для предотвращения разрушающего воздействия на диагностируемые пучки твердотельные экраны могут быть заменены на газовые завесы (струи) [11–13]. В некоторых ускорительных комплексах высоких

энергий неразрушающий мониторинг пространственных параметров пучка осуществляют с помощью синхротронного [14–16] или ондуляторного [17, 18] видов излучения.

В качестве универсального средства диагностики поперечных размеров и формы пучков низких и высоких энергий, отличающегося простой конструкцией и низкой стоимостью, широкое распространение получили проволочные сканеры, которые могут быть выполнены в виде статических проволочных сеток [19] или включать в конструкцию подвижные проволочки [20–22]. При работе таких сканеров регистрируют интенсивность тормозного излучения или ток вторичной эмиссии, образующихся при взаимодействии частиц пучка с проволочками. Для минимизации деструктивного воздействия на пучки высоких

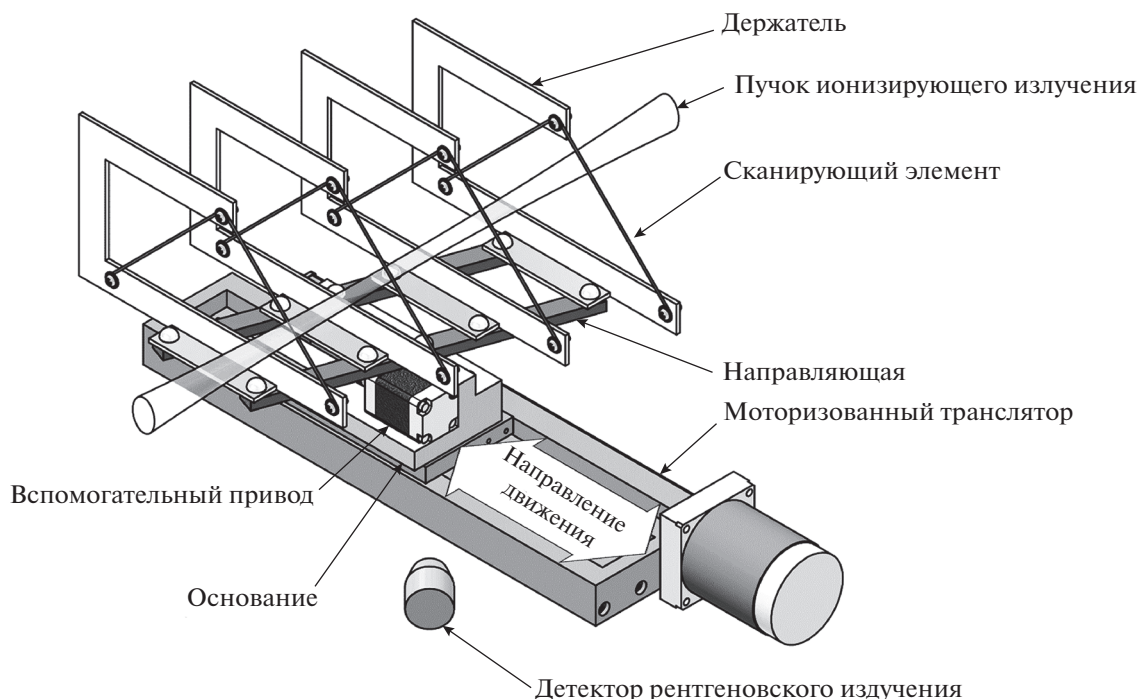


Рис. 1. Внешний вид проволочного сканера.

энергий вместо классического проволочного сканера возможно использовать его лазерный аналог [23, 24].

В настоящей работе приводится конструкция проволочного сканера, предназначенного для определения пространственных характеристик (положения, поперечных размеров и профилей, расходимости, эмиттанса) пучков релятивистских и нерелятивистских заряженных частиц, а также пучков фотонов. Для получения поперечных профилей предлагается измерять зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) от расстояния между осью пучка и сканирующим элементом, представляющим собой тонкую проволочку. Для регистрации спектров ХРИ используется энергодисперсионный детектор, позволяющий разделить сигналы от разных сканирующих элементов по энергии излучения.

КОНСТРУКЦИЯ

Устройство и внешний вид предлагаемого проволочного сканера, представленного на рис. 1, является результатом продолжения работ [25–27], посвященных системам диагностики пучков частиц. Сканер содержит четыре сканирующих элемента, выполненных в виде проволочек диамет-

ром около 0.1 мм, изогнутых в форме буквы “Г”. Проволочки изготовлены из разных материалов (титана, меди, молибдена и вольфрама) и закреплены в вилкообразные алюминиевые держатели, плоскости которых посредством двух направляющих всегда ориентированы перпендикулярно предполагаемой оси пучка. Для регистрации ХРИ, образующегося в проволочках под воздействием быстрых частиц, используется полупроводниковый энергодисперсионный кремниевый детектор Amptek XR100SDD, позволяющий измерять рентгеновские спектры с эффективностью, близкой к 100% в диапазоне энергии 2–10 кэВ. Поскольку ХРИ распространяется изотропно, детектор может быть установлен под любым углом к оси пучка, обеспечивающим наблюдение всех сканирующих элементов в процессе работы. Одновременное перемещение всех сканирующих элементов в перпендикулярном оси пучка направлении осуществляется при помощи моторизованного транслятора Standa 8MT175 с минимальным шагом около 2.5 мкм. Расстояние между сканирующими элементами, отсчитываемое вдоль оси пучка, зависит от угла между осью пучка и направляющими, который может изменяться посредством предусмотренного в конструкции вспомогательного моторизованного привода.

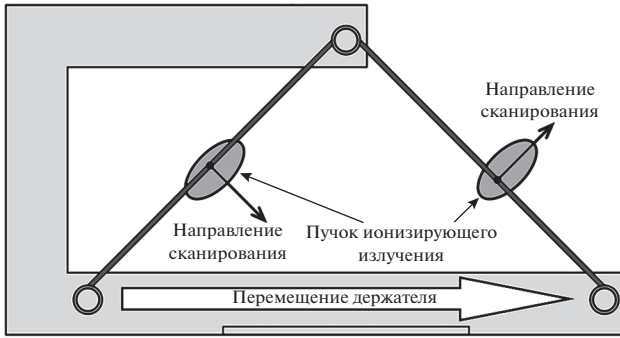


Рис. 2. Схема измерения поперечных профилей пучка частиц.

В процессе сканирования держатели двигаются перпендикулярно пучку, каждая проволочка пересекает пучок дважды (рис. 2). Благодаря форме проволочек, традиционно используемой в подобных устройствах [28, 29], пересечение пучка происходит в двух взаимно перпендикулярных направлениях, что позволяет измерить сразу два поперечных профиля.

ПРИНЦИП РАБОТЫ

Взаимодействие частиц пучка с проволочками сопровождается образованием ХРИ, интенсивность которого пропорциональна плотности потока частиц пучка, а спектр содержит узкие пики, или линии, энергия которых определяется строением атомов проволочки. На рис. 3 представлены спектры ХРИ материалов, используемых для изготовления проволочек. Из рисунка видно, что, измерив энергию пика в спектре, можно однозначно определить, какой проволочке этот пик соответствует.

Для получения информации о поперечных профилях пучка частиц в месте расположения конкретной проволочки необходимо измерить зависимость интенсивности соответствующей линии ХРИ от величины смещения сканера в целом. В общем случае такая зависимость (рис. 4) будет иметь два пика, формы которых соответствуют вертикальному и горизонтальному профилям пучка и содержат информацию о его размерах σ_x и σ_y , а положения пиков l_x и l_y позволяют вычислить координаты пучка: $x = l_x/2^{1/2} + x_0$, $y = l_y/2^{1/2} + y_0$ (где x_0 и y_0 – константы, определяемые при калибровке сканера).

На основе поперечных профилей, измеренных в местах расположения проволочек, можно определить, как зависят поперечные размеры пучка от

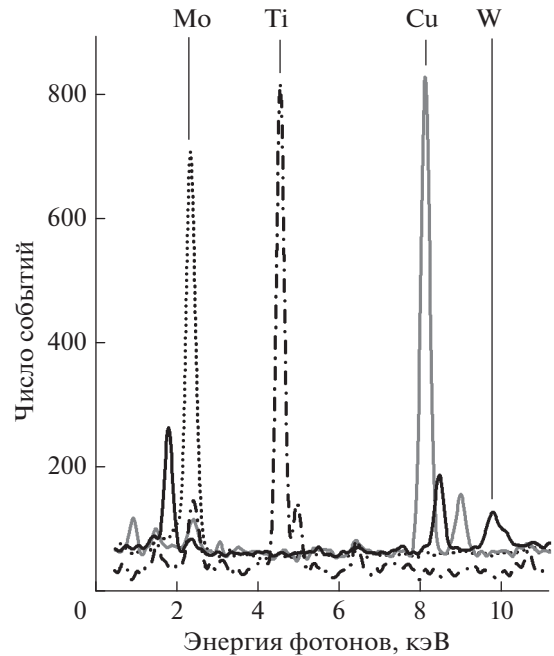


Рис. 3. Спектры характеристического рентгеновского излучения, регистрируемые во время работы сканера.

координаты вдоль оси z : $(\sigma_i)^2 = A_i(z - z_0)^2 + (\sigma_{i, \min})^2$, где $\sigma_{i, \min}$ – минимальные размеры пучка, A_i и z_0 – параметры фитирования, $i = x, y$ (рис. 5). Исходя из результатов фитирования можно оценить соответствующие значения эмиттанса $\epsilon_i = \sigma_{i, \min}(A_i)^{1/2}$ и расходимости $\theta_i = 2 \arctg(\epsilon_i/\sigma_{i, \min})$.

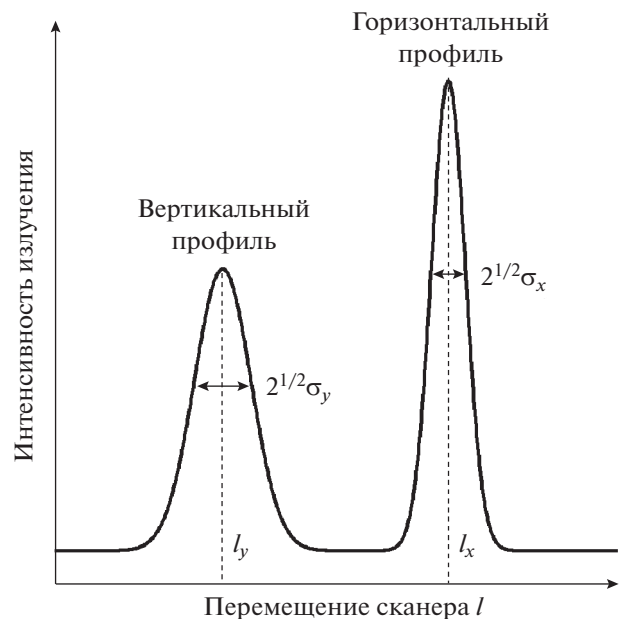


Рис. 4. Пример измеренных поперечных профилей.

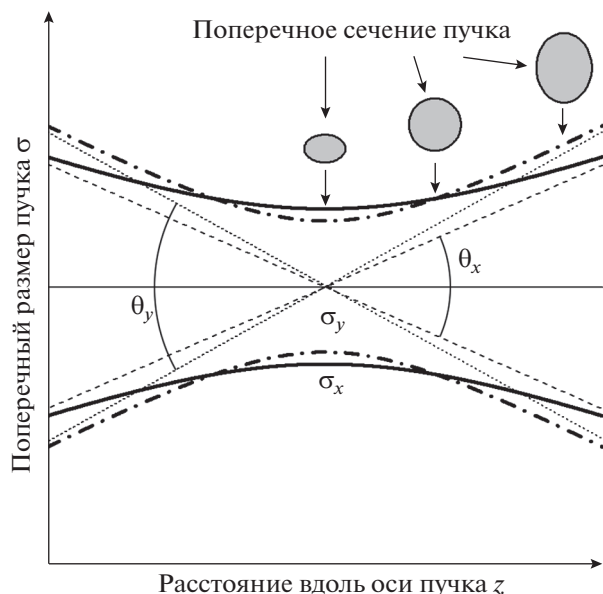


Рис. 5. Пространственные характеристики пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проволочный сканер описанной конструкции использовался на экспериментальной установке НИУ “БелГУ” для определения пространственных характеристик пучков электронов с энергией от 10 до 50 кэВ, током около 1 мкА и размером около 1 мм. Нужно отметить, что с ростом энергии заряженных частиц сечение ионизации атомных оболочек [30] существенно не меняется, что делает возможным применение разработанного сканера в том числе для диагностики пучков ультрарелятивистских частиц как при атмосферном давлении, так и в условиях глубокого вакуума.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках конкурсной части государственного задания по созданию и развитию лабораторий (проект № FZWG-2020-0032 (2019-1569)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheymol B. Development of Beam Transverse Profile and Emittance Monitors for the CERN LINAC4. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, 2011, 194 p. NNT: 2011CLF22201. HAL ID: tel-00877031
2. Jaster-Merz S., Assmann R.W., Burkart F., Dorda U., Dreyling-Eschweiler J., Huuth L., Kramer U., Stanitzki M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1596. 012047 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1596/1/012047>
3. Razuvaev G.P., Bae S., Choi H., Choi S., Ko H.S., Kim B., Kitamura R., Mibe T., Otani M. // J. Instrum. 2017. V. 12. P. C09001. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/09/C09001>
4. Bravin E. arXiv:2005.07400 [physics.acc-ph]. 2020. 37 p.
5. Walasek-Hohne B., Andre C., Forck P., Gutlich E., Kube G., Lecoq P., Reiter A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2012. V. 59. № 5. P. 2307. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2200696>
6. Harasimowicz J., Cosentino L., Finocchiaro P., Pappalardo A., Welsch C.P. // R. Sci. Instrum. 2010. V. 81. P. 103302. <https://doi.org/10.1063/1.3488123>
7. Ogawa Y., Choi J.-Y., Suwada T., Kamitani T., Urano T., Furukawa K., Ohsawa S., Enomoto A., Sato I. Beam Monitor Utilizing Transition Radiation // Proc. Int. Conf. on Particle Accelerators. Washington, 1993. V. 3. P. 2516. <https://doi.org/10.1109/PAC.1993.309374>
8. Bhadra S., Cadabeschi M., de Perio P., Galymov V., Hartz M., Kirby B., Konaka A., Marino A.D., Martin J.F., Morris D., Stawnyczy L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2012. V. 703. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.11.044>
9. Kube G., Behrens C., Gogolev A.S., Popov Yu.P., Potylitsyn A.P., Lauth W., Weisse S. Investigation of the Applicability of Parametric X-ray Radiation for Transverse Beam Profile Diagnostics // Proc. 4th Int. Particle Accelerator Conf. Shanghai, 2013. P. 491.
10. Takabayashi Y. // Phys. Lett. A. 2012. V. 376. P. 2408. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.06.001>
11. Tsang T., Bellavia S., Connolly R., Gassner D., Makdisi Y., Russo T., Thieberger P., Trbojevic D., Zelensk A. // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 105103. <https://doi.org/10.1063/1.2999905>
12. Tzoganis V., Welsch C.P. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 204104. <https://doi.org/10.1063/1.4879285>
13. Kumar N., Salehilashkajani A., Zhang H.D., Ady M., Forck P., Glutting J., Jones O.R., Kersevan R., Marriott-Doddington T., Mazzoni S., Rossi A., Schneider G., Udrea S., Veness R., Welsch C.P. // Phys. Medica. 2008. V. 73. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2020.04.023>
14. Hofmann A. // IEEE Transac. Nucl. Sci. 1981. V. 28. № 3. P. 2131. <https://doi.org/10.1109/TNS.1981.4331614>
15. Bossart R., Bossert J., Burnod L., d'Amico E., Ferioli G., Mann J., Meot F., Coisson R. Proton Beam Profile Monitor Using Synchrotron Light // 11th Int. Conf. on High-Energy Accelerators. Experientia Supplementum. Geneva, 1980. V. 40. P. 470. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5540-2_60
16. Thurman-Keup R., Cheung H.W.K., Hahn A., Hurh P., Lorman E., Lundberg C., Meyer T., Miller D., Pordes S., Valishev A. // J. Instrum. 2011. V. 6. P. T09003. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/6/09/T09003>
17. Castellano M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1997. V. 391. № 2. P. 375. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00323-9)
18. Jeff A., Welsch C.P. Off-Axis Undulator Radiation for CLIC Drive Beam Diagnostics // Proc. 2nd Int. Beam Instrumentation Conf. Oxford, 2013. P. 228.
19. Vignet J.L., Delannoy A., Guéroult E., Gangant P., Foy J.C., Cuzon S., Houarner C., Blaizot M. The Beam Profile Monitors for SPIRAL 2 // Proc. 9th Eur. Work-

- shop on Beam Diagnostics and Instrumentation for Particle Accelerators. Basel, 2009. P. 176.
20. Seely D.G., Bruhns H., Savin D.W., Kvale T.J., Galuschek E., Aliabadi H., Havener C.C. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2008. V. 585. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.10.041>
 21. Gelbart W., Johnson R.R., Abeysekera B. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1509. P. 38. <https://doi.org/10.1063/1.4773936>
 22. Moore T., Agladze N.I., Bazarov I.V., Bartnik A., Dobbins J., Dunham B., Full S., Li Y., Liu X., Savino J., Smolenski K. // Phys. Rev. Special Topics – Accelerators and Beams. 2014. V. 17. P. 022801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.17.022801>
 23. Bosco A., Price M.T., Blair G.A., Boogert S.T., Boorman G., Malton S., Driouchi C., Kamps T., Poirier F., Balewski K., Elsen E., Gharibyan V., Lewin H.-C., Schreiber S., Walker N., Wittenburg K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2008. V. 592. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.04.012>
 24. Honda Y., Sasao N., Araki S., Higashi Y., Okugi T., Taniguchi T., Urakawa J., Yamazaki Y., Hirano K., Nomura M., Takano M., Sakai H. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2005. V. 538. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.08.122>
 25. Nazhmudinov R.M., Kubankin A.S., Karataev P.V., Kishin I.A., Vukolov A.V., Potylitsyn A.P., Zhukova P.N., Nasonova V.A. // J. Instrum. 2018. V. 13. P. P12012. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/12/P12012>
 26. Патент 182076 (РФ). Рентгенофлуоресцентный проволочный сканер профилей пучков ионизирующих излучений. / НИУ “БелГУ”. Назмудинов Р.М., Каратаев П.В., Кубанкин А.С., Каплий А.А. // 2018. Бюл. № 22.
 27. Патент 204393 (РФ). Устройство для измерения пространственных характеристик пучков ионизирующих излучений. / НИУ “БелГУ”. Назмудинов Р.М., Каплий А.А., Кубанкин А.С., Кишин И.А., Болотов Е.В. // 2021. Бюл. № 15.
 28. Ross M.C., Seeman J.T., Bong E., Hendrickson L., McCormick D., Sanchez-Chopitea L. Wire Scanners for Beam Size and Emittance Measurements at the SLC // Conf. Record of the 1991 IEEE Particle Accelerator Conf. San Francisco, 1991. V. 2. P. 1201. <https://doi.org/10.1109/PAC.1991.164580>
 29. Cutler R.I., Mohr D.L., Whittaker J.K., Yoder N.R. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. V. 30. № 4. P. 2213. <https://doi.org/10.1109/TNS.1983.4332765>
 30. Llovet X., Powell C.J., Salvat F., Jablonski A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013102. <https://doi.org/10.1063/1.4832851>

A System for Measuring the Spatial Characteristics of Ionizing Radiation Beams Based on X-Ray Fluorescent Wire Scanner

R. M. Nazhmudinov^{1, 2, *}, A. A. Kubankina¹, I. A. Kishin^{1, 2}, A. S. Kubankin^{1, 2}, E. V. Bolotov¹

¹Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

²Lebedev Physical Institute of RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: Nazhmudinov@bsu.edu.ru

A wire scanner designed to measure the spatial characteristics of beams of relativistic and nonrelativistic charged particles, as well as beams of X-ray and gamma radiation, is proposed. The scanner contains several wires of different materials located along the beam axis and capable of moving across the beam. During scanning, characteristic X-ray radiation is generated in the wires under the action of the beam, the spectra of which are recorded by an energy-dispersive X-ray detector. Determination of the transverse profiles of the investigated beam consists in measuring the radiation intensity dependence on the wires impact parameter. The matching of the obtained profiles with specific wires is performed according to the energy of the characteristic X-ray radiation. The data obtained during the scanning allows determining the transverse dimensions, shape, trajectory, divergence and emittance of the beam.

Keywords: wire scanner, characteristic X-ray, beam diagnostics, transverse profile, divergence, emittance, trajectory, X-ray detector, energy dispersive detector, radiation spectrum.

УДК 535.34:621.315:599.216

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Al–Si–N, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ УГЛЕРОДА В РЕЖИМЕ КОРОТКОИМПУЛЬСНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

© 2022 г. Ф. В. Конусов^{а, *}, С. К. Павлов^{а, **}, А. Л. Лаук^а,
В. А. Тарбоков^а, Г. Е. Ремнев^а, Р. М. Гадиров^б

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

^бТомский государственный университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: konusov@tpu.ru

**e-mail: lab.sergey@gmail.com

Поступила в редакцию 18.12.2021 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Исследовано влияние короткоимпульсного облучения ионами углерода с энергией 200 кэВ на оптические и электрические свойства пленок нитрида алюминия и покрытий Al–Si–N с переменным атомным составом, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложку из кремния. Центры поглощения и люминесценции ассоциированы с ростовыми и радиационными дефектами в нитридах и их простейших комплексах. Изменение свойств при облучении происходит вследствие накопления радиационных дефектов и объединения их в комплексы. Облучение ионами сопровождается интенсивным радиационным и термическим отжигом нестабильных дефектов. Дозовые зависимости характеристик покрытий свидетельствуют об их высокой радиационной стойкости, немного уступающей покрытиям на подложках из стали. Радиационная стойкость покрытий обусловлена ограничивающим влиянием ростовых дефектов на дефектообразование, широкой запрещенной зоны нитридов и взаимодействием дефектов.

Ключевые слова: нитрид алюминия, покрытия, ростовые дефекты, облучение, радиационная стойкость, радиационные дефекты, коэффициент поглощения, межзонное поглощение, запрещенная зона, локализованные состояния.

DOI: 10.31857/S1028096022090084

ВВЕДЕНИЕ

Использование широкозонных материалов в устройствах твердотельной электроники стимулирует исследования их электронной структуры и изменений свойств до и после воздействия потоков заряженных частиц высокой энергии. Изучение радиационной стойкости материалов, осажденных ионно-плазменными методами, позволяет расширить диапазон их рабочих параметров. В таких исследованиях используют мощное лазерное излучение [1], потоки гамма-излучения и нейтронов [2–4], электронов [3–6], протонов и ионов [4, 7–15]. Для широкозонных оксидов и нитридов характерна высокая радиационная стойкость [2, 7–11, 13, 15]. Нанокompозитные покрытия Al–Si–N, осажденные методом реактивного магнетронного распыления [16–20], также являются радиационно-стойкими материалами

[21]. Особенности оптических свойств таких покрытий приведены в [18–20]. Многослойные покрытия, состоящие из чередующихся слоев нитридов, не уступают по радиационной стойкости Al–Si–N [22]. Оценка радиационной стойкости пленок на массивных подложках из металлов и полупроводников посредством изменения их физических характеристик требует очень высоких доз облучения (флуенс нейтронов и/или ионов не ниже 10^{17} см⁻²). Радиационная стойкость покрытий Al–Si–N, нанесенных на сталь, была оценена по радиационной чувствительности их свойств к короткоимпульсному ионному облучению при невысоких дозах (флуенс ионов не более 10^{16} см⁻²) [21].

Подобные исследования проведены в настоящей работе на аналогичных покрытиях, нанесенных на подложку из кремния, подробно изучена

кинетики дефектообразования. Целью работы было исследование оптических свойств пленок c -AlN и покрытий Al–Si–N, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на кремний, до и после короткоимпульсного облучения ионами углерода, а также характеристик энергетических состояний радиационных дефектов, кинетики их накопления и радиационной стойкости покрытий.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пленки нитрида алюминия c -AlN и нанокompозитные покрытия Al–Si–N осаждали на подложки из монокристаллического кремния методом реактивного магнетронного распыления. Подложки очищали в ультразвуковой ванне с ацетоном и изопропанолом. Пленки c -AlN по результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ) имели столбчатую структуру (рис. 1). Концентрации алюминия N_{Al} и кремния N_{Si} в трех разных образцах покрытий по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составили: $N_{Al} = 88–90$ и $N_{Si} = 10–12$ мас. % (Al–Si–N90/10); $N_{Al} = 70–73$ и $N_{Si} = 27–30$ мас. % (Al–Si–N70/30); $N_{Al} = 4–5$ и $N_{Si} = 95–96$ мас. % (Al–Si–N4/96). Покрытия Al–Si–N90/10 и Al–Si–N70/30 имели столбчатую поликристаллическую структуру, несколько отличную от пленок c -AlN, со средним размером областей когерентного рассеяния 75–80 нм, а покрытия Al–Si–N4/96 по данным рентгеноструктурного анализа были аморфными. Толщина пленок $d = 1.3–3.2$ мкм, рассчитанная по интерференционной картине, не менялась при облучении.

Короткоимпульсное облучение покрытий ионами углерода проводили на ускорителе ТЕМП-4М при энергии ионов до 200 кэВ, длительности импульса ~ 100 нс, плотности тока ~ 15 А/см², плотности энергии в импульсе $J_p = 0.35$ и 0.75 Дж/см² и количестве импульсов $p = 1–6, 60$ и 180 [21–23]. Одному импульсу соответствовала доза облучения $D = 3$ МГр и флуенс ионов $\Phi = 8.8 \times 10^{12}$ см⁻² при $J_p = 0.35$ Дж/см² и доза 7 МГр и $\Phi = 1.8 \times 10^{13}$ см⁻² при $J_p = 0.75$ Дж/см². Расчетная глубина пробега ионов была ~ 0.3 мкм. Спектры отражения измеряли на спектрометре Avaspec 2048 с рефлектометрической интегрирующей сферой AvaSphere-50-REFL в интервале энергий $h\nu = 1.3–3.6$ эВ, наиболее чувствительном к облучению. Спектры коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ были рассчитаны по спектрам коэффициента диффузного отражения $R(h\nu)$ по формуле:

$$\alpha(h\nu) = (1/d)(1 - R(h\nu))^2 / 2R(h\nu). \quad (1)$$

Спектры $\alpha(h\nu)$ аппроксимировали по правилу Урбаха в интервалах значений энергии $\Delta(h\nu)$, в которых $\ln \alpha \sim h\nu$ [19, 20]:

$$\alpha(h\nu) \propto \exp(h\nu/E_U), \quad (2)$$

где E_U – энергия Урбаха. Параметры межзонного поглощения определяли в интервалах $\Delta'(h\nu)$ при аппроксимации спектров $\alpha(h\nu)$ степенной функцией:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E'_g(E''_g))^m, \quad (3)$$

где $m = 1/2$ и 2 соответствуют прямым и непрямым межзонным разрешенным переходам через “оптические” щели E'_g и E''_g , соответственно. Величину наведенного поглощения оценивали по разностным спектрам $\Delta\alpha(h\nu) = \alpha_i(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$, где α_0 и α_i – коэффициенты поглощения до и после облучения дозой ионов D соответственно. Радиационную стойкость материалов оценивали по величине радиационной чувствительности $S = \Delta\alpha/\alpha_0$, где величины $\Delta\alpha$ и α_0 получены интегрированием спектров $\Delta\alpha(h\nu)$ и $\alpha_0(h\nu)$ в интервале 1.3–3.6 эВ. Скорость введения радиационных дефектов определяли по формуле:

$$\Delta N_i / \Delta\Phi = (N_{i2} - N_{i1}) / (\Phi_2 - \Phi_1), \quad (4)$$

где $N_{i1,2}$ – значения концентрации радиационных дефектов при флуенсах ионов $\Phi_{1,2}$. Другим критерием радиационной стойкости является характер дозовых зависимостей энергетических параметров поглощения $E''_g(D)$, $E_U(D)$ и электропроводности $\sigma(D)$. Концентрацию ростовых и радиационных дефектов N рассчитывали из спектров поглощения по формуле:

$$N = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n+2)^2} \frac{\gamma}{f} \alpha'_0, \quad (5)$$

где n – показатель преломления, определенный из спектров отражения, f – сила осциллятора перехода (в настоящей работе принята $f = 1$ для оценки нижней границы величины концентрации дефектов), α'_0 – коэффициент поглощения в максимуме локальной полосы с центром при $h\nu_0$ и полушириной γ . Спектры фотolumинесценции $I_{ФЛ}(h\nu)$ измеряли спектрофлуориметре Solar CM 2203 в интервале $h\nu = 1.5–4.0$ эВ при энергии возбуждающего излучения 4.5 эВ. Поверхностную электропроводность пленок измеряли при комнатной температуре на воздухе в рамках двухэлектродной схемы с электродами из меди.

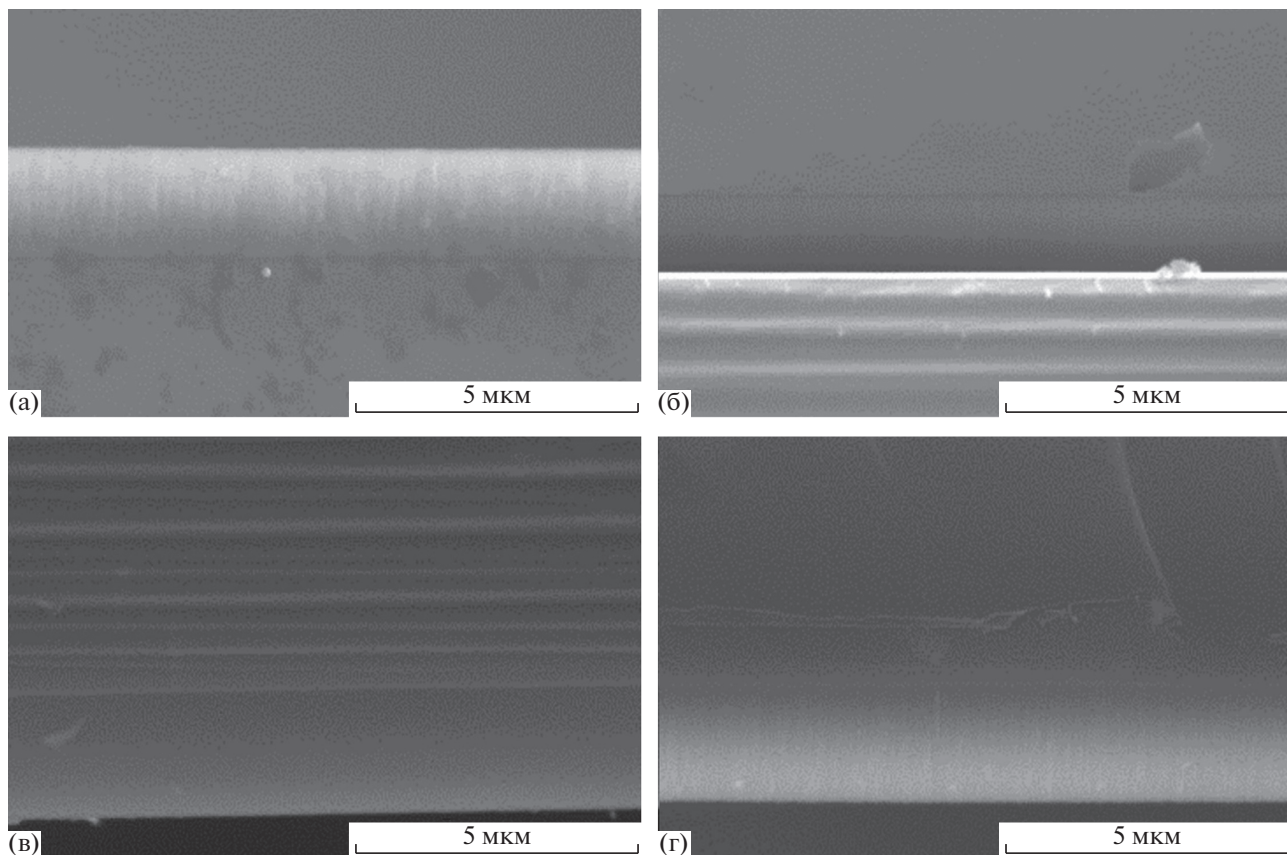


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечных сколов пленок c -AlN (а) и нанокompозитных покрытий Al–Si–N90/10 (б), Al–Si–N70/30 (в) и Al–Si–N4/96 (г), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Короткоимпульсное ионное облучение материалов неизбежно сопровождается конкурирующими процессами накопления и аннигиляции дефектов, которая происходит за счет быстрого нагрева приповерхностных слоев до высоких температур 1300–1500 К в течение короткого времени 10^{-6} – 10^{-5} с и последующего охлаждения. Максимальная радиационная чувствительность материалов зафиксирована при первом импульсе облучения при $J_p = 0.35$ Дж/см² (рис. 2а). Снижение ее величины в интервале доз $D = 10$ –13 МГр указывает на преобладание процесса аннигиляции дефектов над накоплением их концентрации вследствие радиационного и термического отжига. С ростом плотности энергии ионного пучка влияние отжига дефектов усиливается (рис. 2б). Снижение радиационной чувствительности может быть обусловлено нарушением стехиометрии в пользу катионной составляющей соединений, а ее увеличение – формированием наноразмерных включений частиц алюминия и кремния. На второй стадии облучения накопление радиационных

дефектов явно преобладает над их аннигиляцией (рис. 2а). Радиационная чувствительность уменьшается с увеличением содержания кремния в покрытиях. Неожиданный рост величины S в образце Al–Si–N4/96 при дозе ионов 200 МГр, наиболее вероятно, обусловлен объединением кремнийсодержащих дефектов в комплексы (рис. 2а, кривая 4).

Скорость введения дефектов при небольших дозах облучения (при количестве импульсов $p \leq 3$) может иметь отрицательные значения $\Delta N_i / \Delta \Phi < 0$, что свидетельствует о преобладании аннигиляции дефектов над их накоплением. Однако ее величина достигает значительно больших значений уже при $p > 3$, что говорит о переходе от преобладающей аннигиляции дефектов к их накоплению (табл. 1). Влияние радиационного и/или термического отжига, который ограничивает скорость введения дефектов, возрастает с увеличением плотности энергии пучка от $J_p = 0.35$ до 0.75 Дж/см². Рост концентрации кремния в покрытиях стимулирует увеличение скорости введения дефектов при небольших дозах облучения $D < 20$ МГр (рис. 3,

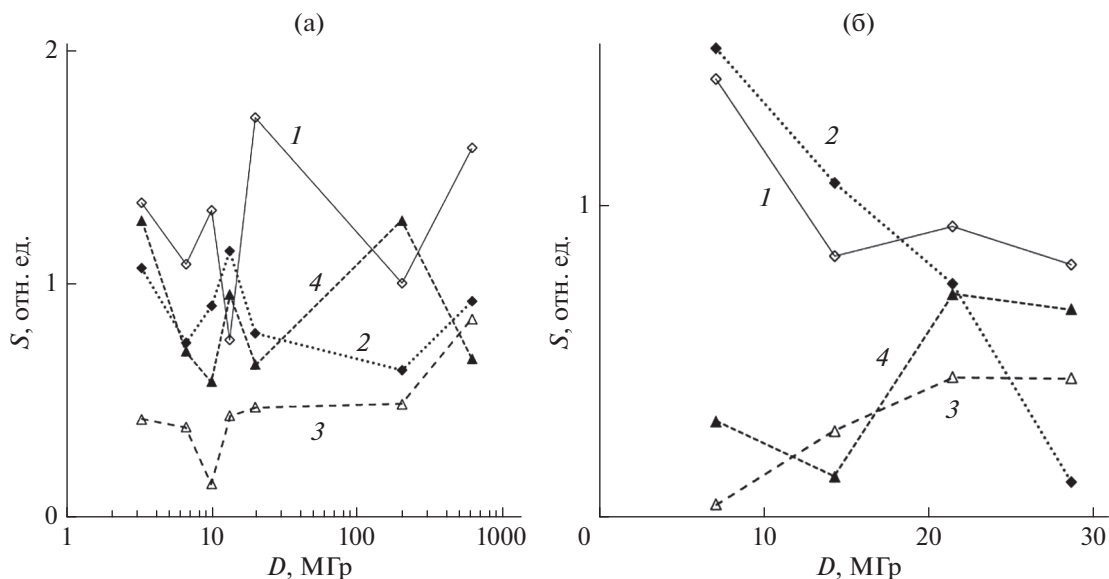


Рис. 2. Влияние дозы ионов D на радиационную чувствительность S пленок c -AlN (1) и нанокompозитных покрытий Al-Si-N90/10 (2), Al-Si-N70/30 (3) и Al-Si-N4/96 (4), осажденных на подложку из кремния. Плотность энергии ионного пучка $J_p = 0.35$ (а) и 0.75 Дж/см² (б).

кривые 1 и 2). Однако повышение дозы ионов приводит к резкому снижению величин $\Delta N_i/\Delta\Phi$ с увеличением N_{Si} , что отражает повышение радиационной стойкости покрытий (рис. 3, кривые 3 и 4; табл. 1).

Радиационная чувствительность покрытий снижается с увеличением коэффициента поглощения необлученных пленок α_0 , обусловленного концентрацией ростовых дефектов, а их радиационная стойкость повышается (рис. 4). Значения S и α_0 распределены в полосе, ограниченной линиями вида $S = -A\alpha_0 + B$ ($A = 0.0006$ и 0.00095 см и $B = 1.65$ и 3.05). Разброс данных обусловлен различием в концентрации ростовых дефектов. Подобная зависимость $S(\alpha_0)$ обнаружена и в облученных ионами нанокompозитных покрытиях Al-Si-N на подложке из стали [21]. Значение коэффициента A обусловлено ограничивающим влиянием ростовых дефектов на накопление радиационных дефектов, а величина B связана только с накоплением их концентрации. Величины A и B коррелируют друг с другом и уменьшаются в интервале доз $D = 3-21$ МГр, вследствие интенсивной аннигиляции радиационных дефектов.

Стойкость покрытий к облучению повышается и за счет взаимодействия между дефектами посредством обмена электронами между локализованными состояниями в запрещенной зоне дефектов [21, 22]. Влияние непрерывного распределения уровней дефектов на свойства материалов связа-

но с количеством наведенного дефектами квазидинамического структурного беспорядка, мерой которого является энергия Урбаха E_U [19, 21, 24] и/или величина дисперсии в распределении ширины запрещенной зоны [20]. С увеличением содержания кремния в покрытиях количество наведенного беспорядка возрастает [20]. Это приводит к сужению ширины запрещенной зоны (на 2–3 эВ) вследствие расширения непрерывного распределения локализованных состояний дефектов. Зависимость $S(E_U)$ для покрытий Al-Si-N70/30 и Al-Si-N4/96 с преобладающим непрерывным спектром уровней дефектов показывает, что увеличение в степени перекрытия между уровнями сопровождается снижением радиационной чувствительности (рис. 5). Значения S и E_U распределены в полосе, ограниченной линиями вида $S = -A'E_U + B'$ ($A' = 2.2$ и 1.9 эВ⁻¹ и $B' = 1.9$ и 2.4). Подобная зависимость $S(E_U)$ была обнаружена и в облученных ионами покрытиях Al-Si-N, осажденных на сталь [21]. Однако сравнение показывает, что стойкость покрытий на стали несколько выше (рис. 4). Это можно связать с большей долей непрерывного спектра уровней в покрытиях на подложках из стали [20].

Кинетика накопления и аннигиляции дефектов различается для покрытий с преобладающим дискретным и непрерывным спектром уровней дефектов. Центры поглощения и люминесценции в c -AlN обычно связывают с анионными V_N и катионными вакансиями V_{Al} , междоузельными

Таблица 1. Характеристики покрытий, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния, до и после короткоимпульсного облучения ионами углерода с энергией 200 кэВ

Тип покрытия	d , мкм	J_p , Дж/см ²	D , МГр	$h\nu_0$, эВ	$N_s \times 10^{18}$, см ⁻³	$\Delta N_i / \Delta \Phi$ см ⁻¹	σ , См
c-AlN	2.5	0.35	0	1.5 ± 0.03	4.1	—	6×10^{-16}
			10	1.6 ± 0.03 3.35 ± 0.01	6.4 1.1	8.8×10^4	—
			20	1.85 ± 0.03 3.1 ± 0.01	10 3.1	5.4×10^5	1.0×10^{-15}
			600	1.9 ± 0.02 2.9 ± 0.01	10 4.2	1.8×10^3	7×10^{-16}
		0.75	21	1.65 ± 0.02 2.5 ± 0.01	2.9 5.6	1.8×10^4	—
Al-Si-N90/10	1.9	0.35	0	1.6 ± 0.02	4.8	—	5×10^{-15}
			20	2.2 ± 0.02 2.9 ± 0.01	6.9 6.4	3.9×10^4	6×10^{-15}
			600	2.4 ± 0.05 2.9 ± 0.04	8.5 9.9	3.8×10^3	2×10^{-14}
		0.75	21	1.65 ± 0.03 3.4 ± 0.01	3.1 1.9	≤0	—
Al-Si-N70/30	2.5	0.35	0	2.15 ± 0.03	6.4	—	3×10^{-14}
			13	1.6 ± 0.04 2.6 ± 0.02 3.4 ± 0.01	2.1 1.9 2.5	2.1×10^5	2×10^{-14}
			600	1.95 ± 0.02 2.95 ± 0.03	6.0 2.4	2.2×10^3	4×10^{-15}
		0.75	21	1.95 ± 0.05 3.2 ± 0.01	2.9 6.3	6.1×10^4	—
Al-Si-N4/96	2.8	0.35	0	1.6 ± 0.04 2.5 ± 0.02	2.7 10	—	2×10^{-14}
			13	1.6 ± 0.04 2.4 ± 0.03	3.4 5.6	2.3×10^5	3×10^{-14}
			600	1.9 ± 0.05 2.9 ± 0.01	4.8 4.8	<0	1.5×10^{-8}
		0.75	21	1.5 ± 0.04 2.6 ± 0.01	7.4 3.9	1.7×10^5	—

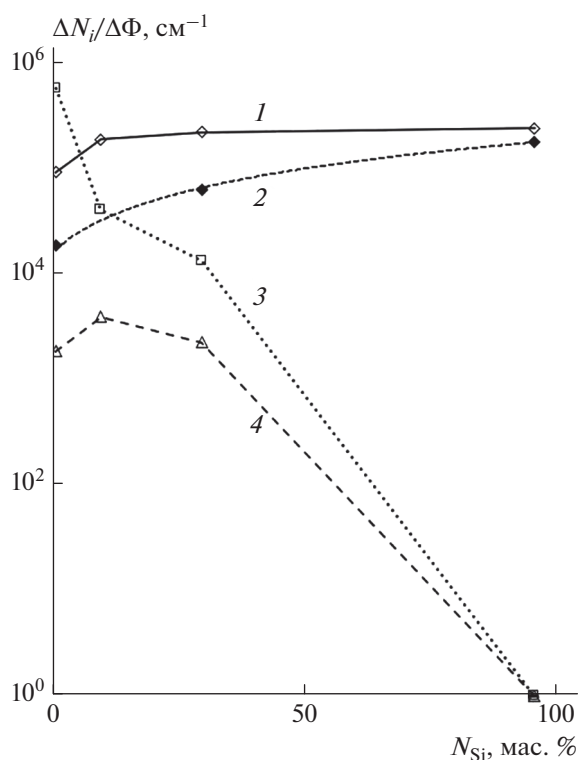


Рис. 3. Влияние концентрации кремния N_{Si} в покрытиях на скорость введения радиационных дефектов $\Delta N_i/\Delta\Phi$ при короткоимпульсном облучении ионами углерода с параметрами: $J_p = 0.35$ Дж/см² и $D = 10$ МГр (1); 0.75 Дж/см² и 21 МГр (2); 0.35 Дж/см² и 20 МГр (3); 0.35 Дж/см² и 600 МГр (4).

ионами Al_i , дефектами замещения O_N , C_N , Si_{Al} и простейшими комплексами дефектов $Al_i \cdots Al_i$, $Al_i \cdots O_N$, $V_{Al} \cdots V_N$, $V_{Al} \cdots O_N$, $Si_{Al} \cdots O_N (C_N)$ [6–9, 25–30]. На этом основании локальные полосы в спектрах поглощения и излучения рассмотренных в настоящей работе покрытий могут быть связаны с электронными переходами в локализованных состояниях подобных дефектов [20–22]. Локальная полоса поглощения при 1.5–1.6 эВ в пленках $c-AlN$ возникает вследствие электронных переходов в локализованных состояниях кластеров $Al_i \cdots Al_i$ (рис. 6, кривая 1) [20, 21]. Полоса при 3.3–3.4 эВ соответствует переходам в уровнях донорно–акцепторных пар $V_{Al} \cdots O_N$ и $V_{Al} \cdots 2O_N$ по аналогии с [6, 21, 22, 28–30]. Полоса поглощения при 3.0–3.1 эВ, зафиксированная при дозах облучения до 20 МГр, сформирована переходами в комплексах $Al_i \cdots O_N$ (рис. 6, кривая 2). Изменение концентрации дефектов в интервале доз $D = 10$ –30 МГр отражает диссоциацию кластеров $Al_i \cdots Al_i$ и пар $V_{Al} \cdots O_N (2O_N)$, $Al_i \cdots O_N$ вследствие радиационного и термического отжига (рис. 6, кривые 3 и 4; рис. 7а, кривые 1 и 3). Диссоциация

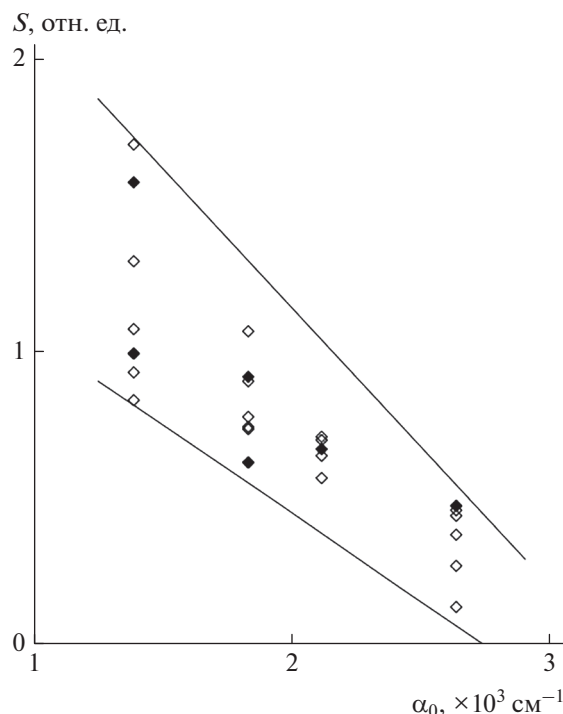


Рис. 4. Зависимость радиационной чувствительности S от коэффициента поглощения α_0 необлученных пленок $c-AlN$ и покрытий $Al-Si-N$ при облучении их ионами в интервале доз $D = 3$ –30 (\diamond) и 6–600 МГр (\blacklozenge).

кластеров является источником одиночных Al_i . Происходит накопление комплексов дефектов, ответственных за полосы в интервале 2.4–2.6 эВ (рис. 7а, кривая 2). На второй стадии облучения при $D > 20$ –30 МГр преобладают процессы накопления дефектов, их объединения в комплексы и диссоциации вследствие рекомбинации с генерируемыми дефектами (рис. 7а, кривые 1 и 2).

Локальные полосы поглощения, обусловленные ростовыми дефектами $c-AlN$, еще четко проявляются в $Al-Si-N_{90/10}$. Наблюдаемое изменение дозовых зависимостей $N_i(D)$ в интервалах 1.6–2.0, 2.4–2.6 и 3.0–3.4 эВ обусловлено влиянием ростовых кремнийсодержащих дефектов на кинетику дефектообразования (рис. 7б). С ростом плотности энергии ионного пучка от 0.35 до 0.75 Дж/см² локальные уровни при 1.6, 2.5 и 3.3 эВ преобразуются в непрерывное распределение уровней в интервале 1.5–3.2 эВ вследствие диссоциации нестабильных комплексов дефектов под влиянием отжига. Максимальная концентрация центров, вызывающих полосы в интервале 1.6–2.0 эВ, достигается после доз облучения 7–13 МГр (рис. 7б, кривая 1). Корреляция между дозовыми зависимостями концентрации в интервалах 1.6–2.0 и 3.0–3.4 эВ свидетельствует о согласованно-

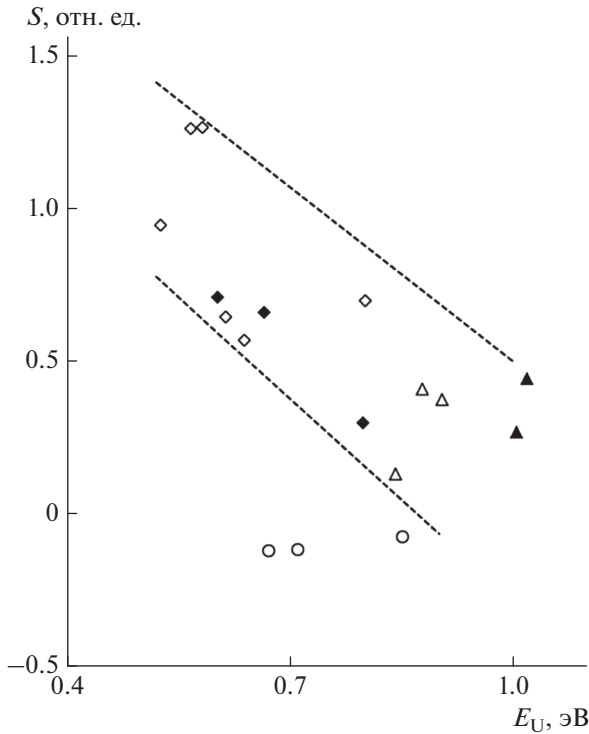


Рис. 5. Зависимость радиационной чувствительности S от энергии Урбаха E_U в покрытиях Al–Si–N70/30 и Al–Si–N4/96, облученных ионами углерода в короткоимпульсном режиме. Обозначения: Al–Si–N4/96 (\diamond , \blacklozenge , \circ), Al–Si–N70/30 (\triangle , \blacktriangle); $J_p = 0.35$ Дж/см² (\diamond , \triangle , \circ) и 0.75 Дж/см² (\blacklozenge , \blacktriangle); подложки из кремния (\diamond , \blacklozenge , \triangle , \blacktriangle) и стали (\circ).

сти изменений в концентрации дефектов в комплексах $Al_i \cdots Al_j$ и $V_{Al} \cdots O_N$, $Al_i \cdots O_N$ (рис. 7б, кривые 1 и 3). Устойчивое накопление концентрации комплексов дефектов зафиксировано в интервале 2.4–2.6 эВ (рис. 7б, кривая 2).

С увеличением содержания кремния в покрытиях влияние дефектов, имеющих локальные уровни ослабевает [20, 21]. Межзонное поглощение в Al–Si–N70/30 реализуется непрямыми и прямыми переходами через “оптические” щели $E_g'' = 1.7\text{--}1.8$ эВ и $E_g' = 2.3\text{--}2.4$ эВ. Эти изменения сопровождаются снижением радиационной чувствительности и скорости введения дефектов (рис. 2 и 3). Концентрация комплексов дефектов в интервалах 1.6–2.0 и 3.0–3.4 эВ в Al–Si–N70/30 меняется с дозой облучения в подобии с соответствующими кривыми *c*-AlN, приведенными на рис. 7а. Концентрация комплексов дефектов, проявляющихся в интервале 2.4–2.6 эВ, сильно подавляется, особенно, на второй стадии облучения (рис. 7б, кривая 4). Это обусловлено влиянием кремнийсодержащих ростовых дефектов на заселенность уровней комплексов.

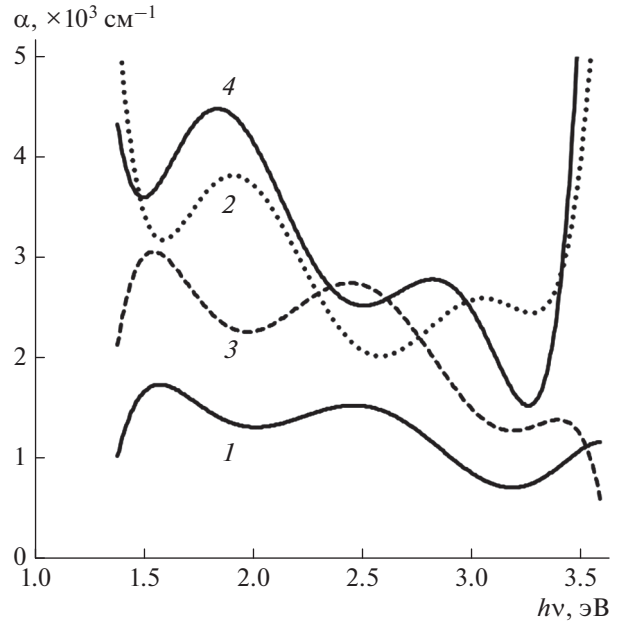


Рис. 6. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ пленок *c*-AlN, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния, до (1) и после облучения ионами углерода в короткоимпульсном режиме (2–4) с параметрами: $J_p = 0.35$ Дж/см² и $D = 3$ (2), 13 (3) и 600 МГр (4).

Влияние непрерывного распределения уровней дефектов на оптические свойства аморфного покрытия Al–Si–N4/96 усиливается, хотя слабые полосы поглощения при 1.6 и 2.5 эВ, обусловленные ростовыми дефектами, еще проявляются [20]. Межзонное поглощение реализуется непрямыми и прямыми переходами в интервале $\Delta'(h\nu) = 2.8\text{--}3.6$ эВ через “оптические” щели $E_g'' = 2.1$ эВ и $E_g' = 2.7$ эВ. Накопление дефектов на первой стадии облучения ограничено влиянием радиационного и термического отжига (рис. 2 и 3). Взаимодействие между дефектами смешанной природы является основной причиной нестабильной кинетики накопления дефектов в Al–Si–N4/96. Между дозовыми зависимостями энергетических параметров поглощения $E_U(D)$, $E_g'(D)$, $E_g''(D)$ и радиационной чувствительности $S(D)$ обнаружена корреляция, что подтверждает приведенные выше выводы (рис. 2 и 8). Количество наведенного структурного беспорядка достигает максимума, а “оптические” щели – минимума при дозе $D \sim 7$ МГр. При $D = 10\text{--}20$ МГр “оптические” щели восстанавливаются до исходных значений вследствие ограничения накопления дефектов за счет их аннигиляции при отжиге. Увеличение энергии Урбаха и уменьшение “оптических” ще-

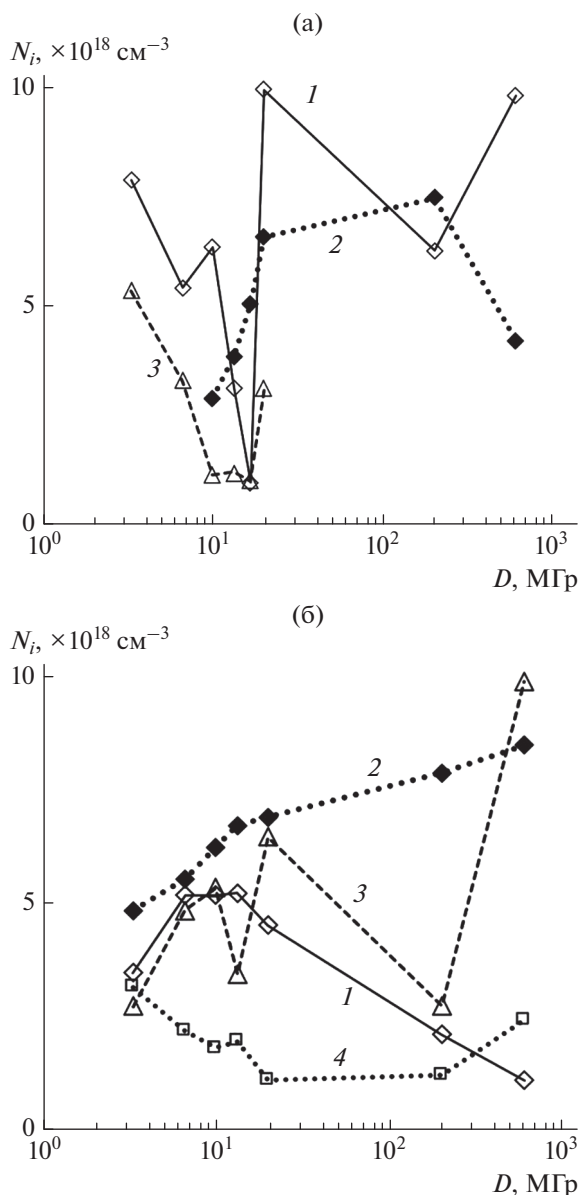


Рис. 7. Зависимость концентрации радиационных дефектов N_i в пленках $c\text{-AlN}$ (а) и в покрытиях Al-Si-N90/10 (1-3) и Al-Si-N70/30 (4) (б), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния, от дозы облучения ионами. Локальные уровни энергии дефектов распределены в интервалах 1.6–2.0 (1), 2.4–2.6 (2, 4) и 3.0–3.4 эВ (3).

лей на второй стадии облучения свидетельствует о формировании комплексов радиационных и ростовых дефектов. Дозовые зависимости энергетических параметров покрытий Al-Si-N4/96 на подложках из кремния и стали оказались близкими (рис. 8, кривые 1'–3'). Количественные различия обусловлены различными физическими свойствами подложек.

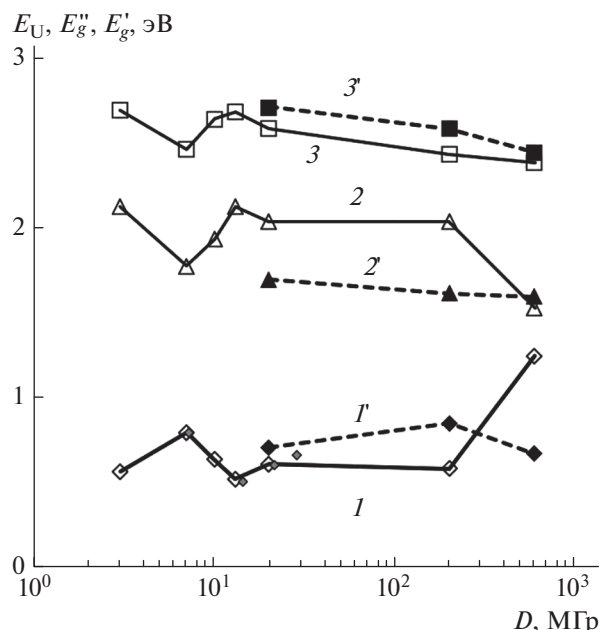


Рис. 8. Дозовые зависимости энергии Урбаха E_U (1, 1') и “оптических” щелей для непрямых E_g'' (2, 2') и прямых разрешенных переходов E_g' (3, 3') в облученных ионами покрытиях Al-Si-N4/96, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния (1–3) и стали (1'–3').

Анализ спектров фотолюминесценции покрытий и их изменения при облучении подтверждает выводы, полученные из спектров поглощения. Полосы люминесценции при 2.3–2.6 и 3.3–3.6 эВ в $c\text{-AlN}$ с учетом идентификации близких полос в [6, 7, 21, 22, 25–30] можно связать с электронными переходами в локализованных состояниях, отвечающих комплексам $V_{\text{Al}}\text{-O}_N(2\text{O}_N)$ (рис. 9а, кривая 1). Форма спектра $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$ пленок $c\text{-AlN}$ почти не меняется после облучения. Плавное снижение интенсивности люминесценции пленок $c\text{-AlN}$ свидетельствует об их высокой радиационной стойкости (рис. 9б, кривая 1). Интенсивность люминесценции покрытий Al-Si-N несколько ниже (рис. 9). Вероятной причиной этого является влияние уровней кремнийсодержащих дефектов, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации. Полосы излучения при 2.0–2.2, 3.0–3.1 и 3.6–3.8 эВ могут быть вызваны электронными переходами в уровнях дефектов, присутствующих как в $c\text{-AlN}$, так и в Si_3N_4 (рис. 9а, кривые 2–4) [14, 20]. Взаимодействие ростовых дефектов смешанной природы обуславливает преобладание непрерывного распределения уровней рекомбинации и неустойчивое поведение зависимостей $I_{\text{ФЛ}}(D)$. Причиной роста интенсивности фотолю-

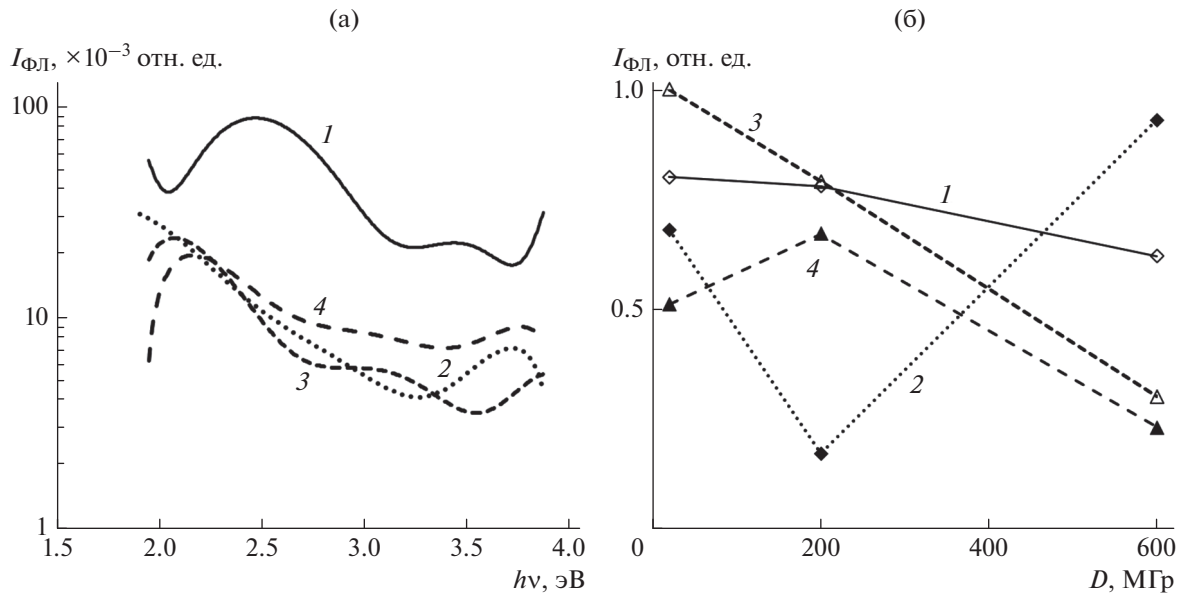


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$ (а) и дозовые зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции $I_{\text{ФЛ}}(D)$ (б) пленок $c\text{-AlN}$ (1) и покрытий Al-Si-N90/10 (2), Al-Si-N70/30 (3) и Al-Si-N4/96 (4), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния. Энергия возбуждающего излучения 4.5 эВ.

минесценции Al-Si-N90/10 при дозе $D = 600$ МГр может быть накопление кластеров $\text{Al}_i \cdots \text{Al}_j$.

Низкая электропроводность $\sigma \leq 10^{-14}$ См пленок $c\text{-AlN}$ и нанокompозитных покрытий Al-Si-N обусловлена широкой запрещенной зоной нитридов и высокой плотностью локализованных состояний дефектов на границах кристаллитов и, соответственно, низкой подвижностью носителей заряда (табл. 1). Уровень Ферми зафиксирован вблизи середины запрещенной зоны, что подтверждается измерениями термостимулированных и фотостимулированных токов. Рост электропроводности с увеличением содержания кремния в покрытиях свидетельствует о том, что преобладающий вклад в перенос заряда вносят уровни кремнийсодержащих дефектов. Влияние ионного облучения на электропроводность пленок $c\text{-AlN}$ и покрытий Al-Si-N90/10 , Al-Si-N70/30 незначительно, что указывает на их радиационную стойкость. Глубокие уровни радиационных и ростовых дефектов играют роль центров локализации носителей заряда и не вносят существенного вклада в проводимость. Накопление мелких донорных уровней, наведенных комплексами кремнийсодержащих дефектов, обуславливают увеличение электропроводности Al-Si-N4/96 до 1.5×10^{-8} См при дозе $D = 600$ МГр (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики поглощения, люминесценции и электропроводности пленок $c\text{-AlN}$ и покрытий Al-Si-N , осажденных реактивным магнетронным распылением на подложку из кремния, определяются их составом, микроструктурой и содержанием ростовых дефектов. Локальные оптические центры, которые проявляются в $c\text{-AlN}$ и в Al-Si-N при концентрации кремния $N_{\text{Si}} \leq 30$ мас. %, обусловлены комплексами ростовых дефектов. С увеличением содержания кремния в покрытиях влияние непрерывного распределения уровней дефектов на свойства усиливается. Короткоимпульсное облучение покрытий ионами углерода сопровождается интенсивным радиационным и термическим отжигом дефектов при дозах 3–30 МГр и накоплением дефектов с последующим формированием комплексов на их основе при дозах 20–600 МГр. Влияние термического отжига на свойства возрастает с увеличением плотности энергии ионного пучка. Дозовые зависимости характеристик покрытий свидетельствуют об их высокой радиационной стойкости, немного уступающей покрытиям на подложках из стали. Радиационная стойкость материалов обусловлена ограничивающим влиянием ростовых дефектов на дефектообразование, широкой запрещенной зоной нитридов и взаимодействием дефектов посредством обмена носителями заряда. Радиационная стойкость покрытий возрастает с увеличением содержания кремния в них за счет

стабилизирующего влияния кремнийсодержащих дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания в области научной деятельности, № FSWW-2020-0008, облучение образцов выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arguirov T., Mchedlidze T., Akhmetov V.D., Kouteva-Arguirova S., Kittler M., Rölver R., Berghoff B., Först M., Bätzner D.L., Spangenberg B.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. P. 1083. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.150>
2. *Hoek M.* // Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2011. V. 639. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.09.177>
3. *Nava F., Vittone E., Vanni P., Fuochi P.G., Lanzieri C.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2003. V. 514. № 1–3. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.094>
4. *Beyerlein I.J., Demkowicz M.J., Misra A., Uberuaga B.P.* // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 74. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.001>
5. *Novikov A.V., Yablonskiya A.N., Platonov V.V., Obolenskiy S.V., Lobanov D.N., Krasilnik Z.F.* // Semiconductors. 2010. V. 44. № 3. P. 329. <https://doi.org/10.1134/S1063782610030103>
6. *Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Spiridonov D.M.* // J. Luminesc. 2012. V. 132. P. 2109. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.066>
7. *Nappe J.C., Benabdesselam M., Grosseau Ph., Guilhot B.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.10.025>
8. *Kozlovskiy A., Kenzhina I., Alyamova Z.A., Zdorovets M.* // Opt. Mater. 2019. V.91. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.014>
9. *Gladkikh T., Kozlovskiy A., Dukenbayev K., Zdorovets M.* // Mater. Charact. 2019. V. 150. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.013>
10. *Yang Y., Dickerson C.A., Allen Todd R.J.* // Nucl. Mater. 2009. V. 392. № 2. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.040>
11. *Calcagno L., Ruggiero A., Musumeci P., Cuttone G., La Via F., Foti G.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2007. V. 257. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.035>
12. *Litrico G., Zimbone M., Baratta G., Marino A.D.M., Musumeci P., Calcagno L.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 2947. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.015>
13. *Garrido F., Moll S., Sattonnay G., Thomé L., Vincent L.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2009. V. 267. № 8–9. P. 1451. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.070>
14. *Demidov E.S., Dobychin N.A., Karzanov V.V., Marychev M.O., Sdobnyakov V.V.* // Semiconductors. 2009. V. 43. № 7. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S1063782609070203>
15. *Kovivchak V.S., Panova T.V., Krivozubov O.V., Davletkildiev N.A., Knyazev E.V.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S1027451012030123>
16. *Musil J.* // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 207. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
17. *Musil J., Remnev G., Legostaev V., Uglov V., Lebedynskiy A., Lauk A., Procházka J., Haviar S., Smolyanskiy E.* // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 1112. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.054>
18. *Péllisson-Schecker A., Hug H.J., Patscheider J.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 257. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.053>
19. *Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lauk A.L., Lebedynskiy A.M., Legostaev V.N., Smolyanskiy E.A.* // Key Eng. Mater. Adv. Mater. Sci. Medical Purpose. 2016. V. 712. P. 3. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.712.3>
20. *Кonusov Ф.В., Павлов С.К., Лаук А.Л., Кабышев А.В., Гадиров Р.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2021. № 2. С. 45. <https://doi.org/10.31857/S1028096021020096>
21. *Konusov F., Pavlov S., Lauk A., Tarbokov V., Karpov S., Karpov V., Gadirov R., Kashkarov E., Remnev G.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 389. P. 125564. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125564>
22. *Konusov F., Pavlov S., Lauk A., Sokhoreva V., Gadirov R., Tarbokov V., Remnev G.* // Radiat. Eff. Defects Solids. 2021. V. 176. P. 308. <https://doi.org/10.1080/10420150.2020.1832489>
23. *Remnev G.E., Isakov I.F., Opekinov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V., Tarbokov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M.Yu.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 114. P. 206. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00058-4)
24. *Weinstein I.A., Zatsepin A.F., Kortov V.S.* // Phys. Solid State. 2001. V. 43. P. 246.
25. *Lamprecht M., Grund C., Neuschl B., Thonke K., Bryan Z., Collazo R., Sitar Z.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 155701. <https://doi.org/10.1063/1.4946828>
26. *Trinkler L. Berzina B.* // Radiation Measurements. 2014. V. 71. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.016>
27. *Irmscher K., Hartmann C., Gugushev C., Pietsch M., Wollweber J., Bickermann M.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 123505. <https://doi.org/10.1063/1.4821848>
28. *Silvestri L., Dunn K., Praver S., Ladouceur F.* // Europhys. Lett. 2012. V. 98. P. 36003. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/98/36003>
29. *Schulz T., Albrecht M., Irmscher K., Hartmann C., Wollweber J., Fornari R.* // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248. № 6. P. 1513. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046616>
30. *Koyama T., Sugawara M., Hoshi T., Uedono A., Kaeding J.F., Sharma R., Nakamura S., Chichibu S.F.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 241914. <https://doi.org/10.1063/1.2748315>

The Effect of Silicon Content on the Optical Properties of Al–Si–N Coatings Irradiated with Carbon Ions in the Mode of Short-Pulse Implantation

F. V. Konusov^{1, *}, S. K. Pavlov^{1, **}, A. L. Lauk¹, V. A. Tarbokov¹, G. E. Remnev¹, R. M. Gadirov²

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

²Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: konusov@tpu.ru

**e-mail: lab.sergey@gmail.com

The effect of short-pulse irradiation with 200 keV carbon-ions energy on the optical and electrical properties of aluminum nitride films and Al–Si–N coatings with variable atomic composition deposited by reactive magnetron sputtering on a silicon substrate has been investigated. Absorption and luminescence centers are associated with growth and radiation defects in nitrides and their simplest complexes. The change in properties during irradiation occurs due to the accumulation of radiation defects and their association into complexes. Ion irradiation is accompanied by intense radiation and thermal annealing of the unstable defects. The dose dependences of the coating characteristics indicate their high radiation resistance, which is slightly inferior to coatings on steel substrate. The radiation resistance of coatings is due to the limiting effect of growth defects on defect formation, the wide band gap of nitrides and the interaction of defects.

Keywords: aluminum nitride, coatings, growth defects, irradiation, radiation resistance, radiation defects, absorption coefficient, interband absorption, band gap, localized states.

УДК 538.9

О ПРОБЛЕМЕ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ВИСМУТА И ТВЕРДОГО РАСТВОРА ВИСМУТ–СУРЬМА

© 2022 г. Е. В. Демидов*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, 191186 Россия***e-mail: demidov_evg@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.01.2022 г.

После доработки 27.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

Рассмотрены различные приближения для расчета подвижности и концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута и твердого раствора висмут–сурьма, ориентированных плоскостью (111) параллельно подложке, с учетом удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс. На основе измеренных гальваномангнитных и термоэлектрических коэффициентов апробированы предложенные подходы для тонких пленок висмута на подложке из слюды. Обнаружены различия в скорости роста концентраций электронов и дырок при уменьшении толщины пленок висмута.

Ключевые слова: тонкие пленки, висмут, висмут–сурьма, явления переноса, концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда.

DOI: 10.31857/S1028096022090047

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих десятилетий кристаллы и низкоразмерные объекты висмута и его сплавов с сурьмой вызывают теоретический и практический интерес у исследователей. Этот интерес связан с особенностями кристаллической и энергетической структуры данного класса материалов, которые обуславливают уникальные электронные и термоэлектрические свойства [1–5]. Интерес к исследованию сплавов висмута возрос после обнаружения свойств топологического изолятора в кристаллах висмут–сурьма [6]. Также активно ведутся исследования влияния квантового размерного эффекта и других когерентных явлений на электронный транспорт в пленках висмута [7].

Изменение электронных свойств узкозонных полупроводников и полуметаллов в пленочном состоянии происходит вследствие изменения концентрации и подвижности носителей заряда по отношению к массивному монокристаллу. На их значения влияет множество факторов: температура, соотношение компонентов, толщина, структура, материал подложки, концентрация и тип легирующей примеси и т.д.

Для экспериментального определения подвижности и концентрации носителей заряда в полуметаллах и узкозонных полупроводниках обычно используют их связь с коэффициентами переноса. Вследствие большой анизотропии поверхности Ферми необходим набор коэффициентов переноса, измеренных в различных кристаллографических направлениях [8].

Получение экспериментальных образцов тонких пленок с заданной кристаллографической ориентацией относительно плоскости подложки – достаточно сложная задача и полностью к настоящему времени она не решена. Вследствие этого в случае тонких пленок коэффициенты переноса измеряют в ограниченном количестве кристаллографических направлений. Дополнительно возникают сложности с достижением необходимой точности измерения отдельных коэффициентов, например, теплопроводности [9]. Все это требует использования дополнительных приближений для расчета концентрации и подвижности носителей заряда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки получены на установке фирмы “Ферри-Ватт” методом электронно-лучевого испаре-

ния в вакууме $\sim 10^{-6}$ Па. Их толщину контролировали с помощью кварцевого измерителя непосредственно в процессе получения. Скорость осаждения висмута составляла 0.1 нм/с. Температура подложки 413 К, температура отжига 473 К, время отжига составляло 1 ч. Для получения тонких пленок брали висмут чистотой 99.999%. В качестве подложки использована слюда (мусковит) марки СОВ (толщина пластин 0.005–0.04 мм).

Контроль структуры пленок, а также дополнительный контроль их толщины осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в сканирующем зондовом микроскопе Solver-P47 Pro фирмы NT-MDT по методикам, описанным в [10–14]. Погрешность определения размера кристаллитов и толщины пленок не превышала 10%.

Для исследования электрических свойств пленок висмута формировали контактные площадки термическим напылением меди или манганина. Удельное сопротивление, магнетосопротивление и коэффициент Холла исследовали по классической методике на постоянном токе в постоянном магнитном поле при стабилизации температуры в точке измерения. Термоэдс измеряли методом, исключая внесение дополнительной деформации в систему пленка–подложка элементами измерительной ячейки, описанном в [15]. Погрешность измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла 10%, относительного магнетосопротивления – 5%.

Методы расчета подвижности и концентрации носителей заряда и используемые приближения

Для определения подвижности и концентрации носителей заряда в пленках висмута и твердого раствора висмут–сурьма обычно используют их связь с коэффициентами переноса. Наиболее часто тонкие пленки данных материалов ориентированы плоскостью (111) параллельно подложке [11, 16, 17]. В этом случае измеряемые в них удельное сопротивление (ρ), магнетосопротивление ($\Delta\rho/B^2$), коэффициент Холла (R) и термоэдс α соответствуют следующим компонентам тензоров коэффициентов переноса монокристалла типа висмута: ρ_{11} , $\rho_{11,33}$, $R_{12,3}$, α_{11} . Индексы указывают на обозначение осей в кристаллографической системе координат (ось 1 параллельна оси симметрии кристалла C_2 , ось 3 параллельна оси симметрии C_3 , а ось 2 перпендикулярна осям C_2 и C_3).

Коэффициенты переноса ρ_{11} , $\rho_{11,33}$, $R_{12,3}$ в слабом поперечном магнитном поле обычно выражаются через концентрацию электронов и дырок и компоненты подвижности носителей заряда в системах координат, связанных с осями сим-

метрии электронных и дырочного эллипсоидов $u_1^-, u_2^-, u_1^+ = u_2^+ = u^+$ [8] через следующие уравнения:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_{11} = \frac{1}{2} |e| n (u_1^- + u_2^-) + |e| p u^+, \quad (1)$$

$$R = R_{12,3} = \frac{1}{\sigma_{11}^2} [B_n e n u_1^- u_2^- - B_p e p (u^+)^2], \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\rho}{B^2} = \rho_{11,33} = -\rho_{11}^2 \left[C_p e p u^{+3} + \frac{1}{2} C_n e n u_1^- u_2^- (u_1^- + u_2^-) \right] - \sigma_{11} (R_{12,3})^2, \quad (3)$$

$$\alpha = \alpha_{11} = \frac{\frac{1}{2} \alpha^- n (u_1^- + u_2^-) + \alpha^+ p u^+}{\frac{1}{2} n (u_1^- + u_2^-) + p u^+}, \quad (4)$$

где B_n , B_p – факторы Холла и C_n , C_p – факторы магнетосопротивления (в случае квадратичного закона дисперсии и времени релаксации, не зависящего от энергии, эти факторы равны единице, что в первом приближении справедливо для висмута и твердого раствора висмут–сурьма); e – элементарный электрический заряд; n и p – концентрация электронов и дырок в пленке соответственно. В выражение для термоэдс помимо подвижности и концентрации входят парциальные термоэдс электронов (α^-) и дырок (α^+), которые изотропны [8].

Уравнения (2) и (3) справедливы только в слабом магнитном поле. Поэтому при использовании их в расчетах необходимо убедиться, что при измерении гальваномагнитных коэффициентов выполняется данное условие, критерием которого может служить независимость коэффициента Холла от величины магнитного поля.

Система уравнений (1)–(4) состоит из четырех уравнений и семи неизвестных: n , p , u_1^- , u_2^- , u^+ , α^- и α^+ . В связи с этим при определении концентрации и подвижности необходимо использовать дополнительные приближения.

Расчет подвижности носителей заряда в пленке в приближении соответствия концентраций электронов и дырок концентрациям в массивном монокристалле

Наиболее простым является случай достаточно толстых и высокосовершенных пленок, когда концентрация носителей заряда соответствует концентрации в массивном монокристалле.

Тогда в случае нелегированного висмута или твердого раствора висмут–сурьма при $n = p$ в результате решения системы уравнений (1)–(3)

можно получить аналитические выражения для расчета в пленке подвижности электронов

$$\begin{aligned} u_1^- &= -\frac{-\sigma + u^+ |e|n - \sqrt{\sigma^2 - 2\sigma u^+ |e|n + |e|n R\sigma^2}}{en}, \\ u_2^- &= -\frac{-\sigma + u^+ |e|n + \sqrt{\sigma^2 - 2\sigma u^+ |e|n + |e|n R\sigma^2}}{en} \end{aligned} \quad (5)$$

и дырок

$$u^+ = \frac{1}{2} R\sigma - \frac{1}{2} \frac{\sqrt{5R^2\sigma^2 e^2 n^2 + 4|e|n R\sigma^2 + 4e^2 n^2 \frac{\Delta\rho}{\rho_0 B^2}}}{|e|n} \quad (6)$$

При соответствии концентрации носителей заряда в пленке значениям массивного кристалла для расчета подвижности носителей заряда также можно использовать выражения (1) и (4).

В этом случае можно учесть, что для системы висмут–сурьма выполняется соотношение $u_2^- \ll u_1^-$ [8]. Тогда в случае нелегированного висмута или твердого раствора висмут–сурьма при $n = p$ в результате решения системы уравнений (1)–(4) можно получить аналитические выражения для расчета u_1^- и u^+ :

$$u_1^- = \frac{2\sigma (\alpha - \alpha_{11}^+)}{en (\alpha_{11}^- - \alpha_{11}^+)}, \quad (7)$$

$$u^+ = \frac{\sigma (\alpha_{11}^- - \alpha)}{en (\alpha_{11}^- - \alpha_{11}^+)}. \quad (8)$$

При известных значениях n , α^+ , α^- из данных для массивного кристалла с помощью выражений (7) и (8) можно рассчитать u_1^- и u^+ .

Преимуществом данного метода расчета является отсутствие необходимости магнитных полей при исследовании свойств, а также отсутствие необходимости использования магнетосопротивления. Недостатком является отсутствие данных об u_2^- , необходимость информации не только о концентрации носителей заряда, но и парциальной термоэдс массивного кристалла. К существенным недостаткам такого метода можно отнести техническую сложность надежного контроля градиента температуры вдоль пленки при измерении термоэдс. Одним из способов решения этой проблемы является измерение градиента температуры непосредственно на подложке пленки при измерении термоэдс [15].

При использовании параметров массивного кристалла для расчета подвижности необходимо помнить, что даже достаточно толстые пленки при температуре, отличной от температуры их формирования, находятся в состоянии плоскост-

ной деформации подложкой. Эта деформация вызвана несоответствием температурного коэффициента расширения материала пленки и подложки. В связи с этим указанные подходы можно использовать только в случае подложек с температурным коэффициентом расширения, не сильно отличающимся от материала пленки. Для получения более точных результатов даже в этом случае необходимо учитывать влияние данной деформации на n , α^+ , α^- .

В [18, 19] были проведены расчеты подвижности носителей заряда пленок висмута толщиной более 250 нм на слюде вышеописанными способами, установлены закономерности влияния толщины и размеров кристаллитов на подвижность электронов и дырок. Расчеты, выполненные разными способами для пленок с близкими толщинами и имеющих схожую структуру, различались не более чем на 15%.

Расчет концентрации и подвижности носителей заряда в пленке в предположении равенства концентраций электронов и дырок

При уменьшении толщины пленки условие независимости концентрации носителей заряда от толщины пленки может нарушаться, тогда предположение о соответствии концентрации носителей заряда в пленке и в массивном монокристалле будет некорректным, и описанные выше подходы становятся неприменимыми. Однако, несмотря на отличие концентрации носителей заряда в пленке от значения в массивном монокристалле, условие равенства концентраций электронов и дырок ($n = p$) может сохраняться аналогично массивному монокристаллу нелегированного висмута или твердого раствора висмут–сурьма. В этом случае для расчета концентрации и подвижности в пленке можно воспользоваться уравнениями (1)–(3) с дополнительным предположением о соотношении компонентов подвижности электронов.

При анализе явлений переноса в высокосвершенных массивных кристаллах висмута часто используют приближение изотропности времени релаксации. Однако в высокодефектных образцах более применимо приближение изотропной длины свободного пробега, поэтому в случае толщин пленок, много меньших длины свободного пробега электронов в массивном кристалле, возможно применение приближения изотропной длины свободного пробега электронов L в плоскости подложки, т.е. $L_1 = L_2$.

Оценим длину свободного пробега электронов в висмуте в плоскости (111) при 80 К в массивном

Таблица 1. Энергия Ферми и составляющие тензора подвижности и эффективных масс электронов по главным осям поверхности Ферми монокристалла висмута при температуре 80 К

Ось	u , м ² /В · с	E_F , мэВ	m^*	L , мкм
1	75	14.4	$0.006m_0$	1.7
2	3.7	14.4	$1.27m_0$	1.2

Примечание. m_0 – масса свободного электрона.

монокристалле, т.е. длину свободного пробега, обусловленную рассеянием на фононах:

$$L = \frac{1}{|e|} u \sqrt{2E_F m^*}, \quad (9)$$

где u – подвижность; E_F – энергия Ферми; m^* – эффективная масса. Для расчета были взяты данные [8] для температуры 80 К (табл. 1, последний столбец).

Таким образом, длины свободного пробега электронов в висмуте в плоскости (111), обусловленные рассеянием на фононах, при температуре 80 К составляют более 1 мкм. В связи с этим в случае преимущественно диффузного рассеяния носителей заряда поверхностью даже для пленок толщиной 300 нм можно использовать приближение изотропной длины свободного пробега.

Тогда для пленки $L_1 = L_2$ и, соответственно, для пленки висмута:

$$\frac{u_1^-}{u_2^-} = \sqrt{\frac{m_2^*}{m_1^*}} \approx 14.5. \quad (10)$$

На основе данных [20] об измерении коэффициента Холла в пленках висмута толщиной меньше 500 нм, легированных теллуром в концентрации 0.15 ат. %, при которой носителями заряда являются только электроны, при низких температурах получают близкие к (10) значения соотношения подвижности электронов.

Таким образом, с помощью численного решения системы уравнений (1)–(3) с учетом выражения (10) можно рассчитать концентрацию и подвижность носителей заряда в пленках висмута. Аналогичный подход может быть применен к пленкам твердого раствора висмут–сурьма при использовании эффективных масс носителей заряда в пленках соответствующего состава в интервале температур, в котором применимо приближение изотропной длины свободного пробега в плоскости пленки. Данный подход апробирован на пленках висмута в [21, 22]. Использовали немного отличные соотношения подвижности электронов, но в результате в обеих работах полу-

чена повышенная концентрация носителей заряда в пленках висмута толщиной менее 300 нм и установлен существенный ее рост при уменьшении толщины пленок в случае толщин меньше 50 нм. В [22] проведен более детальный анализ изменения концентрации и подвижности носителей заряда при изменении размеров блоков и толщины пленок висмута в предположении равенства концентраций электронов и дырок. При анализе вкладов различных механизмов рассеяния в ограничение подвижности носителей заряда пленок в диапазоне толщин от 300 до 15 нм наблюдались отличия в случае пленок толщиной меньше и больше 25 нм, которым не могли найти объяснения. Поэтому в настоящей работе выдвинута гипотеза, что указанное несоответствие обусловлено некорректностью предположения равенства концентрации электронов и дырок для пленок висмута толщиной меньше 25 нм. С целью проверки данной гипотезы необходимо уйти от предположения равенства концентраций электронов и дырок при анализе явлений переноса.

Расчет концентрации и подвижности носителей заряда в пленке в случае нарушения равенства концентрации электронов и дырок

В случае достаточно тонких пленок, в которых реализуется размерное квантование или возрастает роль поверхностной электронной структуры, приближение равенства концентрации электронов и дырок может нарушаться, и описанный выше подход может быть неприменим.

В этом случае для расчета концентрации и подвижности носителей заряда можно использовать уравнения (1)–(4) и приближение (10), при этом необходима информация о парциальных термоэдс α^+ , α^- и их изменении относительно массивного монокристалла.

Парциальные термоэдс электронов и дырок в случае квадратичного закона дисперсии определяются следующим выражением:

$$\alpha^\pm = \frac{\pi^2 k}{3 e} \left(r^\pm + \frac{3}{2} \right) \left(\frac{kT}{E_F^\pm} \right), \quad (11)$$

где r – параметр рассеяния, определяющий зависимость времени релаксации носителей заряда τ от энергии E :

$$\tau \sim \tau_0 \left(\frac{E}{kT} \right)^r. \quad (12)$$

Например, при рассеянии на акустических фононах в массивном монокристалле висмута $r = -1/2$. В зависимости от механизмов рассеяния в полупроводниках параметр рассеяния принимает значения от $-1/2$ до $1/2$. В двумерном случае параметр рассеяния отличается. Различия в параметрах рассеяния в трехмерном (r) и двумерном ($r + 1/2$) случаях возникают из-за разной энергетической зависимости плотности состояний [23].

Зависимость энергии Ферми от концентрации носителей заряда имеет следующий вид:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (11), получаем следующую зависимость парциальных термоэдс от концентрации носителей заряда при фиксированной температуре:

$$\begin{cases} \alpha^- \sim \frac{\left(r^- + \frac{3}{2}\right)}{n^{2/3}}, \\ \alpha^+ \sim \frac{\left(r^+ + \frac{3}{2}\right)}{p^{2/3}}. \end{cases} \quad (14)$$

Записав (14) для пленки и массивного кристалла и найдя их отношение, можно получить выражения для связи парциальных термоэдс пленки ($\alpha_{\text{пл}}^\pm$), массивного кристалла ($\alpha_{\text{масс}}^\pm$) и концентрации носителей заряда в них:

$$\begin{cases} \alpha_{\text{пл}}^- = \alpha_{\text{масс}}^- \frac{\left(r_{\text{пл}}^- + \frac{3}{2}\right)}{\left(r_{\text{масс}}^- + \frac{3}{2}\right)} \left(\frac{n_{\text{масс}}}{n_{\text{плен}}}\right)^{2/3}, \\ \alpha_{\text{пл}}^+ = \alpha_{\text{масс}}^+ \frac{\left(r_{\text{пл}}^+ + \frac{3}{2}\right)}{\left(r_{\text{масс}}^+ + \frac{3}{2}\right)} \left(\frac{p_{\text{масс}}}{p_{\text{плен}}}\right)^{2/3}. \end{cases} \quad (15)$$

При известных значениях $n_{\text{масс}}$, $p_{\text{масс}}$, $\alpha_{\text{масс}}^-$, $\alpha_{\text{масс}}^+$, $r_{\text{пл}}^\pm$ и $r_{\text{масс}}^\pm$, численно решая систему уравнений (1)–(4), (15) и дополнив ее выражением (10), полученным исходя из приближения изотропной длины свободного пробега, можно найти концентрации и подвижность носителей заряда в пленке даже в случае нарушения равенства концентрации электронов и дырок.

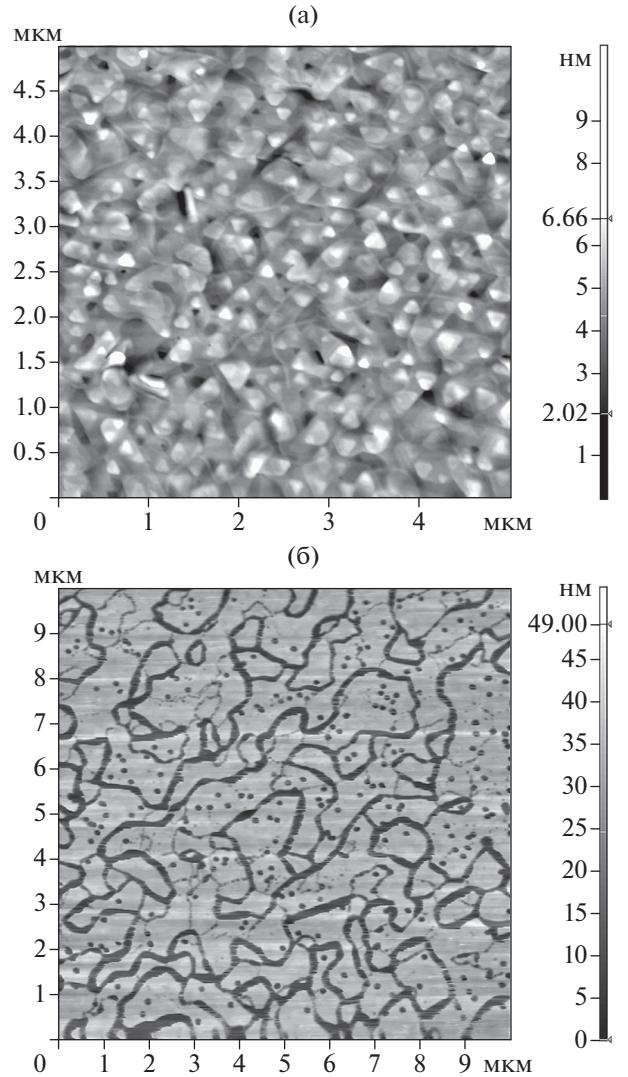


Рис. 1. АСМ-изображения пленки висмута толщиной 27 нм: а – сразу после получения пленки, б – после травления в смеси азотной и уксусной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе получена серия пленок висмута толщиной h от 15 до 250 нм на подложке из слюды (мусковит), и измерены в них гальваномагнитные и термоэлектрические коэффициенты при температуре 80 К.

На рис. 1 представлено АСМ-изображение пленок висмута толщиной 15 нм. Размер кристаллитов G пленки более чем на порядок превышает ее толщину, и они ориентированы плоскостью (111) параллельно подложке. Аналогичную структуру имеют все полученные пленки висмута. В табл. 2 приведены значения гальваномагнитных и термоэлектрических коэффициентов, а также размеры кристаллитов полученных пленок.

Таблица 2. Полученные экспериментально размеры кристаллитов G и коэффициенты переноса пленок висмута с различными толщинами h при температуре 80 К

h , нм	G , мкм	ρ , 10^{-6} Ом · м	$(\Delta\rho/\rho)/B^2$, Тл $^{-2}$	R , м 3 /Кл	α , мкВ/К
255	7	2.16	3.44	0.519	-27.8
50	1.5	4.80	0.144	0.695	1.51
27	0.86	4.12	0.0447	0.322	1.48
25	1	5.50	0.0155	0.232	0.5
20	0.44	4.91	0.0105	0.148	-2.0
15	0.4	3.35	0.00536	0.040	-2.5

Для численного решения системы уравнений (1)–(4), (10) и (15) с учетом измеренных значений коэффициентов переноса в тонких пленках и расчета концентраций и подвижностей носителей заряда были использованы данные для массивного висмута при 80 К: концентрация носителей заряда ($n_{\text{масс}} = 4.0 \times 10^{23}$ м $^{-3}$), парциальные термоэдс электронов и дырок ($\alpha_{\text{масс}}^- = -100$ мкВ/К, $\alpha_{\text{масс}}^+ = 140$ мкВ/К), а также параметр рассеяния $r_{\text{масс}} = -0.5$. Выбор этого значения обусловлен преимущественным рассеянием носителей заряда на акустических фоновых в массивном висмуте при температуре 80 К [8]. При толщинах пленки меньше 27 нм согласованные для различных толщин результаты расчета концентрации и подвижности носителей заряда наблюдается только в случае $r_{\text{пленк}} = 0$ как для электронов, так и для дырок. Для более толстых пленок в случае электро-

нов параметр рассеяния также равен нулю, а в случае дырок необходимо его постепенное уменьшение. Для пленки толщиной 250 нм оно составляло -0.3 , что, по-видимому, обусловлено большей зеркальностью поверхности в случае дырок по сравнению с электронами. Значения параметров рассеяния носителей заряда представлены на рис. 2.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации электронов и дырок от толщины пленки. Видно, что в случае пленок толщиной меньше 30 нм рост концентрации носителей заряда происходит с нарушением равенства концентрации электронов и дырок и более сильным ростом концентрации дырок по отношению к электронам.

Корректность полученных зависимостей концентраций носителей заряда от толщины пленок висмута можно проверить, используя полученные в расчетах значения подвижности и их изменения с толщиной. В случае независимости вкладов различных механизмов рассеяния в ограниченное подвижности носителей заряда фоновыми

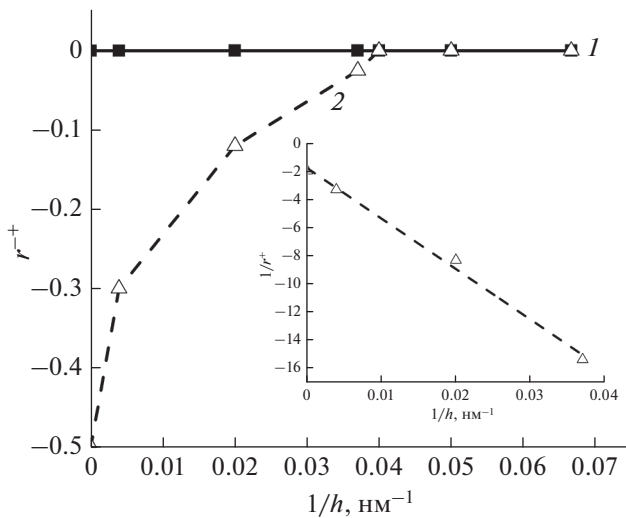


Рис. 2. Зависимость параметра рассеяния электронов r^- (1) и дырок r^+ (2) от обратной толщины пленок висмута. На вставке – зависимость обратного значения параметра рассеяния дырок от обратной толщины пленок висмута.

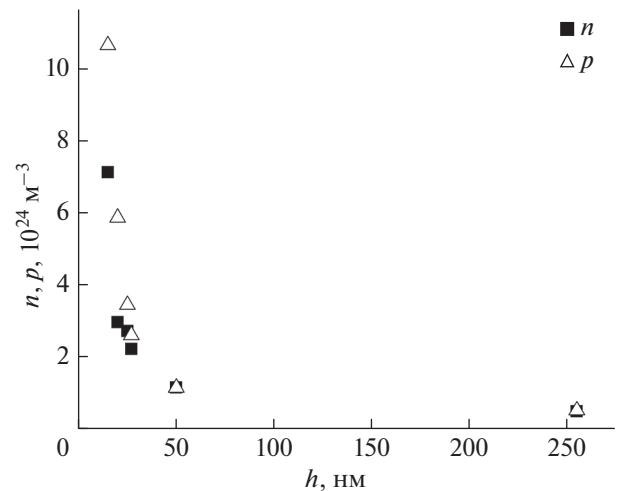


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов и дырок от толщины пленок висмута.

$1/u_{\text{фон}}$, поверхностью $1/u_h$ и границами кристаллитов $1/u_G$ в соответствии с правилом Маттиссена можно записать:

$$\frac{1}{u_{\text{плен}}^-} = \frac{1}{u_{\text{фон}}^-} + a \frac{1}{h} + b \frac{1}{G}, \quad (16)$$

где $u = u_1^-, u_2^-$ или u^+ , a – коэффициент, характеризующий рассеяние носителей заряда поверхностью, b – коэффициент, характеризующий рассеяние носителей заряда границами кристаллитов. В [22] при исследовании пленок фиксированной толщины с различным средним размером кристаллита определено значение параметра b для электронов и дырок в случае соответствия границ кристаллитов разориентации блоков в плоскости (111).

Если концентрации носителей заряда зависит от толщины пленки, то рассеяние на фонах также становится функцией толщины пленки аналогично тому, как это происходит при росте концентрации носителей заряда в массивном висмуте вследствие повышения температуры или вследствие легирования [8]. В этом случае для электронов и дырок соответственно:

$$u_{\text{фон}}^- \sim \frac{1}{n}, \quad u_{\text{фон}}^+ \sim \frac{1}{p}. \quad (17)$$

Линейный вид зависимостей значений подвижности тонких пленок висмута в координатах $1/u$ от $1/h$ с учетом описанных дополнительных вкладов в рассеяния носителей заряда может являться критерием справедливости используемых подходов для расчета концентрации носителей заряда в тонких пленках.

На рис. 4 и 5 (заполненные символы) представлены полученные в рамках описанного расчета зависимости обратных значений подвижности электронов и дырок от обратной толщины пленок висмута. Пунктирной линией приведены зависимости, характерные для достаточно толстых пленок висмута на слюде. Видно, что в случае малых толщин полученные значения подвижности отклоняются от зависимости, характерной для толстых пленок. Однако, если исключить вклад рассеяния, обусловленного границами блоков, и использовать размеры кристаллитов в данных пленках и дополнительное рассеяние фонами, обусловленное ростом концентрации носителей заряда, то полученные обратные значения подвижности электронов (рис. 4, квадратные незаполненные символы) в большинстве случаев достаточно хорошо соответствуют линейным зависимостям. В случае дырок (рис. 5, треугольные незаполненные символы) учет описанных механизмов не дает полного согласия подвижности

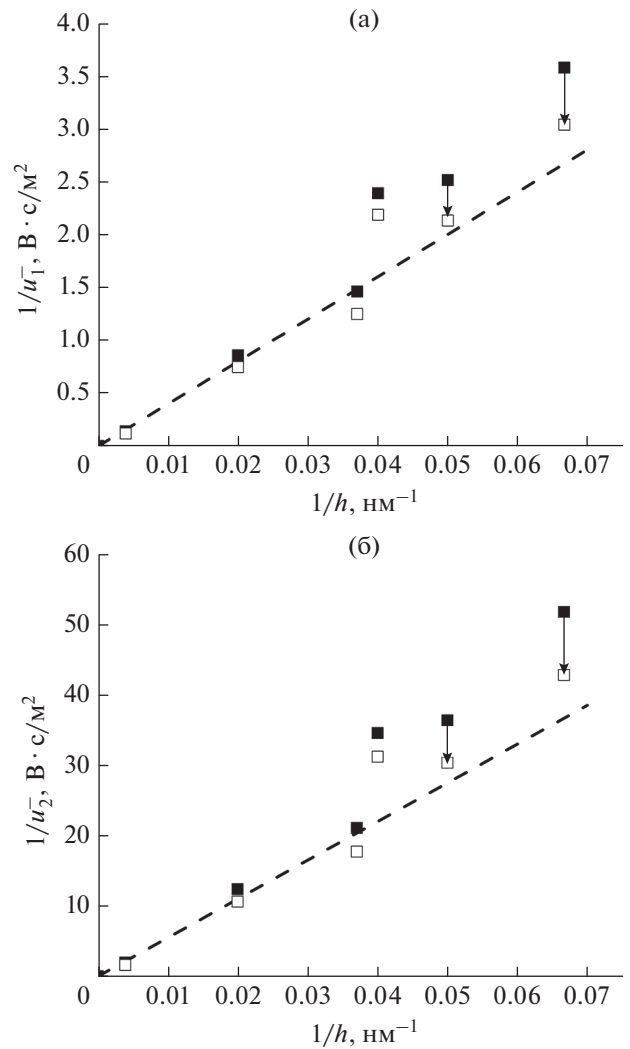


Рис. 4. Зависимость обратных значений подвижности электронов по главным осям 1 (а) и 2 (б) поверхности Ферми монокристалла висмута от обратной толщины пленок висмута $1/h$, полученных численным решением системы уравнений (1)–(4), (10), (15): заполненные символы – с использованием экспериментальных значений удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс при температуре 80 К; пустые символы – для массивного висмута с исключением вклада в дополнительное рассеяние электронов поверхностью пленки, обусловленного границами блоков и дополнительной концентрацией электронов в пленке. Стрелками указаны соответствующие изменения обратных значений подвижности электронов.

пленок толщиной меньше 25 нм и более толстых пленок висмута. Оставшееся небольшое несоответствие, по-видимому, обусловлено формированием менее совершенных границ блоков в пленках толщиной менее 25 нм по сравнению с более толстыми аналогами. Вследствие более сильного подавления границами блоков подвижности дырок по сравнению с подвижностью электронов

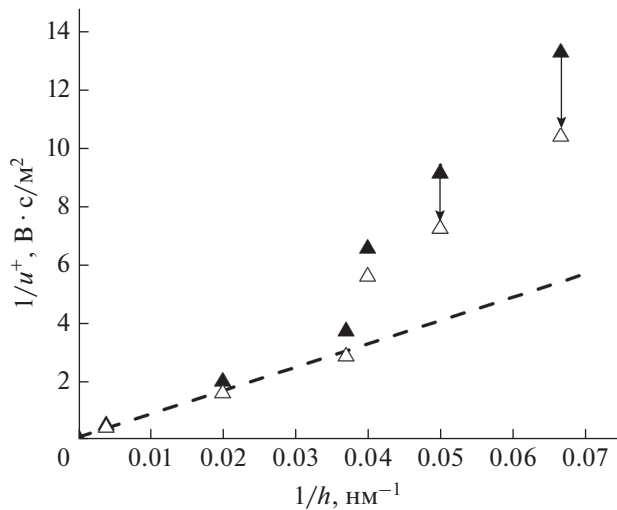


Рис. 5. Зависимость обратных значений подвижности дырок от обратной толщины пленок висмута $1/h$, полученных численным решением системы уравнений (1)–(4), (10), (15): заполненные символы – с использованием экспериментальных значений удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоЭДС при температуре 80 К; пустые символы – для массивного висмута с исключением вклада в дополнительное рассеяние дырок поверхностью пленки, обусловленного границами блоков и дополнительной концентрацией дырок в пленке. Стрелками указаны соответствующие изменения обратных значений подвижности дырок.

это изменение становится заметным именно в случае дырок.

Таким образом, анализ гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких пленок висмута на слюде при температуре 80 К указывает на возрастание концентрации носителей заряда при уменьшении толщины пленки и нарушение равенства концентрации электронов и дырок при толщинах меньше 30 нм. Повышенная концентрация дырок в приповерхностной области формирует нескомпенсированный положительный заряд вблизи поверхности.

Возможно, именно этим обусловлено меньшее рассеяние поверхностью дырок по сравнению с электронами, установленное ранее [4]. Вследствие кулоновского взаимодействия дырки непосредственно не взаимодействуют с поверхностью и не “чувствуют” ее шероховатость, в отличие от электронов.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ различных подходов для расчета подвижности и концентрации носителей заряда в тонких пленках висмута и твердых растворах висмут–сурьма с плоскостью (111), ориен-

тированной параллельно плоскости подложки, с учетом экспериментально измеряемых коэффициентов переноса позволяет более рационально использовать конкретные приближения при анализе явлений переноса в тонких пленках полуметаллов и узкозонных полупроводников. На основе измеренных гальваномагнитных и термоэлектрических коэффициентов тонких пленок висмута на подложке из слюды обнаружены различия в скорости роста концентраций электронов и дырок при уменьшении толщины пленок висмута. Повышенная концентрация дырок в приповерхностной области и, соответственно, формирование вблизи поверхности нескомпенсированного положительного заряда, возможно, является причиной меньшего рассеяния поверхностью дырок по сравнению с электронами, установленное ранее для тонких пленок висмута.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием научного оборудования междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования “Современные физико-химические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования” (РГПУ им. А.И. Герцена) при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FSZN-2020-0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lenoir B., Cassart M., Michenaud J.-P., Scherrer H., Scherrer S. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. P. 89. [http://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00148-4](http://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00148-4)
2. Lu H.Y., Liu H.J., Pan L., Wen Y.W., Tan X.J., Shi J., Tang X.F. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 21234. <http://doi.org/10.1021/jp108231j>
3. Singh S., Valencia-Jaime I., Pavlic O., Romero A.H. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 054108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.054108>
4. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2010. Т. 122. С. 22.
5. Hirahara T., Shirai T., Hajiri T., Matsunami M., Tanaka K., Kimura S., Hasegawa S., Kobayashi K. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. № 10. P. 106803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.106803>
6. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. // Nature. 2008. V. 452. P. 970. <https://doi.org/10.1038/nature06843>
7. Abdelbarey D., Koch J., Mamiyev Z., Tegenkamp C., Pfnür H. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 115409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115409>
8. Грабов В.М. Энергетический спектр и механизмы релаксации носителей заряда в легированных кристаллах висмута, сурьмы и сплавов висмут–

- сурьма: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб: РГПУ им. А.И. Герцена, 1998. 603 с.
9. Давиатадзе С.Т., Кравчун С.Н., Струков Б.А., Гольцман Б.М., Леманов В.В., Шульман С.Г. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. Вып. 7. С. 1299.
 10. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Термоэлектричество. 2009. Т. 1. С. 42.
 11. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усьнин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2009. Т. 95. С. 105.
 12. Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В. // ФТП. 2017. Т. 51. С. 877. <http://doi.org/10.21883/FTR.2017.07.44631.17>
 13. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. С. 1312.
 14. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 800.
 15. Demidov E.V., Grabov V.M., Komarov V.A., Suslov A.V., Suslov M.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 857. P. 012006. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012006>
 16. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1219.
 17. Грабов В.М., Демидов Е.В., Иванова Е.К., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н., Старицын М.В. // Журн. технической физики. 2017. Т. 87. № 7. С. 1071.
 18. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. Т. 2. С. 81.
 19. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2010. Т. 122. С. 22.
 20. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Матвеев Д.Ю., Николаева А.А., Маркушев Д., Константинов Е.В., Константинова Е.Е. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 5. С. 648.
 21. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 3. С. 452. <http://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45543.07D>
 22. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Суслов А.В., Гергега В.А., Крушельницкий А.Н. // ФТП. 2022. Т. 56. Вып. 2. С. 149. <http://doi.org/10.21883/FTR.2022.02.51952.19>
 23. Пшенай-Северин Д.А., Равич Ю.И. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 8. С. 974.

On the Problem of Calculation the Concentration and Mobility of Charge Carriers in Thin Bismuth Films and a Bismuth–Antimony Solid Solution

E. V. Demidov*

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

*e-mail: demidov_evg@mail.ru

Various approximations are considered for calculating the mobility and concentration of charge carriers in thin bismuth films and bismuth–antimony solid solution oriented by the (111) plane parallel to the substrate, taking into account the resistivity, magnetoresistance, Hall coefficient, and thermoelectric power. Based on the measured galvanomagnetic and thermoelectric coefficients, the proposed approaches for thin bismuth films on a mica substrate are tested. Differences in the rate of increase in the electron and hole concentrations with decreasing bismuth film thickness are found.

Keywords: thin films, bismuth, bismuth–antimony, transfer phenomena, charge carrier concentration, charge carrier mobility.

УДК 66.081.63

РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ МГА-100, МГА-95 И ESPA

© 2022 г. С. И. Лазарев^а, И. В. Хорохорина^{а, *}, Ю. М. Головин^а, К. В. Шестаков^а^аТамбовский государственный технический университет,
Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Выполнены экспериментальные исследования по определению структуры порового пространства обратноосмотических мембран МГА-95 и ESPA методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Установлены численные значения радиусов пор как параметров, формирующих скелет порового пространства обратноосмотических композиционных мембран. Отмечено, что пространство мембран образовано однородными порами разных размеров и форм, а также мембраны имеют рассеивающие центры в виде протяженных прямых и извилистых каналов, сформированных из цепочек сфер (пор)–модель “уложенных сфер”. Проведены исследования сопротивления и мембранного потенциала в полупроницаемых мембранах МГА-100 и МГА-95 в специально сконструированной ячейке. Получены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что в определенный момент времени наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением, и электродвижущей силой мембранного потенциала. Это явление связано со временем релаксации (коэффициентом проницаемости). Дзета-потенциал меняет знак – отрицательный в случае сорбции воды на положительный при осмосе. Рассчитаны коэффициенты сорбции, проницаемости и дзета-потенциала для обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран вида МГА-95 и МГА-100.

Ключевые слова: размер пор, поровое пространство, радиус инерции, мембранный потенциал, проницаемость, дзета-потенциал, обратноосмотическая мембрана, граница раздела фаз, методика, структура.

DOI: 10.31857/S1028096022090096

ВВЕДЕНИЕ

Обратноосмотические мембраны на основе полимеров заняли важное место во многих энергетических и экологических технологиях и процессах, включая очистку сточных вод различного происхождения. Существует неизбежный компромисс между проницаемостью и селективностью мембраны для разделения жидких сред.

В настоящее время общепризнано, что явления, связанные с потенциалом на границе раздела фаз, определяют функционирование ионообменных мембран [1]. В случае обратноосмотических мембран процессы, протекающие на границе раздела фаз, более сложны в описании, поэтому должны рассматриваться с позиции как электрохимии, так и гидродинамики. Активный слой полупроницаемых мембран очень плотный, его толщина составляет 3–5% от общей толщины мембраны [2]. На свойства массопереноса влияют

структурные характеристики мембран, кинетические факторы, и, по-видимому, значительный вклад в транспорт вносит конвективный поток растворителя. Но если говорить о диффузионном потоке растворенного вещества, то в этой ситуации решающую роль играют не только термодинамические факторы, но и электрохимические параметры [3].

Сегодня активно изучают структурные характеристики, наиболее важные для предсказания водопроницаемости мембраны [4–8]. Авторы [5–8] используют рентгеновские методы, которые позволяют определить размер и объемную долю пор мембраны. В [4] определено воздействие паров водно-органических смесей, использованных для модификации порошкообразных диацетатов целлюлозы, на структуру и свойства получаемых полимерных мембран. Авторами [5] представлены данные, свидетельствующие, что в процессе пер-вапорационного разделения смесей толуола и

Таблица 1. Паспортные характеристики обратноосмотических мембран

Тип мембраны	Рабочее давление, МПа	Минимальная производительность по фильтрату при $T = 298$ К, $10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Коэффициент задерживания, не менее	pH	Максимальная температура, °С
МГА-95	5	9.16	0.95 (по 0.1% NaCl)	3–8	50
МГА-100	5	6.94	0.97 (по 0.15% NaCl)	3–8	50
ESPA	2	248	–	3–10	45

н-гептана изменяется характер структурной организации поли- γ -бензил-L-глутамата как в толстых самонесущих пленках, так и в тонких слоях на поверхности микропористой основы. Эффект усиливается с увеличением концентрации толуола в разделяемой смеси.

В [6] представлен анализ морфологических и структурных свойств формованных ацетат-целлюлозных пленок и мембран с применением растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа. Исследованы распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мембран и отлитых пленок из ацетата целлюлозы. Было обнаружено, что нанотекстура, полученная методом электроспиннинга, оказывает существенное влияние на структуру и свойства ацетат-целлюлозных материалов. Распределение размеров пор мембраны более равномерное, хотя средний размер пор больше.

Получены нанокompозитные мембраны из Nafion 117 и систематического ряда органически функционализированных алкоксидов кремния, а атомная структура исследована методами малоуглового рентгеновского рассеяния и дифракции в области дальних углов [7]. Изучен процесс переносов гидрофобных жидкостных мембранах с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [8]. Результаты экспериментов позволили получить некоторые представления о динамике переноса через мембраны, содержащие мицеллы АОТ (обратные мицеллы поверхностно-активных веществ в неполярных растворителях), – о центрах локализации аминокислоты и зарядов в обратных мицеллах.

Первые теоретические работы о наличии потенциала и возможности использования полупроницаемых обратноосмотических мембран в качестве заряженных мембран появились в 60-х и 70-х гг. прошлого столетия [9]. В них нашла экспериментальное подтверждение гипотеза, развивающая теорию зарядового механизма для модели прямого цилиндрического капилляра, и изложены результаты исследования фильтрования растворов электролитов через мембраны из глины, имеющие зарядные свойства (потенциал). Далее авторы [10], исследуя ионную проводи-

мость гибридных мембран, оценили влияние ионной проводимости на транспортные характеристики мембран. В [11] рассмотрена электропроводность растворов хлористого калия в порах трековых мембран при учете наличия потенциала как на поверхности, так и в порах мембран. Интересные исследования проведены в [12], где определен потенциал поверхности полволоконных мембран методом потенциала течения. Обзор данных [1–12] позволяет говорить о необходимости исследований структурных характеристик и потенциала мембран, что имеет важное научно-прикладное значение для прогнозирования диффузионного механизма, расчета и проектирования обратноосмотических элементов и аппаратов с учетом мембранного потенциала. Это позволит объяснить и более детально описать механизм переноса ионов через поровое пространство обратноосмотических мембран, создаваемых их разностью потенциалов, что, следовательно, позволяет обнаружить некоторую связь с потоком ионов, молекул раствора в поровом пространстве мембраны [13, 14]. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка уточнить вопрос о структуре обратноосмотических мембран и поведении их потенциала в процессе сорбции воды и прямого осмоса в растворе гидрокарбоната натрия на этих мембранах, а также исследовать их поровое пространство.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования размера пор в обратноосмотических мембранах проводили на малоугловой установке КМР-1. Паспортные характеристики исследуемых мембран представлены в табл. 1.

В качестве излучения использована медная рентгеновская трубка ($\lambda = 0.154$ нм), работающая при $U = 30$ кВ, $I = 10$ мА. Полученные данные были собраны как функция вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где 2θ – угол рассеяния. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений $q = 0.14–3.0$ нм⁻¹. Метод подвижной щели [15] был применен для определения коэффициента пропускания образца. Фон держателя образца вычитали из кривых малоуглово-

го рентгеновского рассеяния (МУРР), а последующие кривые корректировали с учетом толщины образца и коэффициента пропускания. Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN.

Так как процесс набухания является результатом сорбционных процессов под действием электрических зарядов, создаваемого разностью мембранных потенциалов, можно обнаружить некоторую связь с потоком ионов, молекул раствора в поровом пространстве мембраны. В процессе разделения мембрана находится в набухом состоянии, поэтому все исследования структуры поверхности мембраны и ее внутреннего строения проводили на набухом образце.

Для начала было исследовано сопротивление мембраны в зависимости от времени процесса (около 8 ч для мембраны МГА-95 и 13 ч для мембраны МГА-100). Для выявления сорбции исследовали разность потенциалов на обратноосмотических мембранах МГА-95 и МГА-100. Для проведения измерений была сконструирована разборная ячейка с двумя симметричными сосудами, между которыми фиксировали мембрану площадью 78.5 мм². Угольные электроды площадью 3.14 мм² располагались у поверхности мембраны на одинаковом расстоянии. Электроды готовили из спектральных угольных электродов, пропитывали расплавленным парафином с последующей полировкой торцов. При исследовании прямого осмоса в ячейке с одной стороны закрепляли манометрическую трубку, а с другой — сильфон для создания постоянного уровня растворителя (воды).

Разность потенциалов измеряли высокоомным цифровым вольтметром INSTEK GDM-8246 с последующей передачей данных через последовательный порт (СОМ-порт, СОМ — communication) на персональный компьютер с возможностью записи через 0.5 с, что позволяло следить за величиной мембранного потенциала $\phi(t)$ в реальном времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерпретируя экспериментальные данные, можно отметить, что кривые интенсивности рассеяния рентгеновского излучения $I(s)$ монотонно убывают с увеличением угла рассеяния. Такое поведение МУРР на локализованных электронах указывает на отсутствие интерференции, вызванной межчастичными взаимодействиями, что также отмечается в [16–18]. При сравнительном анализе экспериментальных и модельных кривых интенсивности МУРР $I(\epsilon)$ легко заметить их несовпадение. Если считать, что модельные экспоненты — идеальные кривые рассеяния монодис-

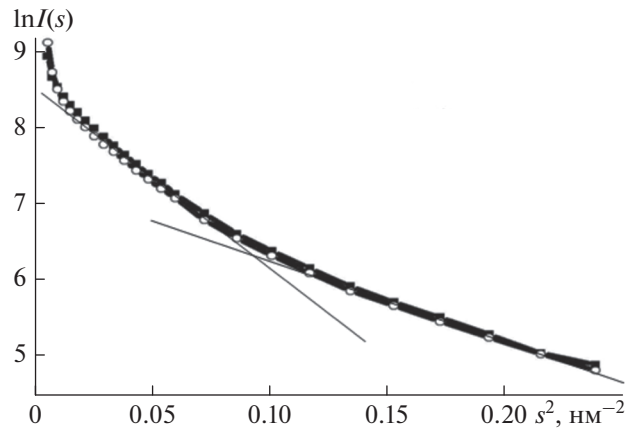


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $\ln(I(s)) = f(s^2)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ЕСРА (кружки).

персных систем со сферически однородными порами, то экспериментальные кривые можно рассматривать как суперпозицию минимум двух идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров — в диапазоне от малых, дающих вклад в рассеяние при больших углах рассеяния, до больших, определяющих рассеяние при малых углах [18]. Кроме того, наблюдается резкий спад кривых рассеяния при малых углах и медленный при больших, что свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран. Поскольку поровое пространство — свободный объем полимерных мембран, который организован надмолекулярной структурой ацетат-целлюлозных молекул, очевидно, что поры имеют не только различные радиусы, но и формы. Поэтому кривые МУРР на первом этапе могут дать только качественные сведения о формах пор (сферических, дискообразных и стержневых — цилиндрических).

Кривые интенсивности МУРР $I(s)$ мембран МГА-95, ЕСРА, представленные как $I(s) \sim \exp(-(sR)^2/3)$, $I(s) \sim s^{-1}\exp(-(sR)^2/2)$ и $I(s) \sim s^{-2}\exp(-(sR)^2)$, строили в полулогарифмическом масштабе в виде $\ln I(s) = f(s^2)$, $\ln(I(s)s) = f(s^2)$, $\ln(I(s)s^2) = f(s^2)$, где s — волновой вектор рассеяния, R — радиус инерции (рис. 1).

В таком представлении экспериментальные данные для сферических и дискообразных структур (рис. 1, 2) демонстрируют линейные участки с различными наклонами. На кривых (рис. 1) можно выделить два прямолинейных участка в интервалах: $0.171 < s < 0.269 \text{ нм}^{-1}$ ($11.7 < r < 18.4 \text{ нм}$), $0.318 < s < 0.465 \text{ нм}^{-1}$ ($6.8 < r < 9.9 \text{ нм}$) для МГА-95; $0.171 < s < 0.293 \text{ нм}^{-1}$ ($10.7 < r < 18.4 \text{ нм}$), $0.342 < s < 0.489 \text{ нм}^{-1}$ ($6.4 < r < 9.1 \text{ нм}$) для ЕСРА; на кривых (рис. 2) участки: $0.171 < s < 0.122 \text{ нм}^{-1}$ ($14.3 < r <$

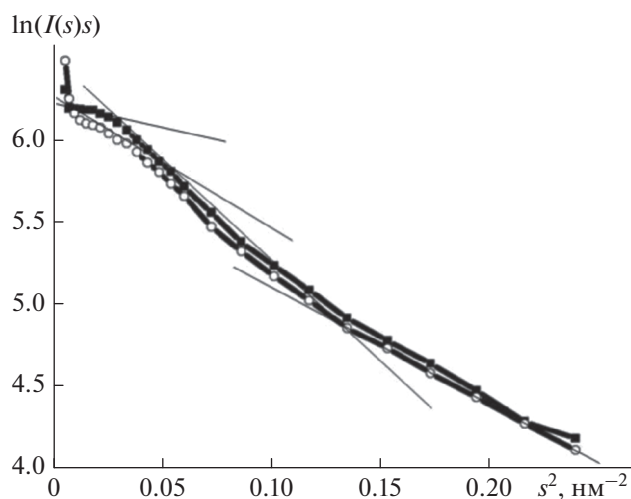


Рис. 2. Зависимости интенсивности рассеяния $\ln(I(s)s) = f(s^2)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

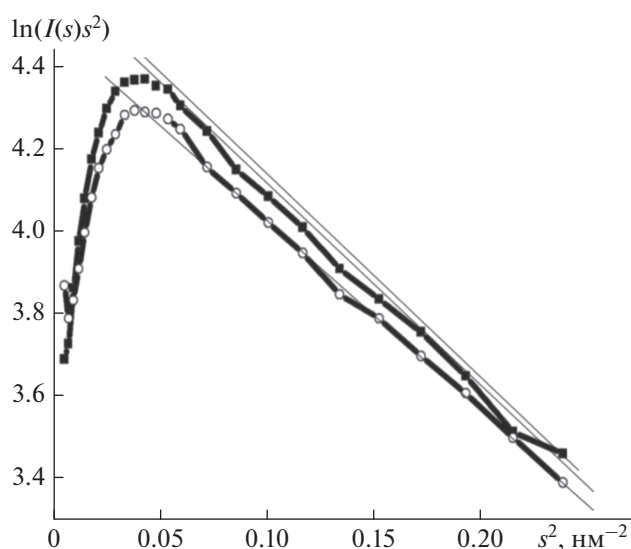


Рис. 3. Зависимости интенсивности рассеяния $\ln(I(s)s^2) = f(s^2)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

< 18.4 нм), $0.245 < s < 0.415$ нм⁻¹ ($7.8 < r < 12.8$ нм), $0.44 < s < 0.489$ нм⁻¹ ($6.4 < r < 7.1$ нм) для мембраны МГА-95; $0.171 < s < 0.25$ нм⁻¹ ($12.6 < r < 22$ нм),

$0.18 < s < 0.253$ нм⁻¹ ($12.4 < r < 17.4$ нм), $0.346 < s < 0.487$ нм⁻¹ ($6.4 < r < 9.1$ нм) для мембраны ESPA, где r – радиус пор. Используя приближение Гинье, по тангенсу угла наклона прямых, соответствующих данным интервалам s , определяли средние радиусы инерции R_g рассеивающих элементов из отношения: $R_g = 1.73 \operatorname{tg} \alpha$ для сферы и $R_g = 1.41 \operatorname{tg} \alpha$ для диска. Резкое возрастание интенсивности рассеяния при $s < 0.141$ нм⁻¹ указывает на наличие еще более крупных пор с $r > 22.4$ нм, что также отмечено авторами [16, 19].

Построенные зависимости $\ln(I(s)s^2) = f(s^2)$ (рис. 3) представляют собой несимметричные куполообразные кривые, как минимум, с двумя максимумами и одним прямолинейным ниспадающим участком в интервалах: $0.224 < s < 0.47$ нм⁻¹ ($6.7 < r < 14$ нм) для мембраны МГА-95; $0.265 < s < 0.5$ нм⁻¹ ($6.3 < r < 11.8$ нм) для мембраны ESPA. Прямолинейный участок на кривой (рис. 3) указывает на наличие в мембранах пор цилиндрической (вытянутой) формы.

Расчет их радиусов инерции R_g проводили по формуле $R_g = 3s_m$, полученной в результате исследования функции $y = s^2 I(s)$ на экстремум, где s_m – вектор рассеяния, при котором наблюдается максимум функции [16, 17]. Форму кривой анализировали, разлагая ее на составляющие. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию Гаусса. Установлено, что наилучшим образом кривую рассеяния для мембраны МГА-95 можно описать суперпозицией трех функций Гаусса с максимумами при $s_m = 0.62, 0.4, 0.28$ нм⁻¹, а для мембраны ESPA – с максимумами при $s_m = 0.6, 0.45, 0.33$ нм⁻¹. Радиусы инерции приведены в табл. 2.

Отметим, что проведенная выше интерпретация экспериментов позволяет сделать следующий вывод: поровое пространство мембран образовано однородными порами разных размеров и форм. Однако согласно теории переноса растворов через полупроницаемые мембраны [20] коэффициенты проницаемости зависят не только от размеров пор, но и от морфологии их поверхности, влияющей на силовое поле внутри поры. Поэтому на втором этапе анализа экспериментальные данные перестраивали в двойном логарифмическом масштабе $\ln I(s) \sim \ln s$ (рис. 4).

Таблица 2. Размеры радиусов пор r, r_1, r_2, r_3 и радиусов инерции R_{g1}, R_{g2}, R_{g3} (нм)

Форма	Сфера				Диск						Цилиндр			
	R_{g1}	r_1	R_{g2}	r_2	R_{g1}	r_1	R_{g2}	r_2	R_{g3}	r_3	R_{g1}	R_{g2}	R_{g3}	r_3
МГА-95	3	8	14	15	6	21	2	14.4	2	8	3	4.2	6	10
ESPA	3	8	12	15	6	21	3	15.6	2	8	3	3.8	5	9.1

Как видно из рис. 4, кривые МУРР демонстрируют три ниспадающих линейных участка с различными углами наклона и степенной зависимостью $I(s) = As^{-D}$, что соответствует рассеянию на агрегатах, представляющих собой фрактал. Первый – в диапазоне $0.38 < s < 0.5 \text{ нм}^{-1}$ ($6.3 < r < 8.3 \text{ нм}$) с индексом рассеяния $D = -3.9$ для обеих мембран. На втором участке в интервале $0.232 < s < 0.293 \text{ нм}^{-1}$ ($10.7 < r < 13.5 \text{ нм}$) и $0.234 < s < 0.342 \text{ нм}^{-1}$ ($9.2 < r < 13.4 \text{ нм}$) с индексами рассеяния $D = -1.2, -1.3$. На третьем участке $0.171 < s < 0.2204 \text{ нм}^{-1}$ ($14.0 < r < 18.4 \text{ нм}$) и $0.171 < s < 0.2204 \text{ нм}^{-1}$ ($14.0 < r < 18.4 \text{ нм}$) с индексами рассеяния $D = -2.1, -2.8$. Отметим, что при индексе рассеяния $D = -4$ возникает так называемый режим Порода, когда падающий поток рентгеновского излучения начинает взаимодействовать с отдельными частицами агрегата и обычно рассеивается их поверхностью. Поэтому истинную структурную организацию пор мембран, учитывая их полидисперсных характер, можно представить в концепции самоаффинного фрактала, т.е. не самоповторяющихся структур. Согласно [21, 22], если фрактальная размерность лежит в интервале $1 < D < 3$, то данное структурное образование классифицируется как пространственный фрактал.

В данном случае, вероятнее всего, мембраны имеют рассеивающие центры в виде протяженных прямых и извилистых каналов, сформированных из цепочек сфер (пор)–модель “уложенных сфер”. Полученные данные показывают, что поровое пространство мембран МГА-95 и ESPA организовано порами с фрактальной структурой разных радиусов и геометрических форм. Оказалось, что структура может быть описана в концепции самоаффинного фрактала. Пory со средним радиусом $r \sim 20 \text{ нм}$ образуют по модели “уложенных сфер” протяженные извилистые каналы с фрактальной размерностью (по модулю) 2.1, 2.8. Пory среднего радиуса $r \sim 11 \text{ нм}$ образуют прямые каналы с $D = 1.2, 1.3$. Пory с радиусом $r \sim 7 \text{ нм}$ можно отнести к монопорам с компактной формой поверхности с индексом $D = 3.9$.

На следующем этапе было исследовано сопротивление мембраны в зависимости от времени процесса (около 8 ч для мембраны МГА-95 и 13 ч для мембраны МГА-100). Для каждого типа мембраны была проведена серия из трех экспериментов по исследованию ее сопротивления. Из представленных на рис. 5 зависимостей видно, что сопротивление резко падает в начальный момент времени и далее начинает плавно возрастать. Это связано с постепенным набуханием мембраны.

Экспериментальные данные зависимости потенциала от времени сорбции воды мембран вида МГА-95 и МГА-100 приведены на рис. 6. В процессе измерения потенциала на мембранах

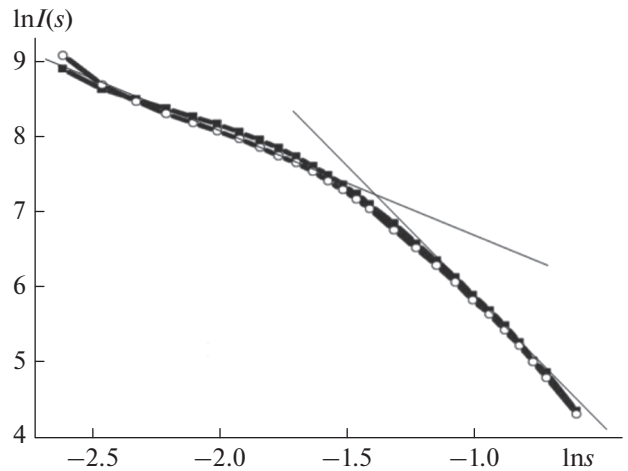


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния в двойных логарифмических координатах $\ln(I(s)) \sim \ln(s)$ для мембран МГА-95 (квадраты) и ESPA (кружки).

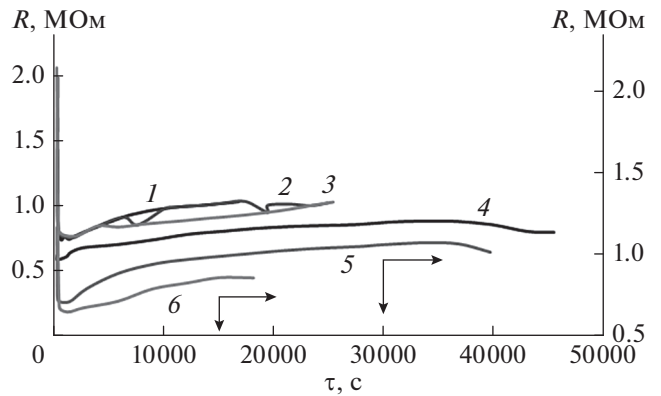


Рис. 5. Зависимость сопротивления мембран МГА-95 (1–3) и МГА-100 (4–6) от времени при сорбции воды во время экспериментов: 1, 4 – первого; 2, 5 – второго; 3, 6 – третьего.

МГА-95, МГА-100 при прямом осмосе сосуды одновременно наполняли с одной стороны (дистиллированной водой) растворителем, а с другой стороны – 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия (NaHCO_3).

Экспериментальные кривые при одновременном действии диффузионных и осмотических процессов представлены в виде зависимости мембранных потенциалов от времени $\varphi = f(\tau)$ при прямом осмосе (рис. 7). Систематизацию результатов графического файла осуществляли по программе ORIGIN 6.0, исходя из общих физических соображений о процессе, полагая, что аппроксимирующая кривая должна удовлетворять непрерывности и близости к экспериментальным данным.

Сравнительный анализ потенциальных кривых $\varphi(\tau)$ (рис. 6, 7) выявил зависимость потенци-

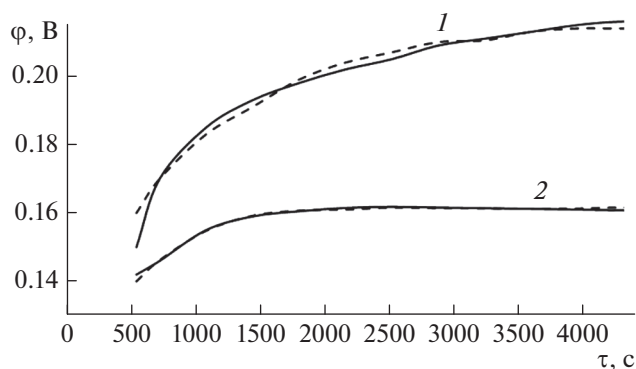


Рис. 6. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (штриховые линии) зависимости $\varphi(t)$ при сорбции воды мембранами МГА-100 (1) и МГА-95 (2).

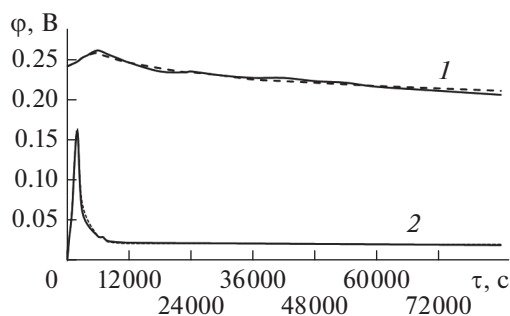


Рис. 7. Экспериментальные (сплошные кривые) и теоретические (штриховые линии) зависимости мембранных потенциалов от времени при полном осмосе через мембраны МГА-100 (1), МГА-95 (2).

ала от структуры мембран. Потенциалы обеих мембран в первые моменты времени растут, достигая максимального значения $\varphi = 160$ мВ в случае мембраны МГА-95 и $\varphi = 260$ мВ в случае мембраны МГА-100. Затем асимптотически спадают и за промежуток времени более 12 ч достигают $\varphi = 28$ и 202 мВ в случае мембран МГА-95 и МГА-100 соответственно (рис. 6, 7, сплошные линии).

Анализ и систематизация результатов эксперимента с использованием программы ORIGIN 6.0 показали, что в процессе сорбции и прямого ос-

моса мембран с разными структурами можно тем не менее проследить определенную закономерность. Зависимость потенциала от времени при сорбции воды может быть представлена уравнением:

$$\varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 \exp(-\beta\tau), \quad (1)$$

где β – коэффициент сорбции, а $\varphi_0 \exp(-\beta\tau)$ – дзета-потенциал. Значения β были рассчитаны по времени релаксации и представлены в табл. 3. Уравнение (1), с одной стороны, хорошо описывает экспериментальные кривые на рис. 6, а с другой – данные о коэффициенте сорбции и согласуется с величинами, полученными в [14].

Функция $\varphi(\tau)$ для прямого осмоса представляет собой экспоненциальную зависимость для возрастающей части кривой как уравнение (1) и убывающей части как

$$\varphi_{\text{осм}} = \varphi_{\min} - \varphi_0 \exp(-P(\tau - \tau_1)), \quad (2)$$

где P – коэффициент проницаемости (или релаксации), τ_1 – время сорбции мембраны в растворе (для мембран МГА-95 – 0.5 ч, МГА-100 – 1 ч) до максимального потенциала.

Рассчитанные значения исследуемых параметров представлены в табл. 3. Полученная зависимость свидетельствует о том, что в процессе прямого осмоса, очевидно, происходит блокирование ионогенных групп на поверхностях пор мембран, влекущее скачок потенциала (дзета-потенциала) (уравнение (1)). Затем потенциал уменьшается вследствие изменения направления движения молекул, ионов через поры мембраны на величину электрокинетического дзета-потенциала, а мембранный потенциал стремится к предельным минимальным величинам $\varphi_{\min} = 28$ мВ в случае МГА-95 и $\varphi_{\min} = 202$ мВ в случае МГА-100, но не достигает их. Можно считать, что в определенный момент времени (τ_p) наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением ($\pi = \rho gh$) и электродвижущей силой мембранного потенциала. Этот момент, естественно, связан со временем релаксации (коэффициентом проницаемости P) как $\tau_p \geq (1/P)$. Дзета-потенциал меняет знак – отрицательный при сорбции на положительный при осмосе. При сорбции дзета-потен-

Таблица 3. Экспериментальные данные о потенциометрических коэффициентах

Марка мембраны	Сорбция				Прямой осмос				
	Дзета-потенциал, мВ		φ_{\max} , мВ	β , 10^{-3} c^{-1}	Дзета-потенциал, мВ		φ_{\min} , мВ	β , 10^{-3} c^{-1}	P , 10^{-5} c^{-1}
	min	max			min	max			
МГА-95	-19.6	-53	164	9	+26	+70	28	5.5	11
МГА-100	-27	-75	215	5	+23	+62	202	2.5	3.4

Примечание. φ – потенциал, β – коэффициент сорбции, P – коэффициент проницаемости (или релаксации).

циал достигает своего максимального отрицательного значения -53 мВ и минимального отрицательного -19.6 мВ в случае мембраны МГА-95 и значений -75 и -27 мВ в случае мембраны МГА-100. Рассчитанные значения коэффициентов сорбции, проницаемости и дзета-потенциала полупроницаемых мембран МГА-95 и МГА-100 коррелируют с коэффициентами, приведенными в [20]. Следовательно, выполненные исследования позволяют изучать электротранспортные свойства мембран в концентрационном поле и проводить их тестирование.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены численные значения радиусов пор как параметров, формирующих скелет порового пространства обратноосмотических композиционных мембран. В области вектора рентгеновского рассеяния $0.171 < s < 0.538$ нм⁻¹ установлены три типа рассеивающих пор (сфера, диск, цилиндр) и определены их радиусы инерции. Выявлена структура порового пространства мембран МГА-95 и ESPA, которая может быть описана концепцией самоаффинного фрактала. В области $0.244 < s < 0.342$ нм⁻¹ (средние поры с размерами $19.2 < r < 12.8$ нм) структура пор соответствует модели “уложенных сфер”, вытянута в цепочку с фрактальной размерностью $D = 1.2, 1.3$, а крупные поры с размерами $r \sim 21$ нм образуют извилистые протяженные каналы с размерностью $D = 2.1, 2.8$. Рассеяние в области $0.391 < s < 0.538$ нм⁻¹ ($r \sim 7.0$ нм) происходит на монопорах компактной формы с гладкой поверхностью и фрактальной размерностью $D = 3.9$.

Приведенная методика по потенциометрическим исследованиям позволила определить мембранный потенциал для МГА-95 – 164 мВ, а для МГА-100 – 215 мВ при сорбции молекул воды мембраной. В процессе прямого осмоса происходит уменьшение потенциала вследствие изменения направления движения молекул и ионов через поры мембраны на величину электрокинетического дзета-потенциала, а мембранный потенциал стремится к предельным минимальным величинам $\varphi_{\min} = 28$ мВ для МГА-95 и $\varphi_{\min} = 202$ мВ для МГА-100. Потенциометрические исследования показывают, что в определенный момент времени наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением, и электродвижущей силой мембранного потенциала, при этом дзета-потенциал меняет знак – отрицательный в случае сорбции воды на положительный при осмосе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д. т. н., профессору В.М. Поликарпову за помощь в исследованиях на

малоугловой рентгеновской установке ДРОН-3, и аспиранту В. Рыжину за помощь в исследованиях осмотического сопротивления обратноосмотических мембран.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
2. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
3. *Дытнерский Ю.И.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. № 6. С. 603.
4. *Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Чиркова О.А., Машкова Д.А., Олейникова Е.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 114. <https://doi.org/10.1134/S2218117214020096>
5. *Кононова С.В., Кремнев Р.В., Баклагина Ю.Г., Волчек Б.З., Власова Е.Н., Шабельс Б.М., Ромашкова К.А., Романов Д.П., Архипов С.Н., Богомазов А.В., Ухитил П.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 538.
6. *Wu S., Qin X., Li M.* // J. Industr. Textiles. 2014. V. 44. № 1. P. 85. <https://doi.org/10.1177/1528083713477443>
7. *Ladewig P.P., Knott R.B., Hill A.J., James D.R., White J.W., Martin D.J., Costa J.D., Lu G.Q.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 9. P. 2372.
8. *Rinaldi R., Volpe P.L.O., Torriani I.L.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 318. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.10.012>
9. *Духин С.С., Ярошук А.Э.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. № 6. С. 679.
10. *Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафранова Е.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3.
11. *Березин В.В., Киселева О.А., Мчедшвили Б.В., Соболев В.Д.* // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 255.
12. *Соболев В.Д., Воробьева Т.А., Киселева О.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 3. С. 196. <https://doi.org/10.1134/S2218117214030079>
13. *Мулдер М.* Мембраны. М.: Мир, 1999. 513 с.
14. *Чураев А.В.* Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
15. *Штыкова Э.В.* Метод малоуглового рентгеновского рассеяния в структурной диагностике надмолекулярных комплексов: Дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.18. М.: ИК РАН, 2015. 343 с.
16. *Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалева О.А., Холодилин В.Н., Хорохорина И.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 1.
17. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1960. 532 с.
18. *Свергун Д.И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.

19. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Abonosimov D.O., Polyansky K.K. // *Petroleum Chem.* 2014. V. 54. № 8. P. 622.
20. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
21. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
22. Жюльен Р. // *Успехи физ. наук.* 1989. Т. 157. № 2. С. 339.

X-ray Diffractometry and Potentiometric Studies of Surface Layer in Reverse Osmosis Membranes MGA-100, MGA-95 and ESRA

S. I. Lazarev¹, I. V. Khorokhorina^{1, *}, Yu. M. Golovin¹, K. V. Shestakov¹

¹*Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia*

**e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru*

Experimental studies were carried out to determine the structure of the pore space of MGA-95 and ESPA reverse osmosis membranes by small-angle X-ray scattering. Numerical values of pore radii have been established as parameters that form the skeleton of the pore space of reverse osmosis composite membranes. It is noted that the membrane space is formed by homogeneous pores of different sizes and shapes, and the membranes have scattering centers in the form of extended straight and tortuous channels formed from chains of spheres (pores)—the model of “stacked spheres”. Studies of resistance and membrane potential in semipermeable membranes MGA-100 and MGA-95 have been carried out in a specially designed cell. Experimental data have been obtained that indicate that at a certain point in time a dynamic equilibrium occurs between the hydrodynamic force determined by the osmotic pressure and the electromotive force of the membrane potential. This phenomenon is associated with the relaxation time (permeability coefficient). The zeta potential changes sign from – negative in the case of water sorption to positive during osmosis. The sorption coefficients, permeability and zeta potential for reverse osmosis cellulose acetate membranes of the MGA-95 and MGA-100 types have been calculated.

Keywords: pore size, pore space, radius of gyration, membrane potential, permeability, zeta potential, reverse osmosis membrane, phase boundary, technique, structure.

УДК 621.793:539.234:539.534.9

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА NAFION ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. В. В. Поплавский^а *, О. Г. Бобрович^а, А. В. Дорожко^а, В. Г. Матыс^а^аБелорусский государственный технологический университет,
Минск, 220006 Беларусь

*e-mail: vasily.poplav@tut.by

Поступила в редакцию 16.01.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2022 г.

Слои на поверхности полимерной мембраны Nafion, которая используется в качестве электролита низкотемпературных топливных элементов, формировали в процессе ионно-ассистируемого осаждения платины как основного каталитического металла и одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в качестве активирующей добавки. Осаждение металла и перемешивание нанесенного слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 5$ кВ) ионами того же металла осуществляли в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции паров металла и ионизированной плазмы импульсного вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда. Состав формируемых слоев исследовали с применением растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Установлено, что полученные слои содержат атомы осажденных металлов, компоненты материала полимерной подложки, а также примесь кислорода. Их толщина составляет ~ 30 нм, содержание каждого из атомов осажденного металла в слоях $\sim n \times 10^{15}$ см $^{-2}$.

Ключевые слова: мембрана Nafion, ионно-ассистируемое осаждение, платина, редкоземельные металлы, энергодисперсионный микроанализ, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния.

DOI: 10.31857/S1028096022090163

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-плазменные технологии обеспечивают возможность формирования на поверхности материалов слоев, обладающих необходимыми как механическими, так и физико-химическими свойствами. Определенный интерес представляет ионно-плазменное модифицирование функциональных материалов, свойства которых определяются в первую очередь составом поверхности. В частности, применяют ионно-лучевое введение примесей с целью формирования активных слоев на поверхности электродов электрохимических устройств альтернативной энергетики – электрокатализаторов топливных элементов [1–9].

Перспективны для обеспечения резервного и автономного электропитания низкотемпературные топливные элементы с полимерным мембранным электролитом. Основным функциональным компонентом такого топливного элемента является мембранно-электродный блок, состоящий из ионопроводящей мембраны, контактирующих с ней каталитических слоев и диффузионных слоев из пористых материалов, через которые подаются топливо и окислитель, снимают ток и удаляют

продукты электрохимической реакции [10]. В качестве электролита топливного элемента используется полимерная мембрана, в частности мембрана Nafion, представляющая собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, которая обладает протонной проводимостью во влажном состоянии [11].

Наиболее разработаны элементы, в которых в качестве топлива используют водород. В последнее время интенсивно ведутся исследования по созданию топливных элементов прямого окисления одноатомных спиртов – метанола и этанола (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell, DEFC – Direct Ethanol Fuel Cell). Применение органического топлива вместо водорода позволяет снять проблему получения, очистки, хранения и распределения водорода, упростить систему подачи топлива.

Электрохимическое окисление топлива идет в присутствии катализатора. В качестве основного каталитического металла электрокатализаторов топливных элементов используют платину. Для достижения высокой активности электрокатализаторов в реакциях окисления этанола и метанола в состав каталитических слоев вводят активирующую

щие добавки, в том числе редкоземельные металлы, что обусловлено механизмом окисления топлива. Многостадийный процесс окисления спиртов включает электрохимическую адсорбцию молекул спирта, их разложение путем последовательного дегидрирования в адсорбированном состоянии, образование адсорбированных молекул оксида углерода CO_{ads} и их последующее удаление при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами OH_{ads} [12–16]. Процесс окисления этанола более сложный в сравнении с окислением метанола из-за необходимости обеспечения разрыва химической связи С–С [16]. Предполагается, что разложение адсорбированных на электрокатализаторе молекул с образованием ионов водорода, электронов и адсорбированного CO_{ads} эффективно катализируется платиной. Но для окисления образующихся на промежуточной стадии и блокирующих поверхность адсорбированных молекул CO_{ads} до CO_2 электрокатализатор должен обеспечивать также адсорбцию из раствора кислородсодержащих частиц, источником которых является вода. Поэтому катализатор электрохимического окисления метанола либо этанола наряду с платиной должен содержать компонент, являющийся промотором активности воды. В качестве таких компонентов исследуют добавки различных металлов (Ru, Sn и других, их бинарные и тройные системы с платиной) [14, 15], в том числе композиции платины с редкоземельными металлами [17, 18]. Металлы наносят на углеродные носители обычно в процессе осаждения из растворов их соединений и последующей термообработки.

В сравнении с традиционными многостадийными методами приготовления катализаторов (пропитка носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановление до металлического состояния, многократная отмывка от примесей, сушка) формирование активной поверхности электрокатализаторов посредством ионно-лучевой обработки позволяет получить каталитические слои в один–два приема и значительно сократить расход благородного металла.

В [19] в процессе ионно-ассистируемого осаждения из плазмы вакуумного дугового разряда платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Yb, Ho) в качестве добавки, способствующей повышению активности, сформирована каталитически активная поверхность электрокатализаторов на основе специальных углеродных носителей AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T, предназначенных для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Показано, что введение в формируемые слои наряду с платиной редкоземельного металла в качестве активирующей

добавки способствует удалению адсорбированных продуктов реакции на промежуточной стадии окисления топлива и чаще всего к существенному увеличению активности электрокатализаторов в реакции окисления спиртов. Отличительной особенностью полученных электрокатализаторов является их большая активность в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом, для которого необходимо обеспечить разрыв химической связи С–С.

Поверхности мембранного электролита также подвергаются модифицированию, в том числе ионно-плазменному [20]. Для повышения эффективности работы топливных элементов целесообразно наряду с формированием каталитических слоев на поверхности диффузионных слоев мембранно-электродных блоков получить аналогичные слои и на поверхностях мембранного электролита. В [21] получены и исследованы слои, сформированные на поверхности мембраны Nafion™ N115 ионно-ассистируемым осаждением каталитических металлов – платины и иридия.

Целью настоящей работы было изучение состава каталитических слоев, сформированных на поверхности полимерного мембранного электролита Nafion™ N115 в процессе ионного ассистируемого осаждения из плазмы, образующейся в парах металлов вакуумного дугового разряда, платины в качестве основного каталитического металла и одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в качестве активирующей добавки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ионно-лучевой обработке подвергали образцы мембраны Nafion™ N115 размером 50×50 мм и толщиной 127 мкм. Материал мембраны Nafion представляет собой фторуглеродный полимер PFSA (polyfluorinesulfonic acid) – сополимер тетрафторэтилена, содержащий функциональные сульфогруппы SO_3^- [11]. В отличие от гидрофобного политетрафторэтилена Teflon PTFE (polytetrafluoroethylene) Nafion является гидрофильным полимером и обладает во влажном состоянии катионной проводимостью. Перенос заряда в полимере происходит за счет переноса катионов между сульфогруппами. Из-за инертности своей фторуглеродной основы Nafion чрезвычайно устойчив к химическому воздействию, механически прочен и термически стабилен.

Образцы мембраны подвергали предварительной термохимической обработке, включающей кипячение в 3%-ном растворе перекиси водорода для удаления органических загрязнений и в 0.5 M H_2SO_4 для удаления примесей, содержащих металлы, чередующееся с кипячением и промывкой в деионизированной воде.

Слои сформированы в процессе поочередного ионно-ассистируемого осаждения платины и од-

ного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используют ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ионами того же металла проводили в экспериментальной установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника [22]. Испарение осаждаемого металла и ионизация его атомов происходят в низковольтном вакуумном дуговом разряде между двумя электродами из осаждаемого металла при их периодическом соприкосновении. Контакт электродов осуществляется в результате возвратно-поступательного движения одного из них под действием электромеханического привода. Подложка для осаждения металлов находится под высоким отрицательным потенциалом, ускоряющим ионы металла из плазмы дугового разряда. Частота следования импульсов разряда 50 Гц. Для ускорения ассистирующих ионов использовали напряжение 5 кВ. Плотность ионного тока составляла ~ 5 мкА/см². В рабочей камере поддерживали вакуум $\sim 10^{-2}$ Па.

Морфологию и состав получаемых поверхностных слоев исследовали методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов совместно с энергодисперсионным микроанализом проведены с применением электронного микроскопа LEO1455VP и кремний-дрейфового спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max80 (Oxford Instruments). Исследовали также распределение атомов элементов по поверхности исследуемых слоев. Энергия электронов, сканирующих поверхность, составляла 20 кэВ.

Рентгеновский флуоресцентный анализ каталитических слоев с дисперсией характеристического рентгеновского излучения по длинам волн проведен с использованием спектрометра PANalytical Axios (Нидерланды). В качестве излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию, использовано RhK_{α} -излучение, в качестве монохроматора-анализатора – кристалл LiF(200). Аналитическая камера спектрометра была заполнена гелием.

Состав слоев исследовали также методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния с применением ускорительного комплекса AN-2500 (High Voltage Engineering Europe). Измерены спектры рассеяния ионов ^4He с начальной энергией $E_0 = 1.5$ МэВ. Спектры снимали при нормальной падении пучка анализирующих частиц на поверхность образца и угле рассеяния $\theta = 170^\circ$. Энергетическое разрешение спектрометра

с поверхностно-барьерным кремниевым детектором составляло 18 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С применением энергодисперсионного микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния установлено, что в состав модифицированных поверхностных слоев входят компоненты мембраны Nafion™ N115 (фтор, углерод, сера), атомы осажденных металлов, а также примесь кислорода.

Морфология поверхности мембраны Nafion в процессе ионно-лучевой обработки практически не изменяется. В то же время при электронно-микроскопическом анализе имеет место деструкция, и даже разрушение мембраны под воздействием электронного луча. На фоне регулярной структуры исследуемой поверхности наблюдаются включения осажденных металлов размером около 1 мкм, обусловленные осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника.

На рис. 1–4 представлены кривые распределения элементов, входящих в состав анализируе-

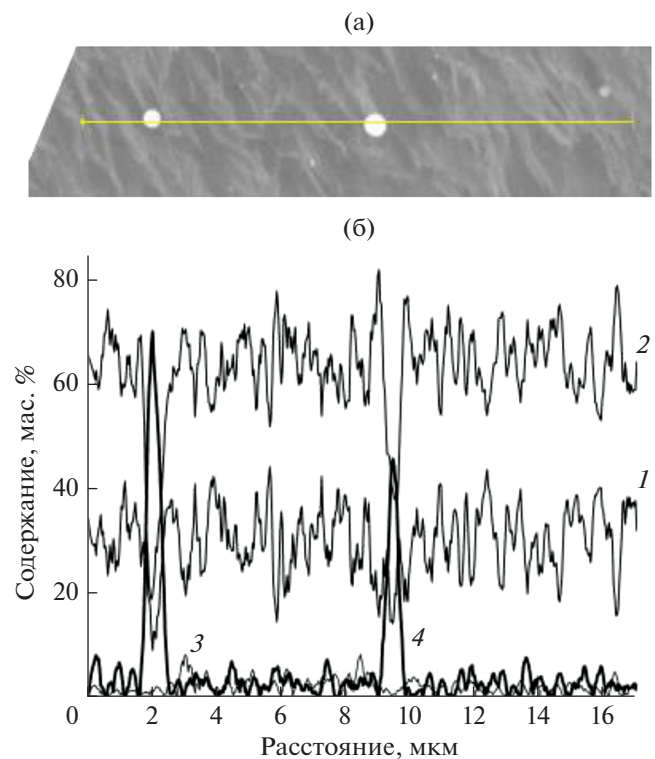


Рис. 1. РЭМ-изображение (а) и распределение С (1), F (2), S (3), Pt (4) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением платины (по данным энергодисперсионного микроанализа) [21].

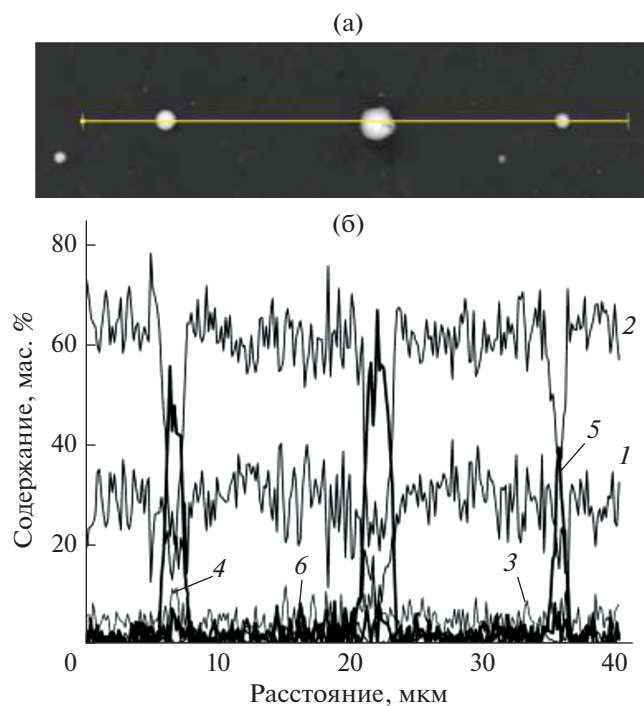


Рис. 2. РЭМ-изображение (а) и распределение С (1), F (2), S (3), O (4), Gd (5), Pt (6) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гадолиния и платины (по данным энергодисперсионного микроанализа).

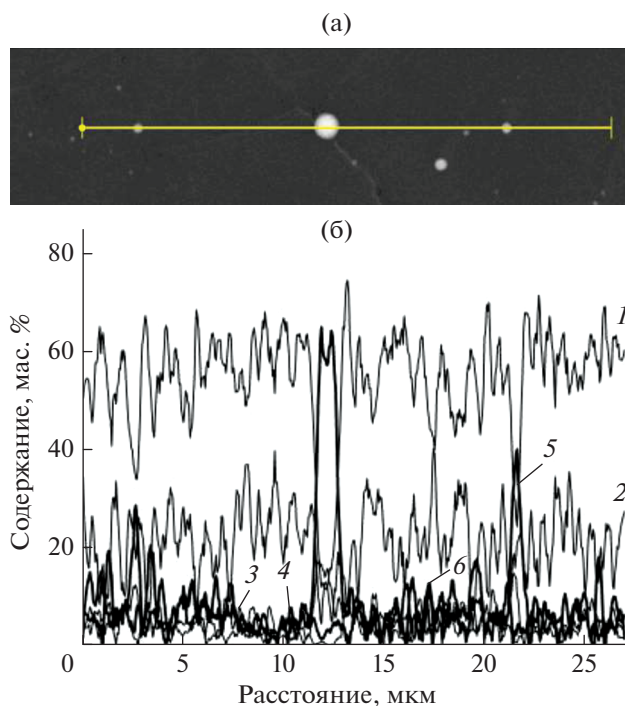


Рис. 3. РЭМ-изображение (а) и распределение F (1), C (2), S (3), O (4), Dy (5), Pt (6) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением платины и диспрозия (по данным энергодисперсионного микроанализа).

мых методом энергодисперсионного микроанализа слоев, вдоль соответствующих линий сканирования поверхности. Основное содержание приходится на компоненты мембраны Nafion™ N115 – фтор и углерод. Содержание серы, а также осажденных металлов на основной части поверхности, за исключением капельных образований, невелико – составляет несколько массовых процентов.

Более конкретные значения концентрации элементов получены при анализе спектров рентгеновской эмиссии, полученных в нескольких точках поверхности, пример которых приведен на рис. 5 и в табл. 1. Спектр 28 снят в точке, расположенной на основной части поверхности образца мембраны Nafion™ N115 со слоем, полученным осаждением гадолиния и платины, и отображает ее примерный элементный состав, в частности: Pt – 0.9, Gd – 1.3 мас. %. Аналогичны данные для образца с поверхностным слоем, полученным осаждением платины и диспрозия: Pt – 2.5, Dy – 3.6 мас. %. Составы областей вблизи капельных образований (спектры 29, 30) существенно различаются.

Данные, полученные методом рентгеновского флуоресцентного анализа с дисперсией излучения по длинам волн (рис. 6), подтверждают эле-

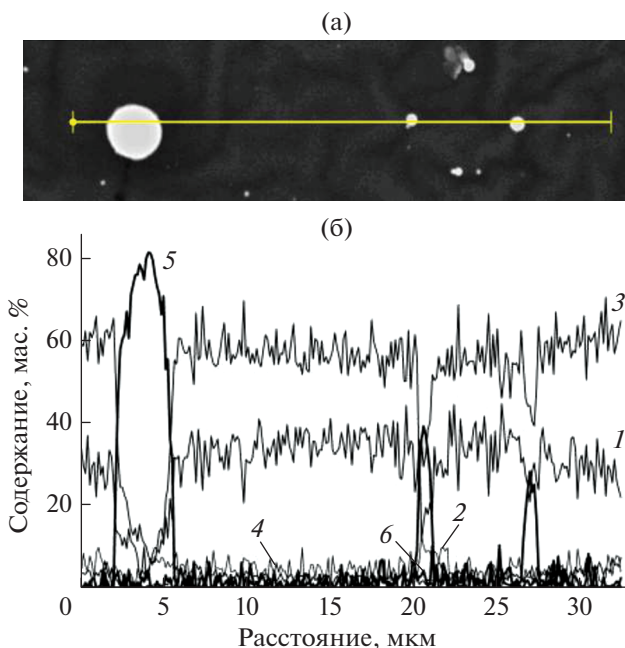


Рис. 4. РЭМ-изображение (а) и распределение C (1), O (2), F (3), S (4), Ho (5), Pt (6) вдоль линии сканирования (б) поверхности образца Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гольмия и платины (по данным энергодисперсионного микроанализа).

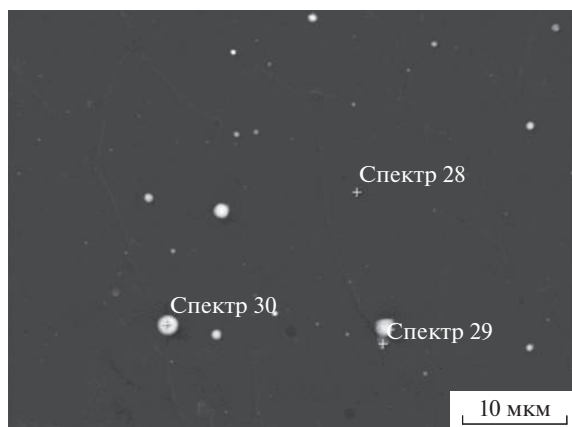


Рис. 5. РЭМ-изображение участка поверхности образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гадолиния и платины. Крестиками отмечены точки, в которых методом энергодисперсионного микроанализа получены спектры 28, 29 и 30 (табл. 1).

ментный состав поверхности исследуемых образцов. В спектрах флуоресценции регистрируются спектральные линии L - и M -серий характеристического рентгеновского излучения атомов платины, M -серии излучения атомов гадолиния, диспрозия и гольмия. Наблюдаются K -линии излучения атомов фтора, серы и кислорода, также линии отраженного излучения атомов родия, которое использовали в качестве возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию.

На рис. 7 представлены основные результаты исследований образцов методом спектрометрии резерфордского рассеяния. В спектрах наблюдаются сигналы, обусловленные рассеянием ионов ^4He на ядрах атомов всех элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности мембраны Nafion™ N115 в процессе ионно-ассистированного осаждения платины и редкоземельных металлов, что свидетельствует об ионном перемешивании всех компонентов слоя.

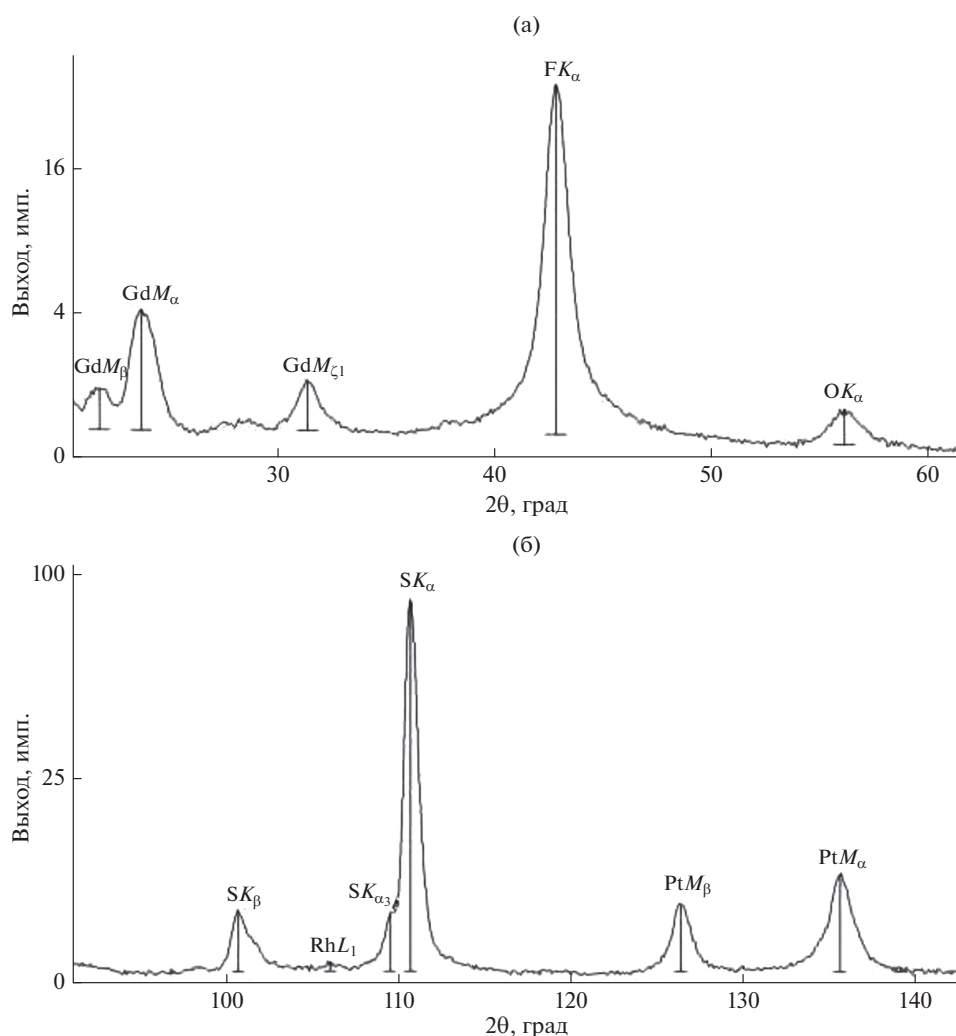


Рис. 6. Участок спектра рентгеновской флуоресценции элементов, входящих в состав образца мембраны Nafion™ N115 с поверхностным слоем, сформированным осаждением гадолиния и платины, в интервале значений 2θ : а – 20° – 60° ; б – 90° – 140° .

вблизи поверхности, зависит от содержания металла в слое и составляет несколько атомных процентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование поверхности мембраны Nafion™ N115, предназначенной к применению в качестве электролита топливных элементов прямого окисления метанола и этанола, проведено путем формирования каталитических слоев посредством ионно-ассистируемого осаждения платины как основного каталитического металла и одного из редкоземельных металлов (Gd, Dy, Ho) в качестве активирующей добавки. Ионно-ассистируемое осаждение металлов из плазмы, генерируемой в парах металла вакуумного дугового разряда, осуществлено в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используют ускоренные ионы осаждаемого металла.

В процессе ионно-ассистируемого осаждения металлов в предложенном режиме вследствие радиационного перемешивания атомов осаждаемых металлов с атомами полимерной подложки формируются многокомпонентные каталитические слои толщиной ~30 нм. Содержание осажденных металлов в слоях составляет менее $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Получение таких слоев на поверхности мембранного электролита в дополнение к каталитическим слоям аналогичного состава, сформированным на углеродных носителях AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 и Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T [19], может положительно сказаться на эффективности работы топливных элементов.

Формирование активной поверхности посредством ионно-ассистируемого осаждения двух металлов осуществляется в условиях вакуума в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановления до металлического состояния, многократной отмывке от примесей, сушке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Гусаковой за экспериментальное проведение электронно-микроскопических исследований и энергодисперсионного анализа, В.Г. Лугину – за получение спектров рентгеновской флуоресценции, Ф.Ф. Комарову и В.В. Пилько – за получение спектров резерфордовского обратного рассеяния.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Материаловедение, новые материалы и технологии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gruber D., Ponath N., Müller J., Lindstaedt F. // J. Power Sources. 2005. V. 150. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.076>
2. Makino K., Furukawa K., Okajima K., Sudoh O. // J. Power Sources. 2007. V. 166. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.001>
3. Ramaswamy N., Arruda T.M., Wen W. et al. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 6756. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.040>
4. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 52. <https://doi.org/10.7868/S020735281703012X>
5. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 7. С. 60. <https://doi.org/10.7868/S0207352817070113>
6. Poplavsky V.V., Dorozhko A.V., Luhn V.G. et al. // Acta Phys. Polon. A. 2017. V. 132. P. 278. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.278>
7. Poplavsky V.V., Luhn V.G., Koltunowicz T.N. // Acta Phys. Polon. A. 2017. V. 132. P. 295. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.295>
8. Poplavsky V.V., Dorozhko A.V., Matys V.G. // 232nd ECS Meeting, National Harbor, MD, USA, October 1–5, 2017. Paper_104250_manuscript_23916_0.pdf.
9. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Углов В.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 105. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100160>
10. Basu S. Fuel Cell Systems. <http://web.iitd.ac.in/~sbasu/FC-Descrip.pdf>
11. <https://www.nafion.com/en/products/sulfonic-membranes>
12. Iwasita T. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3663. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00336-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00336-5)
13. Sriramulu S., Jarvi T.D., Stuve E.M. // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 467. P. 132. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00036-4)
14. Mukerjee, S., Urian R.C. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3219. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00242-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00242-6)
15. Teng X. Anodic Catalyst Design for the Ethanol Oxidation Fuel Cell Reactions. <http://www.formatex.info/energymaterialsbook/book/473-484.pdf>
16. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Int. Sci. J. Alternative En. Ecol. 2010. V. 87. № 7. P. 86.
17. De Souza R.F.B., Flausino A.E.A., Rascio D.C. et al. // Appl. Catal. B. 2009. V. 91. P. 516. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.022>
18. Antolini E., Perez J. // Int. J. Hydrogen En. 2011. V. 36. P. 15752. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.104>
19. Поплавский В.В., Дорошко А.В., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 94. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100159>
20. Ramdutt D., Charles C., Hudspeth J. et al. // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.078>

21. *Poplavsky V.V., Bobrovich O.G., Dorozhko A.V. // IEEE Book Series: 7th Int. Congress "Energy Fluxes and Radiation Effects" (EFRE-2020). P. 756.*
22. *Poplavsky V.V., Mishchenko T.S., Matys V.G. // Tech. Phys. 2010. V. 55. № 2. P. 296. <https://doi.org/10.1134/S1063784210020222>*

Surface Modification of Nafion Membrane Electrolyte by Ion Beam Assisted Deposition of Platinum and Rare Earth Metals

V. V. Poplavsky^{1, *}, A. G. Babrovich¹, A. V. Dorozhko¹, V. G. Matys¹

¹*Belarusian State Technological University, Minsk, 220006 Belarus*

**e-mail: vasily.poplav@tut.by*

Layers on the surface of the Nafion polymer membrane, which is used as an electrolyte in low-temperature fuel cells, were prepared by ion beam assisted deposition of platinum as the main active metal and one of the rare earth metals (Gd, Dy, Ho) as an activating additive. Metal deposition and mixing of the deposited layer with the substrate surface by accelerated ($U = 5$ kV) ions of the same metal were carried out in an experimental setup, respectively, from the neutral fraction of metal vapors and ionized plasma of a pulsed vacuum ($p \sim 10^{-2}$ Pa) arc discharge. The composition of the formed layers was studied using scanning electron microscopy, energy dispersive microanalysis, X-ray fluorescence spectroscopy, and Rutherford backscattering spectrometry. It was found that the resulting layers contained atoms of deposited metals, components of the polymer substrate material, and oxygen impurity. Their thickness was ~ 30 nm, the content of each of the deposited metal atoms in the layers was $\sim n \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Keywords: Nafion membrane, ion beam assisted deposition, platinum, rare earth metals, energy dispersive microanalysis, X-ray fluorescence spectroscopy, Rutherford backscattering spectrometry.

УДК 543.428

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ Ti_2AlC В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2022 г. И. К. Аверкиев^а, *, О. Р. Бакиева^а^аУдмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской Академии Наук, Ижевск, 426008 Россия

*e-mail: averkiev1997@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 25.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии протяженной тонкой структуры энергетических потерь электронов, растровой электронной микроскопии исследованы химический состав и локальная атомная структура порошков, состоящих из МАХ-фазы состава Ti_2AlC , полученных методом механоактивации в шаровой мельнице с последующим отжигом. Изучено влияние прекурсоров на химический состав и локальную атомную структуру порошка Ti_2AlC . Проведено исследование эволюции локальной атомной структуры титана и углерода в результате механоактивации и термического воздействия. По экспериментальным спектрам энергетических потерь электронов определены длины химической связи и соответствующие координационные числа. Показано, что в результате отжига происходит уменьшение парциальных межатомных расстояний С–С и С–Ti.

Ключевые слова: МАХ-фаза, термическое воздействие, EXELFS спектроскопия, длина химической связи, локальная атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096022050041

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие большой интерес исследователей вызывают слоистые структуры – 2D-материалы, которые демонстрируют исключительные характеристики в таких приложениях, как накопление энергии, экранирование электромагнитных помех, катализ и беспроводная электроника [1–5]. Примером такой структуры являются MXenes – большое семейство с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$, где М – переходный металл, Х – С и/или N, T_x – функциональная группа краевых и поверхностных атомов, которые обычно состоят из –ОН, =О, –F. Измеряемые свойства MXenes варьируются от исследования к исследованию [1–5]. Основной причиной такого разнообразия свойств являются различные прекурсоры и методы синтеза МАХ-фаз [6, 7], где А – элемент А-группы (в основном IIIA и IVA-группы), а также выбор травящего реагента для удаления элемента А [8]. Выбором методов синтеза прекурсоров, а также травящего реагента возможно добиться определенных функциональных свойств

MXenes. В работах [9–11] показано, что изменение технологии получения MXenes приводят к структурным изменениям: увеличивается емкость конденсаторов на основе MXenes, электропроводность и стойкость к окислению [12, 13]. Известно, что макроскопические свойства определяются микроскопическими параметрами объекта, поэтому остается вопрос о формировании характеристик MXenes в ходе синтеза [14].

Целью данной работы было исследование изменений в морфологии поверхности, элементном и химическом составе, атомной и локальной атомной структуре происходящих в процессе синтеза Ti_2AlC , который получен методом механоактивации в шаровой мельнице с последующей термической обработкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок состава Ti_2AlC был получен методом механоактивации в шаровой мельнице Fritsch P7 исходных порошков титана, алюминия и углерода в среде петролейного эфира с последующим

отжигом в течение одного часа при температуре 1000°C. Методика синтеза подробно расписана в работе [15].

Исследования морфологии проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовали сканирующий электронный микроскоп Termo Fisher Scientific Quattro S. Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), использовали систему энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX “Octane Elect Plus EDS System”, которой был оснащен электронный микроскоп. Съемки проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 64 пА, при этом глубина анализа составила ~ 1 мкм.

Химический состав определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на лабораторном спектрометре производства фирмы SPECS с MgK_{α} -излучением (1253.6 эВ). Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Послойный РФЭ-анализ выполнен посредством распыления поверхности ионами аргона с энергией 2 кэВ при плотности ионного тока 30 мкА/см². Средняя скорость травления составила ~1 нм/мин.

Исследование фазового состава проведено методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (CoK_{α} -излучение, диапазон углов варьировался от 10° до 140°). Подробная методика исследования описана в работе [15].

Локальную атомную структуру порошков после механоактивации и термической обработки исследовали методом анализа протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов (EXELFS – Extended Electron Energy Loss Fine Structure). Данная структура так же, как и тонкая структура спектров рентгеновского поглощения EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) формируется в результате когерентного рассеяния вторичного электрона на локальном атомном окружении и, следовательно, содержит информацию о параметрах локальной атомной структуры возбуждаемого атома [16–18].

Спектры энергетических потерь электронов были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца на оже-микроанализаторе JAMP-10S (JEOL), при этом вакуум был не хуже 10⁻⁷ Па, использовали энергоанализатор цилиндрическое зеркало. Наличие посторонних примесей контролировалось методом оже-электронной спектроскопии в течение всего эксперимента и не превышало 1 ат. %. EXELFS-спектры накапливались в интегральном

режиме (режим ВВМ – Beam Brightness Modulation) при энергии падающих электронов 1300 эВ, что соответствует глубине анализа 10 нм. Анализ протяженной тонкой структуры спектров энергетических потерь электронов проведен методом Фурье преобразования нормированных осциллирующих частей спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности частиц порошка. Исследование морфологии поверхности показало, что после механоактивации частицы порошка имеют “чешуйчатое” строение, при этом размер чешуек составляет 0.1–3 мкм (рис. 1а). После отжига (рис. 1б) частицы порошка приобретают слоистую структуру. На (рис. 1в) показано образование слоистой структуры в результате химического травления алюминия в 50-процентной плавиковой кислоте в течение двух часов. Для получения отдельных слоев карбида титана состава Ti_2C химическое травление проводили в течение 24 ч (рис. 1г).

Согласно результатам РСМА (табл. 1), содержание элементов в механоактивированных порошках в атомных процентах соответствует процентному содержанию элементов, загружаемых в шаровую мельницу. Большое количество углерода связано со способом получения порошков. Углерод в виде графита является одним из компонентов, закладываемых в мельницу для механоактивации, а также поступает в механоактивированную смесь в результате разложения петролейного эфира. После химического травления алюминия и формирования слоистой структуры содержание титана и углерода соответствует стехиометрии Ti_2C [19]. Наличие кислорода и фтора обусловлено их адсорбцией на поверхности слоев после использования плавиковой кислоты [20]. Присутствие алюминия свидетельствует о том, что остались области, которые были протравлены не полностью.

На рис. 2 показаны рентгено-фотоэлектронные спектры порошков, полученные после механоактивации и после термической обработки. По РФЭ-спектрам можно проследить за изменением химического состава. После механоактивации углерод (рис. 2а) находится в виде графита (химическая связь C–C, $E_{св} = 284.5$ эВ), титан (рис. 2б) находится в окисленном состоянии TiO_2 (химическая связь Ti–O, $E_{св} = 459$ эВ), алюминий (рис. 2в) находится также в окисленном состоянии (химическая связь Al–O, $E_{св} = 75$ эВ). По спектрам 1s кислорода (рис. 2г) видно, что в основном образуются связи кислорода с углеродом

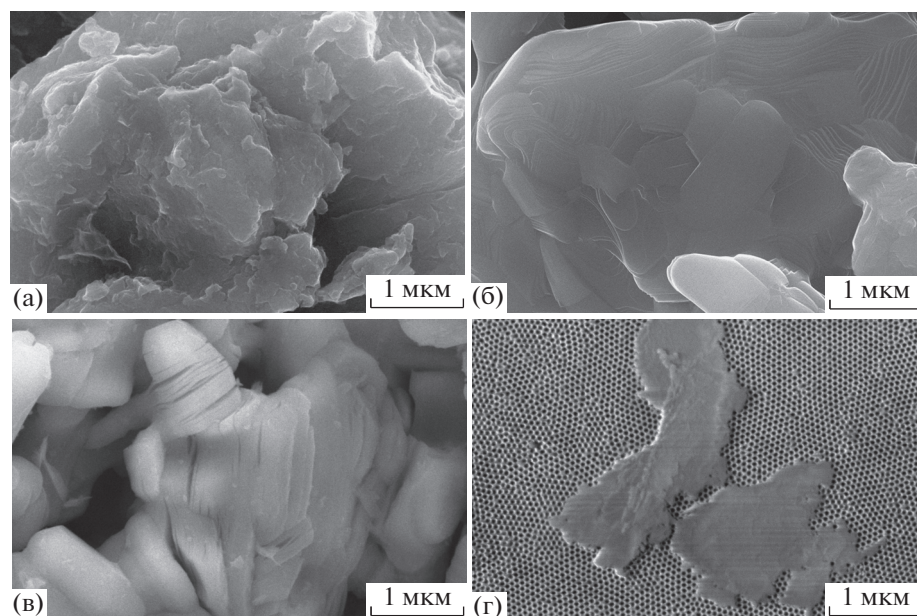


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности частиц порошка: а – после механоактивации, б – после отжига, в – после химического травления в плавиковой кислоте, г – отдельные листы после химического травления в плавиковой кислоте.

($E_{\text{св}} = 532$ эВ), а также частично с титаном и алюминием ($E_{\text{св}} = 531$ эВ). После термической обработки титан (химическая связь Ti–C, $E_{\text{св}} = 455$ эВ) и углерод (химическая связь C–Ti, $E_{\text{св}} = 282$ эВ) (рис. 2а, б) образуют карбидные связи, которые относятся к соединению Ti_2AlC [21]. В спектре алюминия (рис. 2в) также появляется связь, которая относится к металлическому алюминию или к соединению Ti_2AlC ($E_{\text{св}} = 72$ эВ). Спектр 1s кислорода (рис. 2г) смещен в область низких энергий связи ($E_{\text{св}} = 531$ эВ). Это может быть связано с тем, что в результате термического воздействия уменьшается количество связей кислорода с угле-

родом и увеличивается вклад связей кислорода с титаном и алюминием.

Результаты исследования фазового состава представлены на рис. 3. В результате механоактивации порошка происходит образование гидрида титана, при этом остаются фазы чистого алюминия и титана, а также углерода, состоящего из графита. Гидрид титана образуется в результате разложения углеводородов (из которых состоит петролейный эфир) с последующим взаимодействием водорода и титана. Особое внимание стоит обратить на уширение пиков, которые возникают из-за особенности синтеза – механоактивации порошков. После отжига порошка мы по-

Таблица 1. Элементный состав порошков

Элементы	После механоактивации		После отжига		После травления (2 часа)	
	Массовые %	Атомные %	Массовые %	Атомные %	Массовые %	Атомные %
C	30.32	59.89	29.34	58.39	8.51	22.58
Al	14.56	12.80	16.40	14.53	7.05	8.33
Ti	55.12	27.31	54.26	27.08	73.44	48.89
O	–	–	–	–	5.57	11.10
F	–	–	–	–	5.42	9.10

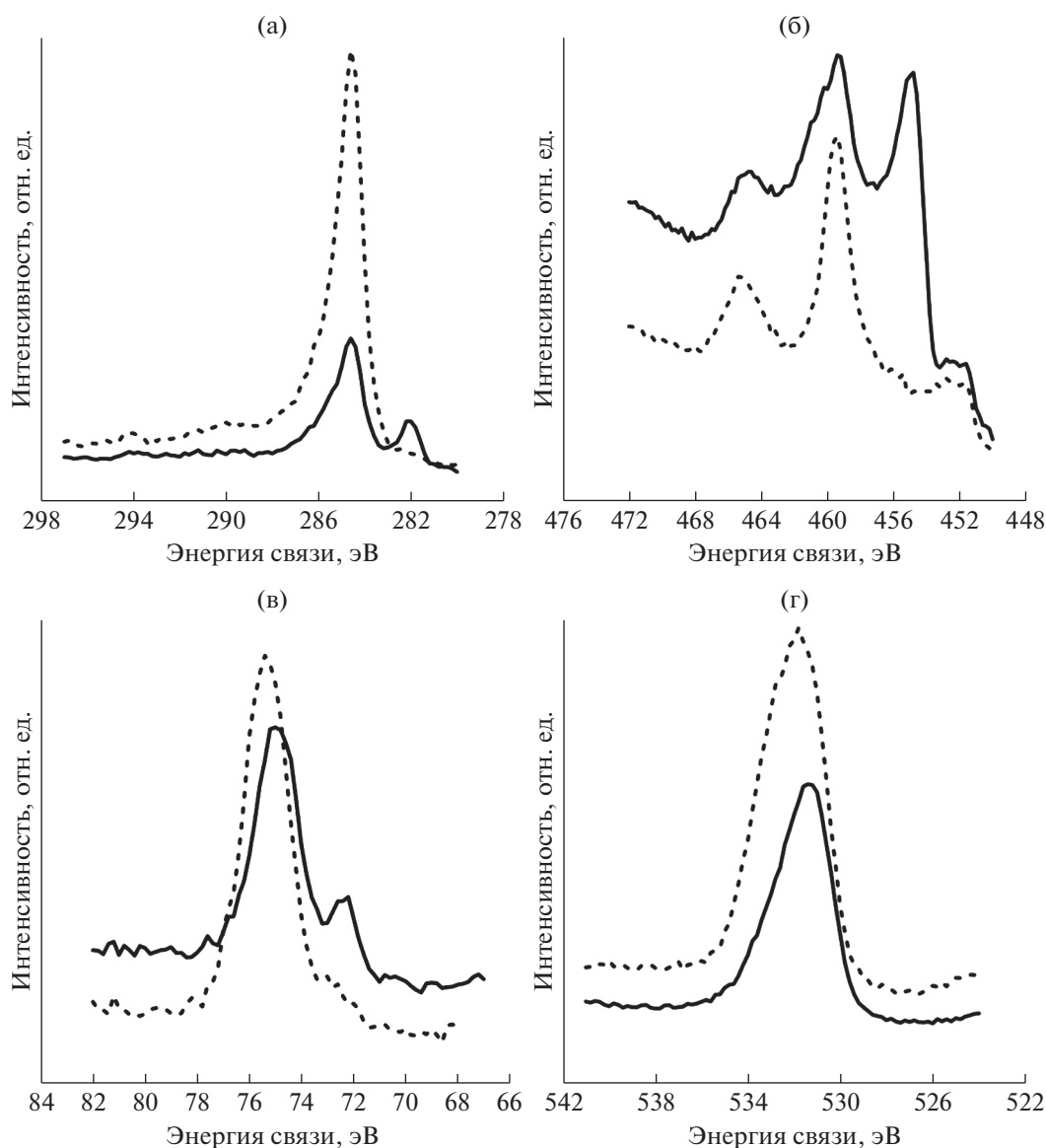


Рис. 2. РФЭ-спектры после механоактивации (пунктирная линия) и после отжига (сплошная линия): а – $C1s$ -спектр, б – $Ti2p_{3/2}$ -спектр, в – $Al2p$ -спектр, г – $O1s$ -спектр.

лучаем фазу, состоящую в основном из Ti_2AlC и TiC : гидрид титана, полностью разлагается под действием температуры, и титан взаимодействует с углеродом и алюминием. После термической обработки порошка образуется фаза $Ti-Al-Fe$, которая является результатом механоактивации, при этом источником железа становятся стальные шары, которые используются в мельнице [15]. В результате анализа методом оже-электронной спектроскопии на поверхности исследуемых объектов железа не обнаружено (в пределах глубины анализа ~ 20 нм). Можно предположить, что железо сконцентрировано внутри частиц порошка.

На рис. 4 представлены оже-спектры, анализ которых показывает наличие углерода, титана, кислорода и алюминия. До отжига на поверхности присутствует адсорбированный углерод и регистрируется сигнал углерода в карбидном состоянии. После отжига – только углерод в карбидном состоянии. В результате отжига происходит сдвиг положения оже-пиков в спектрах титана, кислорода и алюминия, при этом положение оже-пика углерода не меняется. Это говорит о том, что в результате отжига происходят изменения в структуре валентной полосы титана, алюминия и кислорода, а именно образование новых

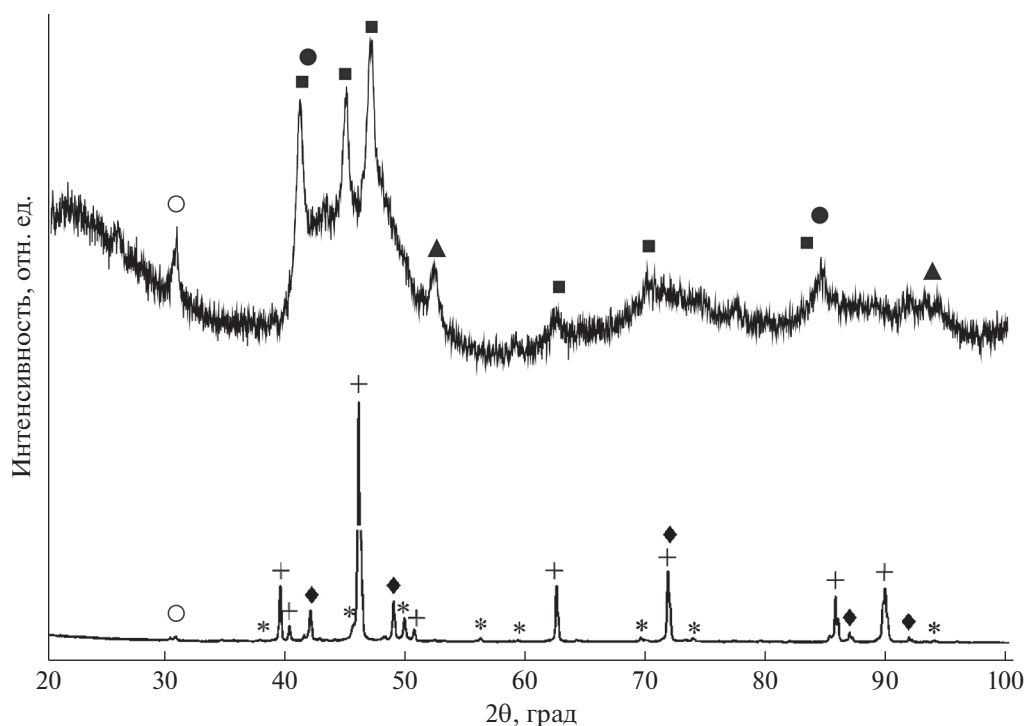


Рис. 3. Дифрактограммы порошков: сверху — после механоактивации, внизу — после отжига. Обозначения: ■ — Ti; ▲ — Al; ● — TiH₂; ○ — C; + — Ti₂AlC; ◆ — TiC; * — Ti-Al-Fe.

химических связей, что подтверждается данными РФЭС.

Исследования локальной атомной структуры проведены методом спектроскопии протяженной тонкой структуры потерь энергии электронов (EXELFS) в геометрии обратного рассеяния вторичного электрона от поверхности образца. Получены параметры локального атомного окружения атомов титана и углерода. На рис. 5 показаны нормированные осциллирующие части, образующиеся за $M_{2,3}$ -краем титана и их Фурье преобразование. В результате механоактивации (рис. 5а, 5в) образуются межатомные расстояния, которые соответствуют парам атомов Ti–C (1.78 Å), Ti–Ti

(2.94 Å) и/или Ti–Al. В области 1.34 Å наблюдается пик, который можно отнести к связи Ti–H.

В таблице 2 представлены соответствующие параметры локальной атомной структуры в сравнении с результатом модельного расчета. В качестве модельного объекта в данной работе выступает соединение Ti₂AlC (пространственная группа $P63/mmc$) и TiH₂ (пространственная группа $I4/mmm$). В результате отжига (рис. 5б, 5г) происходит изменение межатомных расстояний, которые соответствуют соединению Ti₂AlC. Пики, соответствующие Ti–C и Ti–H, сохраняются, но изменяется их соотношение, при этом ожидалось, что после отжига связь Ti–H разрушится

Таблица 2. Модельные (Ti₂AlC, $P63/mmc$; TiH₂, $I4/mmm$) и экспериментальные значения длины химической связи R относительно атома титана

	Ti–H	Ti–C	Ti–Ti или Ti–Al
R после механоактивации, Å	1.34 ± 0.09	1.78 ± 0.11	2.94 ± 0.12
R после отжига, Å	1.22 ± 0.09	1.90 ± 0.09	2.74 ± 0.14
Модель	1.13	2.09	2.87

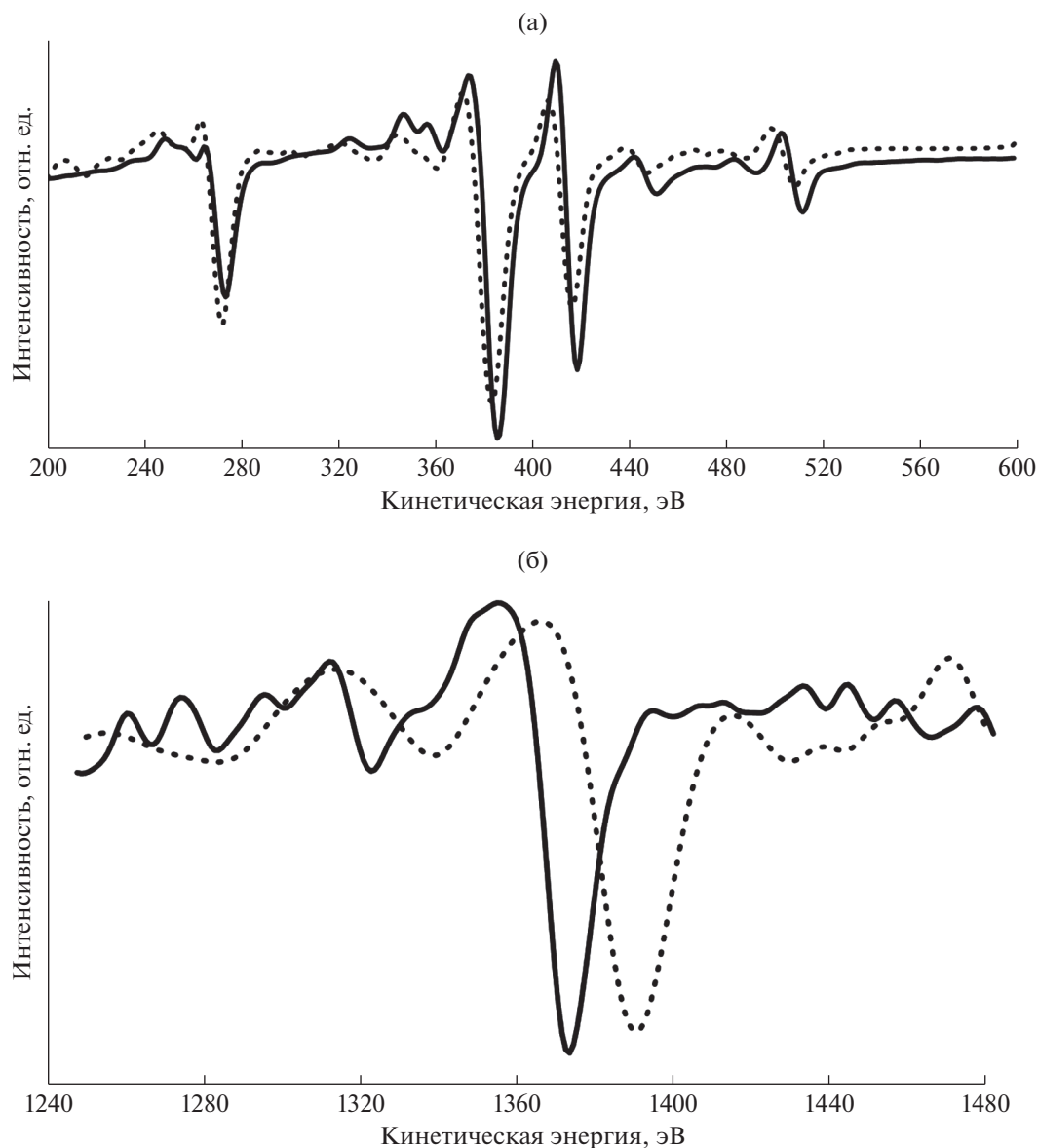


Рис. 4. Оже-спектры после механоактивации (пунктирная линия), после отжига (сплошная линия): а – *KLL*-серия углерода (275 эВ) и кислорода (510 эВ), *LMM*-серия титана (421 эВ), б – *KLL*-серия алюминия (1393 эВ).

полностью. Нам не удалось определить координационные числа для локального окружения атома титана, поскольку координационные сферы накладываются друг на друга.

На рис. 6 показаны нормированные осциллирующие части, полученные за *K*-краем углерода до (рис. 6а) и после отжига (рис. 6б), и их фурье-преобразование (рис. 6в, 6г). Полученные межатомные расстояния соответствуют расстояниям между атомами С–Н, С–С/О, С–Ті, С–Аі (табл. 3). Присутствуют расстояния С–Н, которые соответствуют углеводородам, при этом они наблюдаются и после отжига, что требует дополнительных исследований.

Вклады С–С и С–О в соответствующие координационные сферы разделить не удастся из-за их близкого расположения (1.4 Å). Хорошо разделяются вклады для пар атомов С–С, расположенных на расстоянии 3 Å, и С–Ті, расположенных на расстоянии 2 Å.

Полученные результаты показывают, что после термической обработки происходит уменьшение длин связи и координационных чисел для пар атомов С–С и С–Ті, которые не удается описать моделью объемной структуры фазы Ti_2AlC . Вероятно, это связано с тем, что образуется слоистая система, состоящая из МАХ-фазы, которая отлична от структуры объемного соединения

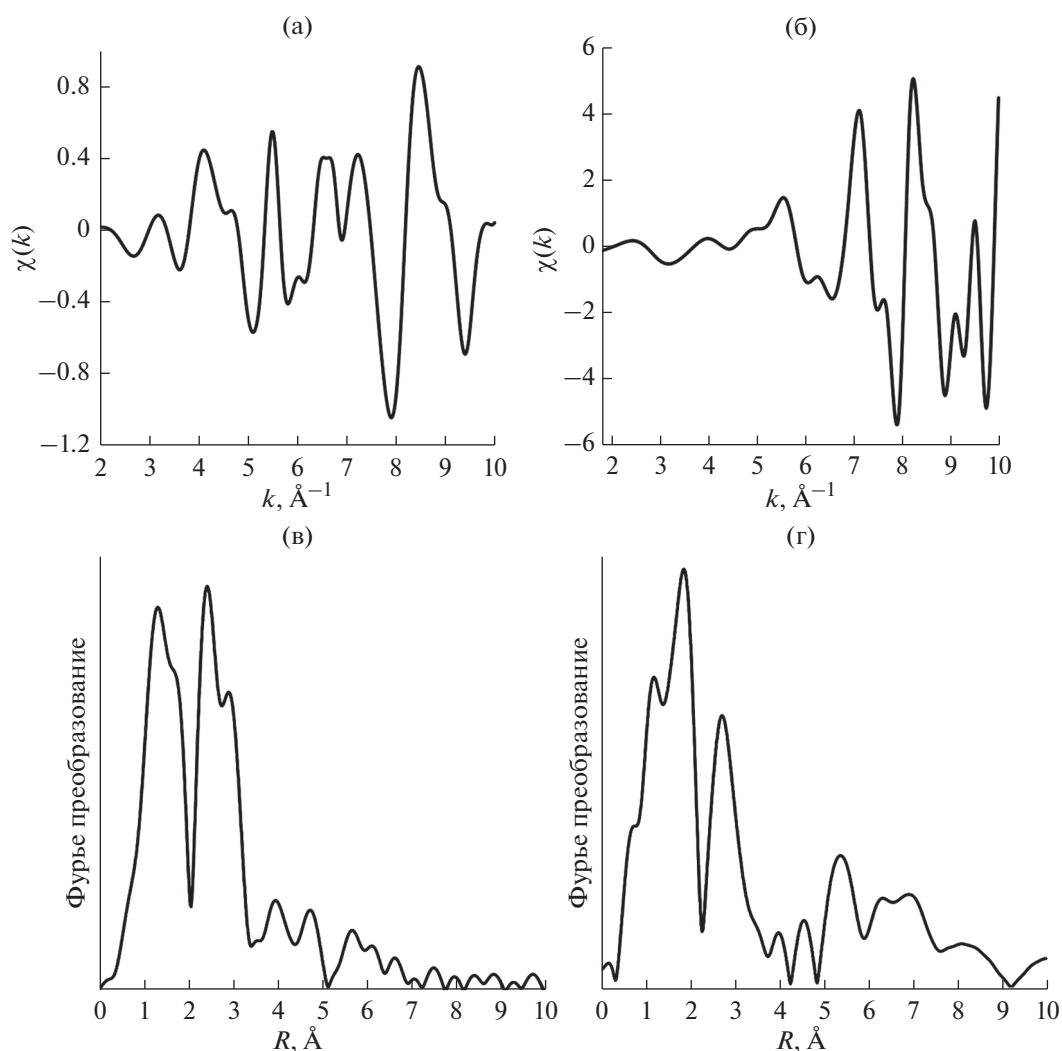


Рис. 5. Нормированные осциллирующие части $M_{2,3}$ -края титана: а – после механоактивации, б – после отжига; в – соответствующие фурье-преобразования после механоактивации, г – после отжига.

Таблица 3. Модельные (Ti_2AlC $R\bar{6}3/mmc$) и экспериментальные значения параметров локального атомного окружения углерода (длина химической связи R , координационное число N), а также параметры тепловой дисперсии атомов σ^2)

Уменьшение R и N для пар атомов C–C и C–Ti	Результаты	$R, \text{Å}$	N	$\sigma^2, \text{Å}^2$
C–Ti	После механоактивации	2.00 ± 0.12	4.8 ± 0.5	0.004 ± 0.001
	После отжига	1.8 ± 0.14	3.3 ± 0.5	0.004 ± 0.001
	Модель	2.09	3.00	0.004
C–C	После механоактивации	3.0 ± 0.11	7.3 ± 0.5	0.006 ± 0.001
	После отжига	2.7 ± 0.13	3.6 ± 0.5	0.004 ± 0.001
	Модель	3.04	6.00	0.004

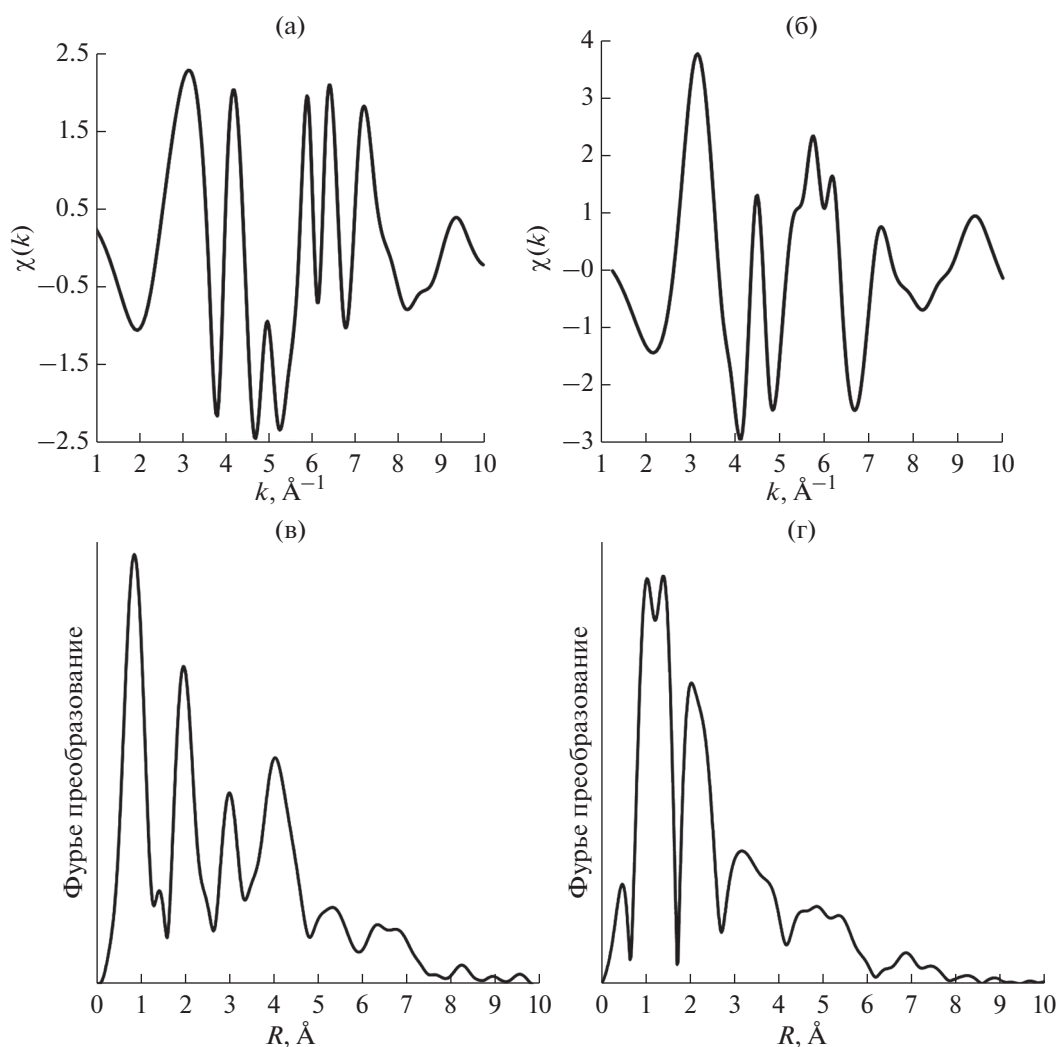


Рис. 6. Нормированные осциллирующие части K -края углерода: а – после механоактивации, б – после отжига; в – соответствующие фурье-преобразования после механоактивации, г – после отжига.

Ti_2AlC . Для более корректного описания полученной структуры необходимо рассчитать модель, которая позволяет учитывать вклады слоистой системы и описывает межслоевые области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование морфологии порошков состава Ti_2AlC до и после термической обработки. Показано, что после механоактивации порошков образуется разупорядоченное состояние фаз. Показано, что после механоактивации порошков наблюдается разупорядоченное состояние, формирование которого является особенностью синтеза [15]. В результате синтеза образуется фаза гидрида титана, являющаяся результатом взаимодействия углеводородов и титана. Термическое воздействие в течение одного часа при

температуре $1000^\circ C$ приводит к образованию слоистой структуры и формированию фазы Ti_2AlC . Согласно результатам исследования химического состава, методом РФЭС, после отжига формируются связи $Ti-C$, $Ti-Al$, $C-C$, что также подтверждает образование соединения Ti_2AlC . В работе также были получены экспериментальные спектры энергетических потерь электронов, осуществлена их обработка, в результате которой получены параметры локальной атомной структуры. Проведено сравнение параметров локальной атомной структуры с модельными расчетами для объемной структуры Ti_2AlC . В результате анализа экспериментального $M_{2,3}$ -спектра титана удалось определить изменения межатомных расстояний после термической обработки. По экспериментальным спектрам углерода определены длины химической связи, соответствующие координа-

ционные числа и параметры тепловой дисперсии для слоистой структуры Ti_2AlC . Показано, что после термической обработки происходит уменьшение длин связи и координационных чисел для пар атомов Ti—C и Ti—Ti.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП “Поверхность и новые материалы” УдмФИЦ УрО РАН. Работа выполнена в рамках госзадания №121030100002-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarycheva A., Polemi A., Liu Y. et al.* // *Sci. Adv.* V. 2018. V. 4. № 9. P. aau0920. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau0920>
2. *Hantanasirisakul K., Gogotsi Y.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 52. P. 1804779. <https://doi.org/10.1002/adma.201804779>
3. *Verger L., Natu V., Carey M., Barsoum M.W.* // *Trends Chem.* 2019. V. 1. № 7. P. 656. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.04.006>
4. *Khazaei M., Ranjbar A., Arai M. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. № 10. P. 2488. <https://doi.org/10.1039/C7TC00140A>
5. *Zhu J., Ha E., Zhao G. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 352. № 1. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.012>
6. *Kong F., He X., Liu Q. et al.* // *Ceramics International.* V. 44. № 1. P. 11591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.223>
7. *Alhabeib M., Maleski K., Anasori B. et al.* // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 18. P. 7633. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>
8. *Benchakar M., Loupias L., Garnero C. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 530. № 15. P. 147209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147209>
9. *Bärmann P., Nölle R., Siozios V. et al.* // *ACS Nano.* 2021. V. 15. № 2. P. 3295. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10153>
10. *Mathis T.S., Maleski K., Goad A. et al.* // *ACS Nano.* 2021. V. 15. № 4. P. 6420. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08357>
11. *Zhao X., Holta D.E., Tan Z. et al.* // *ACS Applied Nano Mater.* 2020. V. 3. № 11. P. 10578. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02473>
12. *Shuck C.E., Han M., Maleski K. et al.* // *ACS Applied Nano Mater.* 2019. V. 2. № 6. P. 3368. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00286>
13. *Kong F., He X., Liu Q. et al.* // *Ceramics International.* 2018. V. 44. № 10. P. 11591. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.223>
14. *Wang X.H., Zhou Y.C.* // *Ceramics: a Review. Journal of Materials Science & Technology,* 2010. V. 26. № 5. P. 385. [https://doi.org/10.1016/s1005-0302\(10\)60064-3](https://doi.org/10.1016/s1005-0302(10)60064-3)
15. *Eryomina M.A., Lomayeva S.F., Tarasov V.V. et al.* // *Metals and Materials International.* 2021. V. 27. P. 1808. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00531-9>
16. *De Crescenzi M.* // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 1989. V. 15. № 3. P. 279. <https://doi.org/10.1080/10408438908243447>
17. *Ruts Yu.V., Guy D.E., Surnin D.V., Grebennikov V.I.* // *Experimental Methods in the Physical Sciences.* 2001. V. 38. № 3. P. 191. [https://doi.org/10.1016/S1079-4042\(01\)80050-3](https://doi.org/10.1016/S1079-4042(01)80050-3)
18. *Бакиева О.Р., Немцова О.М., Сурнин Д.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2015. № 10. С. 53. <https://doi.org/10.7868/S0207352815060049>
19. *Sokol M., Natu V., Kota S., Barsoum M.W.* // *Trends in Chemistry.* 2019. V. 1. № 2. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.02.016>
20. *Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W., Gogotsi Y.* // *Advanced Materials.* 2013. V. 26. № 7. P. 992. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
21. *Halim J., Cook K.M., Naguib M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 362. № 30. P. 406. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.089>

Investigation of the Changes in the Chemical Composition and Local Atomic Structure of Ti_2AlC due to Heat Treatment

I. K. Averkiev^{1, *}, O. R. Bakieva¹

¹*Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426008 Russia*

**e-mail: averkiev1997@mail.ru*

The chemical composition and local atomic structure of powders consisting of the MAX phase of the Ti_2AlC composition obtained by mechanical activation in a ball mill with subsequent annealing. The effect of precursors on the chemical composition and local atomic structure of Ti_2AlC powder has been studied. The study of the evolution of the local atomic structure of titanium and carbon as a result of mechanical activation and thermal action is carried out. The lengths of the chemical bond and the corresponding coordination numbers were determined by analyses of the experimental spectra of electron energy losses. It is shown a decrease of the partial interatomic distances C—C and C—Ti as a result of annealing.

Keywords: MAX-phase, heat treatment, EXELFS spectroscopy, chemical bond length, local atomic structure.

УДК 537:534

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ДЕЙТЕРИЯ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ ПРИ ОТРАЖЕНИИ ОТ ДВУХСЛОЙНОЙ МИШЕНИ

© 2022 г. В. И. Шульга*

*Институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия***e-mail: vish008@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 18.02.2022 г.

Принята к публикации 18.02.2022 г.

Методом компьютерного моделирования исследовано влияние электронного торможения на энергетические спектры отраженных ионов при облучении двухслойной мишени Ag/Si ионами дейтерия с энергией 1.5 и 5 кэВ. В расчетах использовались различные зависимости $S_e(E)$, где S_e – сечение электронного торможения в серебре (кремнии) и E – энергия частиц. Для пары D–Ag наилучшее согласие с экспериментом дали результаты, полученные методом отражения с помощью компьютерной программы TRBS. Показано, что зависимость $S_e(E)$, генерируемая программой SRIM-2013, существенно завышает торможение изотопов водорода в серебре в области низких энергий. В этой области энергий форма энергетического спектра зависит от использованного в расчете межатомного потенциала. Хорошее согласие с экспериментом получено, в частности, для потенциала Томаса–Ферми–Мольера с длиной экранирования Линдхарда.

Ключевые слова: ионная бомбардировка, рассеяние, сечение электронного торможения, изотопы водорода, дейтерий, серебро, компьютерное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096022080155

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей рассеяния легких ионов поверхностями твердых тел представляет большой интерес как с точки зрения анализа состава и структуры поверхностей, так и в исследованиях по управляемому термоядерному синтезу [1–4]. Для анализа поверхности методами ионного рассеяния необходимы данные о торможении частиц в веществе в области низких энергий. Такие данные чаще всего получают из энергетических спектров частиц, прошедших через тонкие пленки или отраженных от поверхности массивной мишени. Замечено, что сечения электронного торможения S_e , найденные в геометрии прямого и обратного рассеяния, не всегда согласуются друг с другом. Например, в случае торможения изотопов водорода в серебре значения S_e , найденные при отражении частиц от поверхности [5], оказались в 2–2.5 раза ниже тех, что были получены ранее из спектров частиц, прошедших через тонкие пленки [6].

При анализе причин расхождения отмечалось, прежде всего, качество мишени, используемой в экспериментах: ее однородность и кристалличность, шероховатость поверхности, наличие примесей, имплантированных атомов, важная роль угла захвата детектора и др. [6, 7]. В геометрии обратного рассеяния для получения значений S_e из экспериментальных спектров часто применяют-

ся компьютерное моделирование, причем особенности компьютерной программы также могут влиять на результаты. Отмечалось, в частности, что результаты моделирования могут зависеть от способа расчета траекторий частиц в мишени и от используемых межатомных потенциалов. Они зависят также от того, учитывается в расчетах или не учитывается зависимость $T(p)$, где T – неупругие потери энергии в элементарном столкновении и p – прицельный параметр столкновения [8, 9].

В работе методом компьютерного моделирования проведен расчет отражения ионов дейтерия с энергией 1.5 и 5 кэВ от двухслойной мишени Ag(21 нм)/Si, что отвечает условиям эксперимента [5].

В цели работы входило: получить спектры отраженных частиц на основе зависимостей $S_e(E)$, предложенных другими авторами; сопоставить результаты расчетов с экспериментальными данными. Для сравнения часть расчетов проведена с учетом зависимости $T(p)$, а также с использованием различных межатомных потенциалов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты выполнены с помощью программы OKSANA, первый вариант которой был разработан в середине 1980-х гг. [10]. Программа предна-

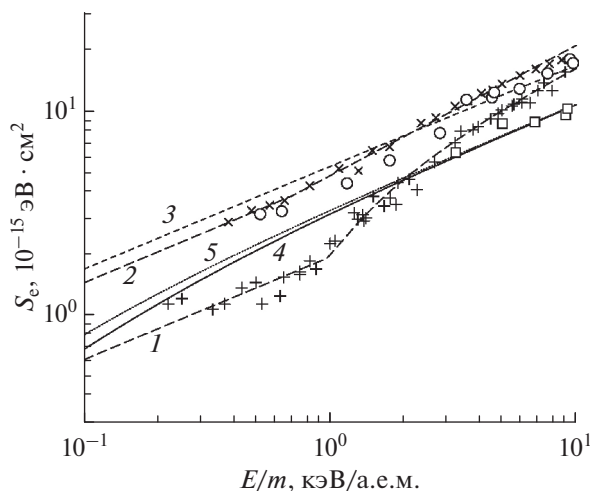


Рис. 1. Энергетические зависимости сечения электронного торможения изотопов водорода в серебре (m – масса изотопа). Экспериментальные данные: + [5], × [6], ○ [19], □ [20]. Кривые 1 и 2 аппроксимируют результаты работ [5] и [6], кривая 3 – SRIM [21]. Кривые 4 и 5 рассчитаны с использованием уравнения (1) для изотопов H и D соответственно.

значена для расчета распыления кристаллических и неупорядоченных (аморфных) мишеней при ионной бомбардировке. Моделирование траекторий частиц в мишени ведется в приближении парных столкновений с учетом слабых взаимодействий в одновременных соударениях. Классическое рассеяние в столкновениях частиц описывается экранированным кулоновским потенциалом. Расчеты углов рассеяния и отдачи и других характеристик парного столкновения ведутся методом молекулярной динамики, не прибегая к расчету углового и временного интегралов столкновения, что упрощает решение задачи. Аморфная мишень моделируется вращением кристаллического атомного блока, процедура вращения повторяется для каждого нового столкновения. Подробное сравнение программы OKSANA с программами TRIM.SP и SRIM проведено в работах [11, 12].

В настоящей работе рассчитывалось отражение ионов D с начальной энергией $E_0 = 1.5$ и 5 кэВ от двухслойной мишени Ag(21 нм)/Si при нормальном падении, что соответствует условиям эксперимента [5]. Мишень считалась аморфной, а ее поверхность гладкой. Регистрировались частицы, рассеянные на угол 129° , угол захвата детектора составлял $\pm 2^\circ$. В расчетах использовался вариант программы, который описан в работе [9]. Как и в [9], в качестве межатомного потенциала взят потенциал Томаса–Ферми–Мольера (ТФМ) с длиной экранирования a , рассчитанной по формуле Линдхарда [13]. Часть расчетов выполнена с длиной экранирования Фирсова [14], а также с эмпирическими значениями a , предложенными О’Коннором и Бирсаком [15] и Робинсоном [16].

Электронное торможение задавалось двумя способами [9]: 1) как непрерывное торможение вдоль траектории, характеризуемое функцией $S_e(E)$; 2) с учетом неупругих потерь энергии в каждом столкновении, определяемых функцией $T(p)$. В качестве $T(p)$ взята зависимость, предложенная Оеном и Робинсоном для легких ионов [17]:

$$T(p) = (0.045kE^{1/2}/\pi Na^2) \exp[-0.3R(p, E)/a], \quad (1)$$

где k – параметр электронного торможения [18], N – атомная плотность мишени, R – расстояние наибольшего сближения частиц при столкновении. Зависимость $S_e(E)$, которая следует из (1) интегрированием по прицельному параметру, также использовалась в расчетах. Напомним, что величина S_e связана с электронными потерями энергии на единицу длины пути $(dE/dx)_e$ простым соотношением: $S_e = -(dE/dx)_e/N$.

Зависимости $S_e(E)$, использованные в данной работе для описания торможения изотопов водорода в Ag, показаны на рис. 1. Рисунок охватывает область энергий $E = 0.1$ – 10 кэВ/а.е.м., что соответствует скоростям частиц $V/V_0 = 0.063$ – 0.63 , где V_0 – орбитальная скорость электрона в атоме водорода. Кривые 1 и 2 аппроксимируют результаты измерений, выполненных методами отражения от двухслойной мишени Ag(21 нм)/Si [5] и прохождения через слой Ag толщиной 25 нм [6]. Излом на кривых при $E = 0.7$ кэВ связан с включением в торможение слабо связанных электронов $4d$ -оболочки [5, 6]. На рис. 1 показаны также экспериментальные данные более ранних работ по прохождению протонов через тонкие пленки серебра [19, 20]. Кривая 3 построена по данным программы SRIM-2013 [21]. Кривые 4 и 5 относятся к модели Оена и Робинсона [17]. Отметим, что при одинаковой скорости атомов H и D значения R в формуле (1) отличаются друг от друга, поэтому соответствующие значения S_e (рис. 1) также не совпадают.

Рис. 2 аналогичен рис. 1, но описывает электронное торможение изотопов водорода в кремнии. Экспериментальные данные почерпнуты из работ [22–28]. В расчетах данной работы была использована зависимость SRIM [21], которая хорошо согласуется с большинством экспериментальных данных (рис. 2). Исключение составляют расчеты для модели [17], когда формула (1) применялась для описания торможения частиц не только в слое серебра, но и в кремниевой подложке.

Заметим, что расчеты данной работы проведены для дейтерия, наиболее полно изученного экспериментально.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета энергетических спектров дейтерия, отраженных от двухслойной мишени Ag/Si, показаны на рис. 3 для начальной энергии ионов $E_0 = 5$ и 1.5 кэВ (рис. 3а, 3б соответствен-

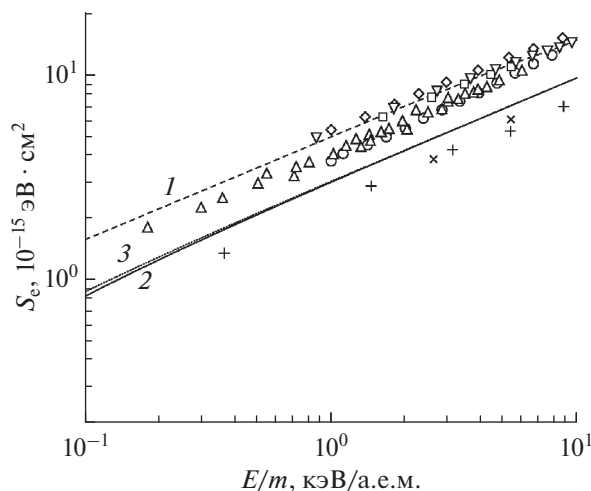


Рис. 2. Энергетические зависимости сечения электронного торможения изотопов водорода в кремнии. Экспериментальные данные: + [22], × [23], ○ [24], □ [25], ◇ [26], △ [27], ▽ [7]. Кривая 1 – SRIM [21]. Кривые 2 и 3 рассчитаны с использованием формулы (1) для изотопов H и D соответственно.

но). Спектры рассчитаны с использованием зависимостей $S_e(E)$, показанных на рис. 1, и зависимости $T(p)$, которую дает формула (1). Число падающих ионов составляло 5×10^6 (рис. 3а) и 10^7 (рис. 3б). Сплошной линией на рисунках изображены спектры, полученные экспериментально [5]. Следует отметить, что при обработке этих и других спектров такого рода были получены значения S_e , аппроксимированные на рис. 1 кривой 1.

Как видно из рис. 3, энергетические спектры отраженных частиц, как правило, несимметричны и они проходят через максимум. Такая форма энергетических спектров отраженных частиц многократно наблюдалась в более ранних экспериментах при различных условиях облучения легкими ионами разных мишеней, включая Ag [2], и для случая рассеяния на малые углы анализировалась в ряде теоретических работ, например, [29, 30].

На рис. 3а максимумы спектров соответствуют ситуации, когда глубина проникновения частиц в мишень совпадает с толщиной слоя Ag (21 нм). Левее максимума с уменьшением энергии отраженных частиц все больший вклад дает отражение от кремниевой подложки, особенно при слабом электронном торможении. При энергии $E/E_0 = 0.3$ (нижняя граница спектра) этот вклад лежит в пределах 20–70%, где первое значение дает сечение торможения SRIM, а второе – сечение торможения Гоэбла с сотр. [5] (рис. 1, кривые 3 и 1 соответственно).

На рис. 3б максимумы спектров соответствуют глубине проникновения 8–11 нм, т.е. связаны с частицами, траектории которых лежат в пределах слоя Ag и не захватывают кремниевую подложку. Частицы, отраженные от подложки, имеют энергию

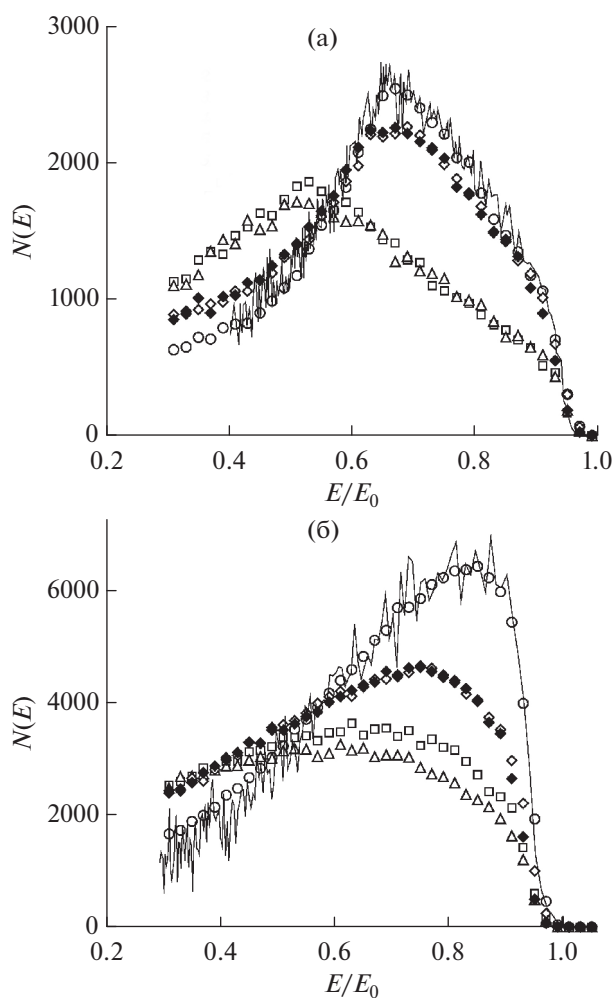


Рис. 3. Энергетические спектры атомов дейтерия с начальной энергией 5 (а) и 1.5 кэВ (б), отраженных от двухслойной мишени Ag/Si в интервал углов рассеяния $\theta = 127^\circ - 131^\circ$ (нормальное падение). ○, □, △, ◇ – расчет с использованием зависимостей $S_e(E)$, показанных на рис. 1 кривыми 1, 2, 3 и 5 соответственно; ◆ – расчет с учетом зависимости $T(p)$ (формула (1)). Ломаная линия – эксперимент [5].

$E/E_0 < 0.5$, но даже при энергии $E/E_0 = 0.3$ их вклад не превышает 6%. Как и на рис. 3а, лучшее согласие с экспериментом наблюдается для спектра, который рассчитан с функцией $S_e(E)$, представленной на рис. 1 кривой 1. Это подтверждает корректность использованного в [5] метода определения сечения неупругого торможения, которое проводилось с помощью программы TRBS [31]. Хуже всего согласуется с экспериментом зависимость $S_e(E)$, генерируемая программой SRIM [21].

Данные (рис. 3), относящиеся к модели Оена и Робинсона [17], показывают, что учет зависимости неупругих потерь энергии от прицельного параметра соударения дает слабый эффект. Исключение составляет область энергий, близких к E_0 , когда траектории частиц в мишени явля-

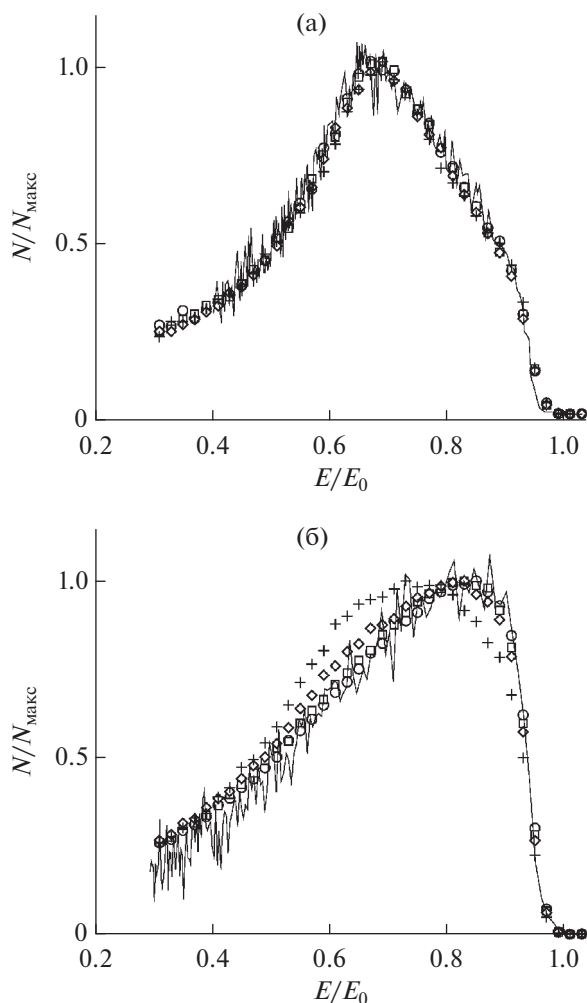


Рис. 4. Энергетические спектры атомов дейтерия с начальной энергией 5 кэВ (а) и 1.5 кэВ (б), рассчитанные при разных значениях длины экранирования в потенциале ТФМ: \circ – Линдхард [13], \square – Фирсов [14], \diamond – О’Коннор и Бирсак [15], \triangle – Робинсон [16]; ломаная линия – эксперимент [5]. Расчет проведен с использованием сечения торможения [5] (рис. 1, кривая *l*).

ются короткими и включают в себя сравнительно небольшое число столкновений [9].

Результаты, приведенные на рис. 3, получены для потенциала ТФМ с длиной экранирования a , рассчитанной по формуле Линдхарда [13]. Как отмечалось выше, в расчетах данной работы использовалась также длина экранирования Фирсова [14] и длины экранирования О’Коннора и Бирсака [15] и Робинсона [16], найденные из экспериментальных данных. Указанные длины экранирования имеют следующие значения: 0.125, 0.119, 0.106 и 0.075 Å (H–Ag) и 0.180, 0.166, 0.125 и 0.075 Å (H–Si).

Для начальных энергий атомов дейтерия 5 и 1.5 кэВ результаты моделирования, выполненного с перечисленными выше значениями a , показаны на рис. 4. Для удобства сравнения спектры нормирова-

ны по максимальному значению. Из рис. 4а следует, что при $E_0 = 5$ кэВ спектры слабо зависят от длины экранирования, тогда как при $E_0 = 1.5$ кэВ эффект потенциала оказался весьма заметным (рис. 4б). Последнее связано с тем, что при $E_0 = 1.5$ кэВ положение максимума определяется не толщиной слоя Ag (см. выше), а глубиной, на которой происходит разворот траекторий ионов к поверхности. Эта глубина тем больше, чем слабее потенциал, т. е., чем меньше длина экранирования a . Как следует из рис. 4б, уменьшение a приводит к смещению спектра в область более низких энергий, что ухудшает согласие с экспериментом. Ясно, что в этом случае для достижения согласия с экспериментом необходимо ослабить электронное торможение. Это означает, что в области низких энергий точность восстановления сечения электронного торможения из энергетических спектров отраженных частиц с помощью компьютерного моделирования зависит от используемого в расчетах межатомного потенциала.

Отметим также тот факт, что длины экранирования Линдхарда [13], Фирсова [14] и О’Коннора [15] дали достаточно близкие к эксперименту результаты даже при $E_0 = 1.5$ кэВ (рис. 4б). Потенциал ТФМ с длиной экранирования [15] был использован в работе [5] для восстановления с помощью компьютерной программы TRBS значений S_e из экспериментальных спектров отражения, в том числе тех, что показаны на рис. 3 и 4. В данной работе, по сути, решена обратная задача, а именно, рассчитаны спектры отражения по заданной зависимости S_e , но с использованием иной компьютерной программы. Хорошее согласие результатов настоящей работы и работы [5] указывает на надежность той и другой программ.

Что касается завышенных значений S_e , полученных в работе [6] (рис. 1), это может быть связано с использованием в эксперименте недостаточно тонкой фольги (25 нм) и, соответственно, удлинением траекторий частиц в мишени за счет их многократного рассеяния. Для проверки этого предположения был проведен расчет длины траекторий протонов с энергией $E_0 = 1$ кэВ, рассеянных пленкой Ag толщиной 25 нм в интервал углов $\theta = 0^\circ - 4^\circ$ (нормальное падение). Для потенциала ТФМ с длиной экранирования Линдхарда расчет дал среднюю длину траекторий, равную 51 нм, что примерно в два раза больше толщины мишени. С ростом E_0 эта разница уменьшается, поскольку траектории частиц все больше приближаются к прямолинейным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен расчет энергетических спектров отраженных ионов при облучении двухслойной мишени Ag/Si ионами дейтерия с энергией 1.5 и 5 кэВ с использованием различных зависимостей $S_e(E)$. Расчет продемонстрировал высокую чувстви-

тельность спектров отраженных частиц к процессам электронного торможения. Наилучшее согласие с экспериментом получено для зависимости $S_e(E)$, найденной Гоэблом и др. [5] с использованием компьютерной программы TRBS. Расчет показал, что в области низких энергий форма энергетического спектра зависит от использованного в расчете межатомного потенциала. Хорошее согласие с экспериментом получено, в частности, для потенциала Томаса—Ферми—Мольера с длиной экранирования Линдхарда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goml Ю.В.* Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях. М.: Атомиздат, 1978. 272 с.
2. *Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А.* Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1985. 172 с.
3. *Sigmund P.* Particle penetration and radiation effects. Berlin: Springer, 2006. 437 p.
4. *Paul H., Semrad D., Seilinger A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1991. V. 61. P. 261.
5. *Goebel D., Roth D., Bauer P.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 062903.
6. *Cantero E.D., Lantschner G.H., Eckardt J.C., Arista N.R.* // Phys. Rev. A. 2009. V. 80. P. 032904.
7. *Valdés J.E., Martínez Tamayo G., Lantschner G.H., Eckardt J.C., Arista N.R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1993. V. 73. P. 313.
8. *Primetzhofer D., Markin S.N., Efrosinin D.V., Steinbauer E., Andrzejewski R., Bauer P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 1292.
9. *Shulga V.I., Schinner A., Sigmund P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2020. V. 467. P. 91.
10. *Shulga V.I.* // Radiat. Eff. 1984. V. 82. P. 169.
11. *Shulga V.I., Eckstein W.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 145. P. 492.
12. *Shulga V.I.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 457.
13. *Lindhard J., Nielsen V., Scharff M.* // Kgl. Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1968. V. 36. P. 1.
14. *Фирсов О.Б.* // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. С. 696.
15. *O'Connor D.J., Biersack J.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 15. P. 14.
16. *Робинсон М.Т.* // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1. Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Ред. Берриш Р. М.: Мир, 1984. С. 99.
17. *Oen O.S., Robinson M.T.* // Nucl. Instrum. Methods. 1976. V. 132. P. 647.
18. *Lindhard J., Scharff M.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 128.
19. *Гомл Ю.В., Тельковский В.Г.* // ФТТ. 1967. Т. 9. С. 2221.
20. *Nomura A., Kiyono S.* // J. Phys. D. 1975. V. 8. P. 1551.
21. *Ziegler J.F.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 136–138. P. 141. <http://www.srim.org>
22. *Arkhipov E.P., Gott Y.V.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 29. С. 615.
23. *Grahmann H., Kalbitzer S.* // Nucl. Instrum. Methods. 1976. V. 132. P. 119.
24. *Konac G., Kalbitzer S., Klatt Ch., Niemann D., Stoll R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 136–138. P. 159.
25. *Fama M., Lantschner G.H., Eckardt J.C., Arista N.R., Gayone J.E., Sanchez E., Lovey F.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 193. P. 91.
26. *Hobler G., Bourdelle K.K., Akatsu T.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2006. V. 242. P. 617.
27. *Tran T.T., Jablonka L., Bruckner B., Rund S., Roth D., Sortica M.A., Bauer P., Zhang Z., Primetzhofer D.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 032705.
28. *Mery M., Uribe J.D., Flores M., Arista N.R., Esaulov V.A., Valdés J.A.* // Radiat. Eff. Def. Solids. 2021. V. 176. P. 73.
29. *Firsov O.B., Mashkova E.S., Molchanov V.A., Snisar V.A.* // Nucl. Instrum. Methods. 1976. V. 132. P. 695.
30. *Тилинин И.С.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 4. С. 35.
31. *Biersack J.P., Steinbauer E., Bauer P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1991. V. 61. P. 77.

Energy Spectra of Low-Energy Deuterium Ions Reflected from a Two-Layer Target

V. I. Shulga*

D.V. Skobeltsin Institute of Nuclear Physics, M.V. Lomonosov State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vish008@yandex.ru

The paper presents the results of computer simulation study of the reflection of 1.5 and 5 keV D ions from a two-layer Ag/Si target, using different $S_e(E)$ dependences, where S_e is the electronic-stopping cross section in silver (silicon) and E is the ion energy. For D–Ag pair, the best agreement with the experiment was found for the results obtained by the reflection method using the TRBS computer program. It is shown that the $S_e(E)$ dependence generated by the SRIM-2013 program significantly overestimates the electronic stopping of hydrogen isotopes in Ag in the low-energy range. In this energy range, the shape of the energy spectrum depends on the interatomic potential used. A good agreement with the experiment was obtained, in particular, for the Thomas–Fermi–Molière potential with the Lindhard screening length.

Keywords: ion bombardment, scattering, electronic-stopping cross section, hydrogen isotopes, deuterium, silver, computer simulation.

УДК 538.9:539.2

СОРБЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ШУНГИТОВОМ УГЛЕРОДЕ

© 2022 г. В. Б. Пикулев^а, С. В. Логинова^а, Д. В. Логинов^а, *^аПетрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

*e-mail: logindm@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2021 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Методом Финбака–Уоррена определены количественные характеристики ближнего 18 порядка термически модифицированного шунгитового углерода. Приведены результаты спектроскопических исследований в видимой области спектра композиций “шунгитовый углерод–оптически активные наночастицы кремния и углерода”. Показано, что образцы шунгита с инкапсулированными в поры наночастицами обладают фотолюминесцентной активностью в видимой области спектра. Наблюдается устойчивая пассивация поверхности наночастиц в порах шунгитовой матрицы.

Ключевые слова: поверхность, шунгитовый углерод, методы рентгенографии, характеристики ближнего порядка, наночастицы, фотолюминесцентная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096022090151

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе шунгитового углерода с каждым годом находят все больше применений [1–4]. Это связано со структурными особенностями шунгитового углерода, которые претерпевают изменения при различного рода модификациях, обеспечивая уникальные свойства данного материала. Поэтому исследование структуры модифицированного шунгитового углерода актуальны, тем более что и сведения о структуре исходного шунгитового углерода неоднозначны и продолжают пополняться результатами новых исследований с использованием различных экспериментальных методов и компьютерного моделирования [1–10]. Шунгит как пористый материал может найти применение в качестве носителя для катализатора либо в качестве матрицы для длительного хранения веществ без изменения их физико-химических свойств.

В работе приведены результаты рентгенографических исследований структуры ближнего порядка, термически модифицированного шунгитового углерода, а также результаты люминесцентной спектроскопии в видимой области спектра и ИК-спектроскопии структур, состоящих из матрицы термохимически модифицированного обогащенного шунгита и оптически активных наночастиц кремния и углерода, адсорбированных в порах матрицы. Исследуемые образцы были получены из обогащенного шунгитового углерода высокоуглеродистых пород.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы порошковые образцы термически расширенного шунгитового углерода, который предварительно прошел несколько циклов обогащения. Порошок шунгитового углерода был обработан в 37%-ном водном растворе перекиси водорода с серной кислотой (5 : 1). Кислотная интеркаляция осуществлялась в два этапа. На первом этапе смесь нагревали до температуры 80°C в течение 10 мин. На втором этапе процесс протекал при комнатной температуре в течение суток. Далее порошок промывали в дистиллированной воде, остатки воды выпаривали при температуре 60°C. Затем проводили отжиг в открытом пламени при температуре ~900°C в течение 5 мин. Суммарный объем пор составил 0.205 см³/г.

Пористый кремний с минимальной пористостью ~65% был получен методом электрохимического травления монокристаллического кремния в 48%-ном растворе плавиковой кислоты и изопропанола (1 : 1) при постоянной плотности тока (60 мА/см²) в течение 15 мин. Далее слой пористого кремния механически отделяли от кремниевой пластины в среде изопропанола [11]. Кремниевые наночастицы, в свою очередь, были получены путем ультразвукового диспергирования порошка пористого кремния в изопропиловом спирте с последующей фильтрацией через полимерную матрицу с порами диаметром ~90 нм.

Во избежание окисления наночастицы кремния хранили в изопропанол.

Углеродные наночастицы получены электролизом смеси этилового спирта (80 мл), воды (5.7 мл) и NaOH (0.72 г) при фиксированном напряжении 13 В в течение 4 ч с использованием платиновых электродов [12]. Полученную таким образом суспензию разбавляли этанолом и подвергали фильтрации через полимерную мембрану с порами диаметром ~90 нм. Далее растворитель высушивали при температуре ~35°C. Наночастицы углерода хранили в дистиллированной воде и в изопропанол.

Образцы модифицированного шунгита насыщали изопропанолом. Время погружения частиц в спирт варьировалось от 10 мин до трех недель. Сушка в естественных условиях по времени составляла от 3 мин до двух недель.

Композиты “матрица шунгита—наночастицы” были получены путем погружения частиц шунгитового углерода диаметром до 1.5 мм в суспензии кремниевых наночастиц в изопропанол и в суспензии углеродных наночастиц в изопропанол и в воде. Время нахождения шунгита в суспензиях варьировалось от 10 мин до трех месяцев. Далее следовала сушка образцов в естественных условиях при комнатной температуре.

Рентгенографию образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-6.0 (MoK α -излучение, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) в интервале углов от 2° до 145° в геометрии на прохождение. Дальнейшую обработку экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния осуществляли методом Финбака—Уоррена [13–19]. Метод Финбака—Уоррена хорошо апробирован при исследовании углеродных материалов [17–19]. Идея метода подробно рассмотрена в [13–16, 20].

Исследования методом ИК-спектроскопии были выполнены на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 в геометрии на пропускание. Фотолюминесценцию композитов изучали с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 в диапазоне длин волн 380–750 нм. Спектры фотолюминесценции образцов снимали на отдельных частицах термически модифицированного шунгитового углерода диаметром ~1.5 мм при их облучении лазерным пучком с длиной волны 325 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены для сравнения кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ образцов исходного и термически модифицированного шунгитового углерода. Кривые подобны. На дифрактограмме исходного шунгитового углерода наиболее интенсивный первый максимум при $s = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует пику 002 гексагонального графита [20]. Наличие интенсивного первого максимума на экспериментальных кривых $I(s)$ позволяет говорить о том, что структура

областей ближнего порядка образована стопками графеновых слоев. Межслоевое расстояние, которое было рассчитано из положения этого максимума, составило 3.51 Å. Размеры областей когерентного рассеяния вдоль кристаллографической оси c , рассчитанные из анализа профиля этой линии, составили порядка 17.6 Å, что соответствует пяти–шести графеновым слоям в стопке. В результате модификации первый пик смещается в сторону больших значений s на 0.04 \AA^{-1} . Уменьшение интенсивности и асимметрия пика при модификации могут свидетельствовать о расщеплении и искажении стопок.

Наиболее контрастными и информативными при анализе структуры углеродных материалов [19] являются кривые s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$ (рис. 1б). Самый интенсивный максимум на кривых, расположенный в области $5\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$, в результате модификации смещается в сторону больших значений s . Результаты моделирования структуры ближнего порядка различных углеродных материалов [19] позволяют говорить о том, что подобные изменения положения пика связаны с поворотами слоев и смещением в их плоскости. Следовательно, в результате интеркаляции шунгитового углерода происходят смещения и развороты слоев, что подтверждается также результатами компьютерного моделирования [20].

Для сравнения кривые распределения парных функций $D(r)$ исходного и модифицированного шунгитового углерода представлены на рис. 1в. Кривые подобны. При $r = 1.83 \text{ \AA}$ на кривой модифицированного образца присутствует слабый пик, который не выражен на кривые распределения парных функций исходного шунгитового углерода.

Результаты расчета количественных характеристик ближнего порядка для порошковых образцов шунгитового углерода до и после отжига в сравнении с теоретическими расчетами для гексагонального графита представлены в табл. 1. Анализ значений, представленных в таблице, показывает, что первое координационное число для исходного шунгитового углерода занижено на 0.6 по сравнению с рассчитанным значением для графита. В результате модификации первое координационное число еще понижается на 0.3 и на порядок уменьшается размытие первой координационной сферы. Размытие (или дисперсия межатомных расстояний относительно среднего значения радиуса координационной сферы) обусловлено статическими и тепловыми смещениями атомов и определяется как полуширина пика — гауссиана. Появление после термической обработки сферы с радиусом 1.83 Å подтверждает предположение о том, что в результате искажения слоев часть атомов уходит в межслоевое пространство. Как показали результаты построения пространственных моделей областей ближнего

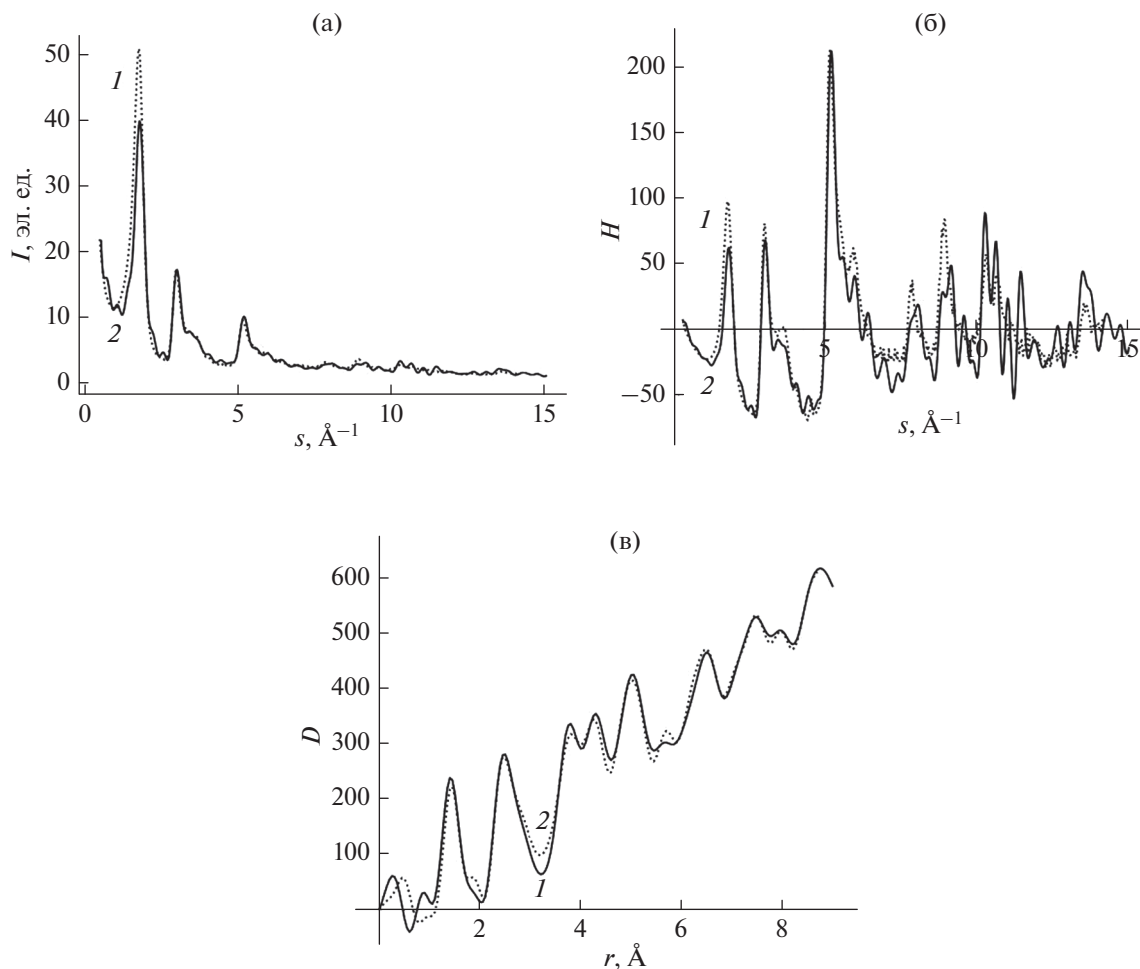


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $I(s)$ (а), s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$ (б) и распределения парных функций $D(r)$ (в) образцов шунгитового углерода до (1) и после (2) термической модификации.

упорядочения [20], до 3% атомных позиций оказывается вакантной.

Радиус второй координационной сферы в образцах исходного и модифицированного шунгитового углерода совпадает с данными для графита, а координационное число занижено, причем в модифицированном образце это занижение наиболее существенно – на 0.9 по сравнению с графитом. Модификация исходного шунгитового углерода приводит к увеличению числа атомов на третьей сфере (на 1.8 по сравнению с исходным образцом) при сохранении значения радиуса сферы (2.87 \AA). Число атомов на четвертой сфере при термической обработке не изменяется. Начиная с пятой координационной сферы наблюдается перераспределение атомов по сферам. При этом радиус пятой сферы завышен, а седьмой и восьмой занижен по сравнению с соответствующими численными значениями для графита.

Особенностью полученных образцов шунгитового углерода является то, что координационное число для четвертой координационной сфе-

ры в два раза выше, а для пятой сферы – существенно ниже координационного числа для этих сфер в структуре графита. Это также свидетельствует в пользу того, что графеновые слои искажены и часть атомов, покинув свои регулярные положения, переместилась в межслоевое пространство.

ИК-спектры поглощения, термически модифицированного шунгитового углерода до и после насыщения изопропанолом, представлены на рис. 2. Насыщение шунгита в течение двух недель с последующей минимальной по времени сушкой (3 мин) приводит к увеличению интенсивности поглощения в областях волновых чисел 3800–3000 и 2000–500 см^{-1} . Длительная естественная сушка (две недели) не приводит к полному выходу адсорбата из порового пространства матрицы.

На рис. 3 приведены для сравнения ИК-спектры образцов композитов, полученных путем погружения частиц шунгита в суспензии кремниевых и углеродных частиц в изопропанол. Как следует из анализа спектров, сушка при комнат-

Таблица 1. Радиусы r_i , размытие σ_i , координационных сфер и координационные числа N_i для образцов исходного и модифицированного шунгитового углерода в сравнении с соответствующими значениями для гексагонального графита

№ сферы	Графит		Шунгитовый углерод					
			исходный			модифицированный		
	$r_i, \text{Å}$	N_i	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	N_i	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	N_i
1	1.42	3	1.43	0.09	2.4 ± 0.1	1.43	0.01	2.1 ± 0.1
2	2.46	6	2.46	0.11	5.9 ± 0.2	1.83	0.01	0.8 ± 0.1
3	2.84	3	2.86	0.10	2.9 ± 0.1	2.45	0.13	5.1 ± 0.1
4	3.35	1	3.31	0.02	2.0 ± 0.1	2.87	0.21	4.7 ± 0.2
5	3.68	15	3.69	0.10	8.3 ± 0.2	3.33	0.01	2.0 ± 0.1
6	4.27	21	4.28	0.20	18.0 ± 0.4	3.74	0.20	10.2 ± 0.3
7	5.01	30	5.00	0.22	22.0 ± 0.6	4.25	0.26	15.3 ± 0.3
8	5.41	6	5.38	0.25	11.0 ± 0.5	4.95	0.32	24.0 ± 0.5
9	5.67	3	5.71	0.12	4.1 ± 0.5	5.37	0.27	9.6 ± 0.3
10	6.08	30	6.10	0.32	21.0 ± 0.6	5.68	0.08	7.0 ± 0.4
11	6.57	29	6.45	0.22	28.0 ± 0.7	6.11	0.34	25.7 ± 0.8
12	7.06	33	7.08	0.20	24.0 ± 0.8	6.56	0.27	27.2 ± 0.5
			$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ Å}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ Å}$					

ной температуре вплоть до 90 суток не приводит к потере адсорбата, а эффективность удержания изопропилового спирта в поровом пространстве шунгита не зависит от типа использованных в работе наночастиц. Аналогичный характер изменения ИК-спектров наблюдается и при погружении

частиц шунгита в водно-спиртовые растворы углеродных наночастиц.

Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов, нормированные на максимум, представлены на рис. 4. Как следует из рис. 4а, 4б, композиты обладают люминесцентной активно-

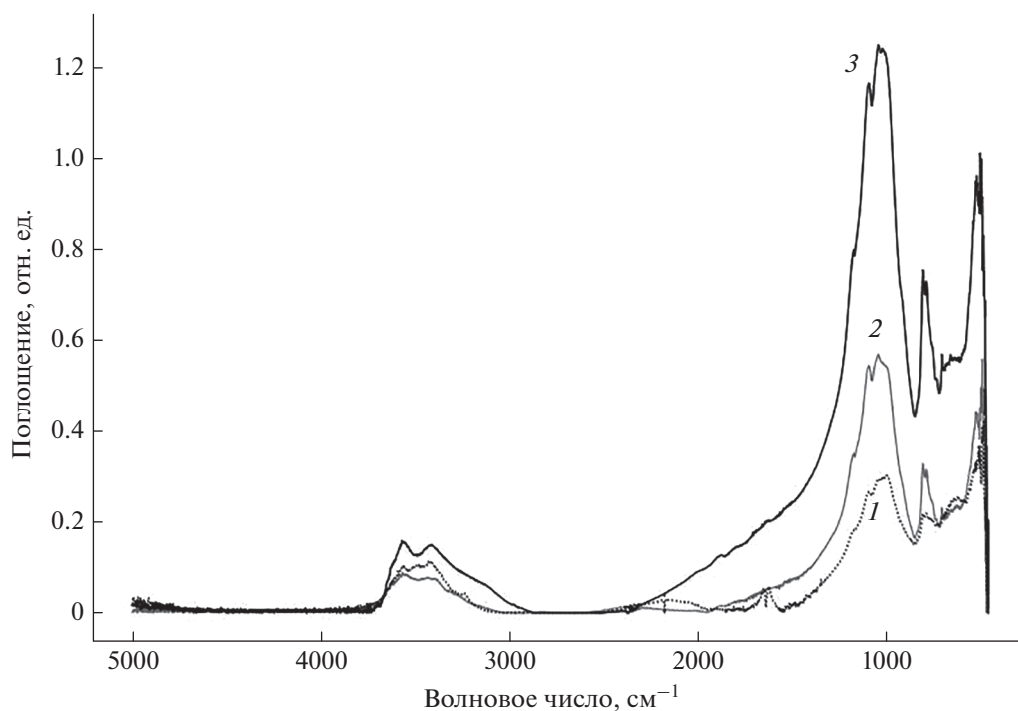


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения термически модифицированного шунгитового углерода: исходного (1); после насыщения изопропанолом в течение трех суток и сушки в течение двух недель (2); после насыщения изопропанолом в течение двух недель и сушки в течение 3 мин (3).

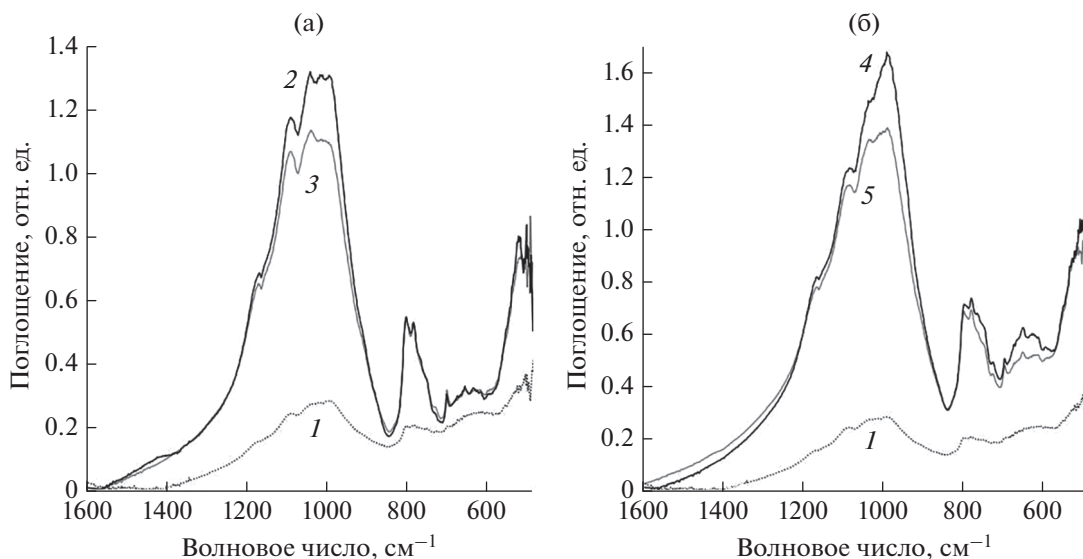


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения термически модифицированного шунгитового углерода: а – исходного (1), после насыщения суспензией наночастиц углерода в изопропанол (2), последующей сушки композита с наночастицами углерода в течение 90 сут (3); б – исходного (1), после насыщения суспензией наночастиц кремния в изопропанол (4), последующей сушки композита с наночастиц кремния в течение 90 сут (5).

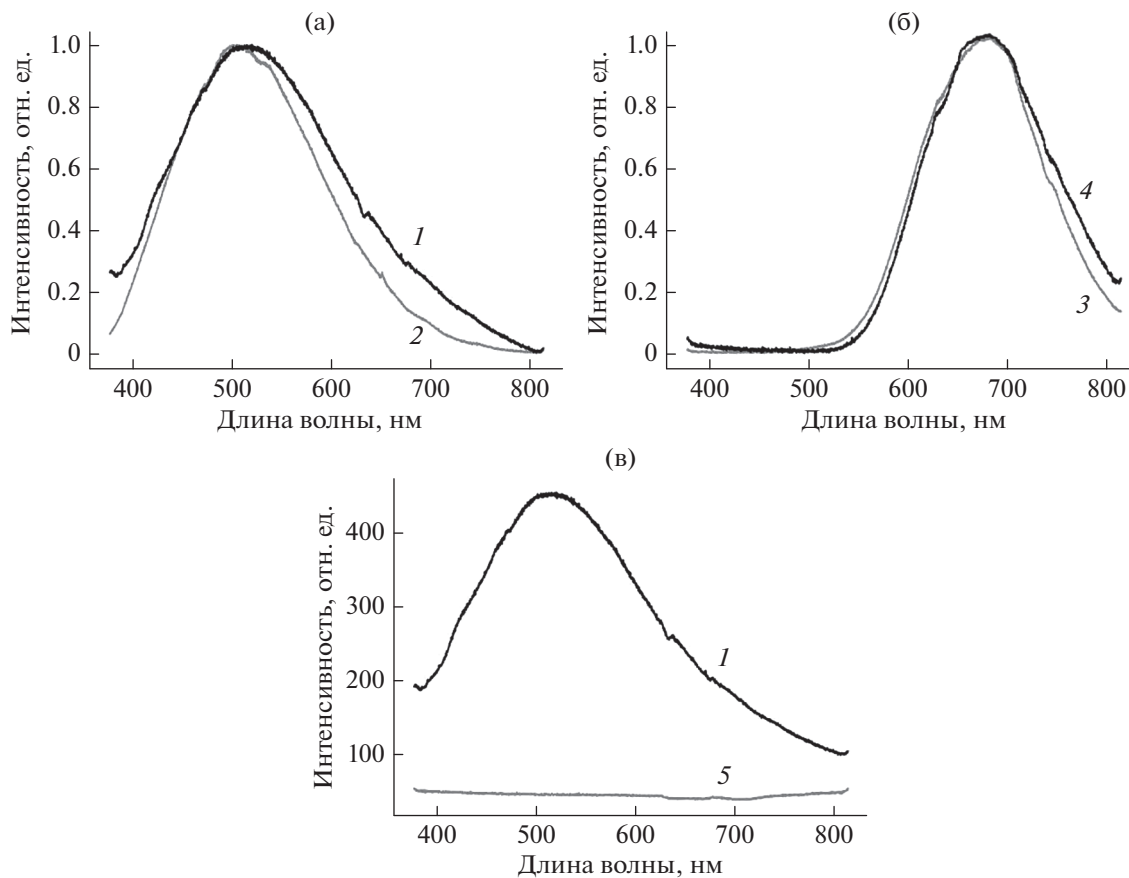


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции: а – углеродных наночастиц, высаженных на кремниевую пластину (1), композита “шунгит–наночастицы углерода” (2); б – кремниевых наночастиц (3), композита “шунгит–наночастицы кремния” (4); в – композита “шунгит–наночастицы углерода” до (1) и после (5) термического воздействия. На рисунках (а) и (б) спектры нормированы на максимум.

стью в видимой области спектра, а пики по ширине и положению максимума сходны с соответствующими пиками в спектрах углеродных и кремниевых наночастиц, высаженных на кремниевые пластины. Фотолюминесцентная активность шунгитовой матрицы не обнаружена. Люминесцентная активность образцов шунгита с импрегнированными в поры наночастицами кремния и углерода сохраняет люминесцентную активность вплоть до 90 сут. Таким образом, формируется устойчивая пассивация поверхности наночастиц в порах шунгитовой матрицы и отсутствуют изменения в распределении ансамбля наночастиц по размерам. Термическое воздействие при температуре 330°C на воздухе в течение 20 мин приводит к тушению люминесцентного сигнала (рис. 4в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографии определены количественные характеристики ближнего порядка порошкового интеркалированного шунгитового углерода, которые подтверждают, что при термической модификации происходит изменение структуры областей ближнего порядка, наблюдается расщепление стопок графеновых слоев. Толщина стопок не превышает 18 Å, что следует из оценки размеров областей когерентного рассеяния по данным рентгеновской дифракции. В процессе модификации часть позиций атомов углерода становится вакантной. Возможно длительное удержание изопропанола и его инкапсуляция с помощью наночастиц кремния и углерода в мезопористом пространстве шунгитовой матрицы. Неизменность состояния поверхности наночастиц кремния и углерода в поровом пространстве, отсутствие их химического взаимодействия с матрицей, отсутствие фотолюминесценции шунгитовой матрицы позволяет использовать данный способ для оценки количества внедренных наночастиц (пропорциональное объему порового пространства шунгита) по интенсивности спектров фотолюминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 234.
2. Голубев Е.А. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 16.
3. Мусина У.Ш., Самонин В.В. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2013. № 19(45). С. 39.
4. Петухова Г.А., Кулькова Т.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 100.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3225>
5. Sheka E.F., Rozhkova N.N. // Int. J. Smart Nano Mater. 2014. V. 5. P. 1.
6. Резников В.А., Полеховский Ю.С. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94.
7. Mosin O.V., Ignatov I. // Int. J. Adv. Sci. Tech. Res. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9.
8. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г. и др. // Журн. радиоэлектроники. 2019. № 4. С. 1684.
9. Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Loginova O.B. et al. // J. Superhard Mater. 2019. № 2. P. 13.
10. Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Kazankapova M.K. et al. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2013. V. 15. P. 241.
11. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. № 1. P. 1.
12. Deng J., Lu Q., Mi N et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 4993.
13. Warren B.E. X-Ray Diffraction. N.Y.: Dover Publications INC., 1969. 563 p.
14. Finbak C., Borgen O. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 5. P. 829.
15. Aleshina L.A., Malinenko V.P., Phouphanov A.D. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 87. P. 350.
16. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 4. P. 531.
17. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 12. С. 37.
18. Pikulev V.B., Loginov D.V., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 4. P. 872.
19. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д. и др. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 16.
20. Loginov D.V., Pikulev V.B., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 337.

Sorption of Carbon and Silicon Nanoparticles on Shungite Carbon

V. B. Pikulev¹, S. V. Loginova¹, D. V. Loginov¹, *

¹Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910 Russia

*e-mail: logindm@mail.ru

The Finback–Warren method was used to determine the quantitative characteristics of the short-range order of thermally modified shungite carbon. The results of spectroscopic studies in the visible region of the spectrum of compositions “shungite carbon—optically active silicon or carbon nanoparticles” are presented. It is shown that shungite samples with nanoparticles encapsulated in pores have photoluminescence activity in the visible region of the spectrum. Stable passivation of the surface of nanoparticles in the shungite matrix pores is observed.

Keywords: surface, shungite carbon, X-ray diffraction methods, short-range order characteristics, nanoparticles, photoluminescence spectroscopy.

УДК 621.384.6

ОСОБЕННОСТИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИКРОФОКУСНОГО ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КРАЕВОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2022 г. М. М. Рычков^а, *, В. В. Каплин^а, В. А. Смолянский^а, **^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: rychkov@tpu.ru

**e-mail: vsmol@tpu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2021 г.

После доработки 30.01.2022 г.

Принята к публикации 30.01.2022 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования скользящего взаимодействия микрофокусного тормозного излучения с боковой поверхностью пластикового корпуса стандарта качества радиографических изображений Duplex IQI. Показано, что “краевой” контраст зависит от ориентации боковой поверхности и может быть более сложным, чем две узкие полосы повышенного и пониженного почернения на рентгенограмме, которые определяются рефракцией излучения. Результаты получены при использовании микрофокусного тормозного излучения, сгенерированного при скользящем падении пучка электронов энергией 18 МэВ бетатрона “Б-18” на поверхность кремниевой мишени толщиной 50 или 8 мкм и длинной стороной размером 4 мм, расположенной вдоль пучка электронов. Проведено сравнение результатов с информацией, полученной при использовании микрофокусного тормозного излучения рентгеновской трубки с размером фокуса 400 мкм.

Ключевые слова: микрофокусное тормозное излучение, краевые абсорбционный и фазовый контрасты, рефракция излучения.

DOI: 10.31857/S1028096022090175

ВВЕДЕНИЕ

С помощью экспериментальной установки на базе бетатрона “Б-18” с энергией электронов 18 МэВ было показано, что при тонкой мишени, установленной в камере бетатрона вдоль пучка ускоренных электронов под скользящим углом, генерируемое тормозное излучение, испущенное вдоль поверхности мишени, имеет узкий фокус шириной равной толщине мишени [1–5]. Использование мишеней размером гораздо меньшим диаметра пучка электронов в циклических ускорителях для уменьшения фокуса излучения было рассмотрено ранее в [6, 7].

При использовании кремниевых мишеней толщиной 50 и 8 мкм и длинной стороной размером 4 мм, расположенной вдоль пучка электронов, было исследовано формирование увеличенных изображений проволочных элементов эталона Duplex IQI [8]. Эталон выполнен в виде пластиковой пластины, внутри которой расположен ряд пар тонких вольфрамовых и платиновых проволок, и предназначен для определения качества рентгенографических снимков при неразрушаю-

щем контроле, относительной чувствительности радиографического метода в различных условиях и измерения размеров фокуса источника рентгеновского излучения. Показано, что микрофокусный источник тормозного излучения на основе бетатрона обеспечивает высококонтрастные радиографические изображения пары проволок эталона наименьшего диаметра (50 мкм).

В работе [5] также было показано, что для микрофокусного тормозного излучения бетатрона, сгенерированного в тонкой кремниевой мишени, ориентированной вдоль пучка электронов, реализуется фазовый контраст изображения края образца, который в случае полихроматического тормозного излучения определяется эффектом преломления излучения на боковой поверхности пластины, как было показано в [9]. Радиографический снимок эталона Duplex IQI при толщине кремниевой мишени 8 мкм показал две узкие полосы пониженного и повышенного почернения вдоль изображения края корпуса объекта, которые увеличивают контраст краевого изображения. В случае кремниевой мишени толщиной

50 мкм эти полосы размыты из-за более широкого фокуса сгенерированного излучения.

В [10] рефракционный контраст был исследован с использованием тормозного излучения, сгенерированного в микромишенях, установленных в синхротроне MIRRORCLE-6X с энергией электронов 6 МэВ. Было показано, что эффект рефракции тормозного излучения на боковых поверхностях пластиковых пластин и стержней, проявляющийся также в виде двух полос на снимках, определяет картину взаимодействия излучения с боковыми поверхностями образцов наряду с эффектом абсорбции излучения.

В первых работах по фазовому контрасту с использованием различных источников излучения было показано, что для получения увеличенных изображений малых объектов с усиленным контрастом за счет фазовых эффектов может также быть использовано синхротронное излучение [11], излучение рентгеновских трубок [12], излучение фемтосекундной лазерной плазмы [13, 14] и переходное излучение [15].

В работе [16] были представлены результаты исследования генерации микрофокусного жесткого тормозного излучения при взаимодействии скользящего пучка электронов бетатрона с энергией 18 МэВ с танталовой мишенью толщиной 13 мкм и длиной 2.5 мм вдоль пучка электронов. В [17] описаны результаты взаимодействия такого излучения с боковыми поверхностями пластиковых пластин толщиной 10 и 4 мм, стальных пластин толщиной 10, 5 и 0.9 мм и свинцовых фольг толщиной 25 мкм. Представленная информация (когда “мягкая” часть спектра тормозного излучения подавлена поглощением в материале мишени из Ta) говорит об отсутствии явного проявления двухполосного рефракционного контраста из-за малости угла рефракции жесткого тормозного излучения на боковой грани пластины. Однако в описанных выше случаях наблюдали высокую резкость изображений краев образца из-за малого размера фокуса сгенерированного излучения. При использовании микрофокусного тормозного излучения, сгенерированного в узкой (8 мкм) кремниевой мишени, излучение “мягкой” части спектра не поглощалось столь существенно в более легком материале мишени и (в основном) формировало изображение края пластикового корпуса эталона Duplex IQI из-за гораздо более высокой эффективности регистрации рентгеновской пленкой “мягкого” излучения, чем фотонов с энергией, сравнимой с энергией электронов, вплоть до 18 МэВ.

В настоящей статье представлены экспериментальные результаты исследования взаимодействия скользящего микрофокусного тормозного излучения с краем поверхности пластикового корпуса эталона Duplex IQI, которые были полу-

чены при проведении исследований [5]. Целью работы было показать, что тормозное излучение нового микрофокусного источника на основе бетатрона способно образовывать высококонтрастные увеличенные изображения микрообъектов и краев образцов с участием абсорбционных и фазовых эффектов. Ранее в литературе были показаны только двухполосные “краевые” изображения, типичные для рефракционного механизма образования изображения полихроматическим излучением. Результаты, представленные в настоящей статье, демонстрируют различные картины “краевого” контраста при различных углах наклона поверхности относительно направления излучения. Результаты получены при использовании тормозного излучения, сгенерированного при скользящем падении пучка электронов с энергией 18 МэВ в бетатроне “Б-18” на поверхность кремниевых мишеней толщиной $t = 50$ и 8 мкм и длиной стороны размером $T = 4$ мм, расположенной вдоль пучка электронов. Показано, что рефракционный контраст зависит от ориентации боковой поверхности образца относительно направления излучения и может иметь более сложную форму, чем две узкие полосы повышенного и пониженного почернения на изображении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные результаты были получены на установке, которая была использована для исследований [1–5]. Ускоренный пучок электронов бетатрона диаметром $D_e \approx 1.4$ мм смещался под действием обмотки сброса на установленную во внутреннем гониометре кремниевую мишень толщиной $t = 50$ или 8 мкм, высотой $H = 10$ мм и длиной стороны размером $T = 4$ мм, размещенной вдоль пучка электронов. Сгенерированное излучение выходило через окно экспериментальной камеры, закрытое лавсановой пленкой толщиной 50 мкм и попадало на объект исследования. Объектом исследования являлся край пластиковой пластины корпуса стандарта качества радиографических изображений Duplex IQI. Образец был расположен на расстоянии $L_1 = 38$ см от мишени. Для регистрации распределения излучения, рассеянного краем, использована рентгеновская пленка AGFA NDT D4, установленная на расстоянии $L_2 = 114$ или 152 см от мишени. Полученные фотографии пучков рассеянного излучения оцифровывали при помощи сканера для последующего анализа.

На рис. 1а показано положение эталона Duplex IQI в пучке излучения, сгенерированного электронами (1) в тонкой мишени (2) (рис. 1б), ориентированной вдоль пучка электронов. Угловое распределение тормозного излучения, сгенерированного электронами с энергией 18 МэВ при

угле наклона к плоскости кремниевой мишени $\theta_0 = 0^\circ$ (рис. 1а), симметрично относительно плоскости мишени. Светлая полоса показывает направление плоскости мишени и определяется частичным поглощением “мягкой” части сгенерированного излучения в самой мишени. В случае кремниевой мишени толщиной $t = 8$ мкм край эталона Duplex IQI располагали на расстоянии 2.25 мм от оси конуса излучения, что соответствует фокусу излучения с горизонтальным размером $S_H = t + T|\theta_H| = 30$ мкм, где $\theta_H = 0.34^\circ$ – угол эмиссии излучения в направлении края пластины. Если пластина 3 ориентирована передней гранью перпендикулярно плоскости мишени (рис. 1б), то угол наклона ее боковой поверхности относительно падающего излучения составляет $\theta = \theta_H = 0.34^\circ$. В экспериментах с излучением, сгенерированным в кремниевой мишени толщиной 50 мкм, край стандарта Duplex IQI был расположен на расстоянии 8 мм от оси конуса излучения, что соответствует фокусу излучения с горизонтальным размером 134 мкм. С помощью гониометра можно было дополнительно ориентировать боковую поверхность пластины относительно направления излучения с шагом около 0.02° , так что излучение могло преломляться под различными углами. К сожалению, одновременно с этим невозможно было точно знать, под каким именно углом ориентирована боковая поверхность относительно пучка излучения. Пластины ориентировали до получения двухполосной картины, типичной для рефракционного контраста.

В случае если угол наклона боковой поверхности относительно падающего излучения θ_{p1} гораздо меньше некоторого критического угла $\theta_{cr} = E_{pl}/E_\gamma$, где E_{pl} – энергия плазмона материала пластины, E_γ – энергия фотонов излучения, то на рентгеновской пленке 5 (рис. 1б) формируются области повышенного и пониженного почернения за счет рефракции излучения. Угловое расстояние $\Delta\theta_1$ между этими областями близко к величине угла θ_{cr} , так как $\Delta\theta_1 \approx \sqrt{\theta_{p1}^2 + \theta_{cr}^2} - \theta_{p1}$. А угловая ширина каждой из этих областей меньше $\Delta\theta_1$ и близка к величине $\Delta\theta_2 = t_p\theta_{p1}/L_1$, где $t_p = 4$ мм – толщина пластины. На рис. 1б показаны компоненты почернения на пленке 5' при угле наклона θ_{p2} , значительно большем θ_{cr} . Часть пучка излучения, шириной $\Delta\theta_2$, преломляется на угол $\Delta\theta_1 \ll \Delta\theta_2$. Поэтому, ширины темной и светлой полос, определяемые рефракцией излучения, будут равны величине $\Delta\theta_1$. В этом случае угловое расстояние между светлой и темной полосами интенсивности уже не определяется углом θ_{cr} , как это было в случае положения 5 (рис. 1б), а определяется величиной $\Delta\theta_2$. Величина $\Delta\theta_1$ быстро уменьшается с увеличением угла наклона краевой поверхности θ_p .

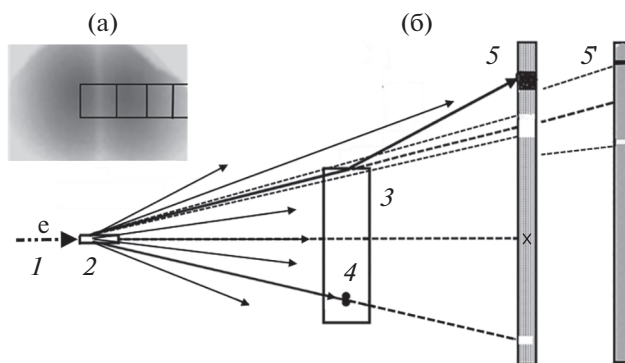


Рис. 1. Изображение интенсивности первичного пучка излучения и положение эталона Duplex IQI в пучке (а). Схема (вид сверху) взаимодействия излучения, сгенерированного электронным пучком (1) бетатрона в узкой кремниевой мишени (2), с боковой поверхностью корпуса (3) и с 13-й парой проволок (4) эталона Duplex IQI; (5) и (5') – примерное распределение полос на рентгеновских пленках при различных углах наклона боковой поверхности образца относительно падающего излучения (б).

Расстояние между полосами интенсивности на снимке и их размытие зависит от энергии фотонов излучения, толщины и материала образца, его ориентации относительно направления излучения и коэффициента увеличения изображения. Ширина полос и их интенсивность будет зависеть от размера пучка излучения и характеристик рентгеновской пленки. В случае полихроматического излучения на параметры двухполосной картины будут дополнительно влиять спектр фотонов излучения и зависимость чувствительности рентгеновской пленки от энергии фотонов.

В [17] дана оценка, что при $\theta_p \ll \theta_{cr}$ основной вклад в формирование двухполосной “краевой” картины дает излучение с энергией фотонов менее 56 кэВ, сгенерированное в кремниевой мишени. Эта весьма приближенная оценка показала, что в случае кремниевой мишени “краевой эффект” определяется “мягкой” частью спектра, который простирается вплоть до энергии фотонов 18 МэВ. Там же было установлено, что для мишени из тантала “краевые” изображения формируются фотонами “жесткой” части спектра излучения из-за поглощения излучения “мягкой” части спектра в мишени из тяжелого материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлен фрагмент фотографии распределения тормозного излучения, сгенерированного в узкой (8 мкм) кремниевой мишени, после взаимодействия с краем эталона Duplex IQI. Снимок, полученный с увеличением около $K = L_2/L_1 = 3$, выполнен с хорошим разрешением 13-й пары платиновых проволок эталона диамет-

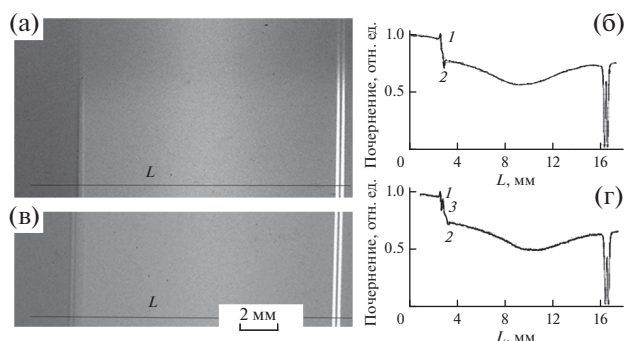


Рис. 2. Радиографические снимки (а, в) края пластикового корпуса эталона Duplex IQI, полученные с трехкратным увеличением при различных углах ориентации боковой поверхности относительно направления излучения, и соответствующие денситограммы (б, г).

ром 50 мкм, благодаря малому горизонтальному размеру (30 мкм) пучка источника излучения. Изображение верхнего края пластины эталона, который перпендикулярен светлой полосе на снимке углового распределения излучения, размыто из-за большого вертикального размера источника излучения, который составляет около 1.4 мм. Сложный контраст на изображении края эталона Duplex IQI в виде темной и светлой узких полос определяется, как было показано в [9], эффектом рефракции полихроматического излучения на резкой границе раздела двух сред с различной диэлектрической проницаемостью.

Наблюдаемая картина согласуется со схемой (рис. 1б) взаимодействия микрофокусного излучения с краем пластины 3 с образованием областей повышенного и пониженного почернения на радиографической пленке 5 за счет эффекта рефракции. Преломленный пучок излучения складывается с излучением, прошедшим рядом с краем пластины, что формирует узкие области повышенного и пониженного почернения по обе стороны изображения края образца на фотографии, которым соответствуют максимум 1 и минимум 2 на денситограмме (рис. 2б). Это обеспечивает повышенный контраст изображения, который определяется разностью почернений по обе стороны края.

При ориентировании образца также наблюдался “краевой” контраст другого вида. На рис. 2в представлен фрагмент фотографии распределения тормозного излучения, которая была получена также с трехкратным увеличением, но при ориентации θ_2 боковой поверхности к пучку излучения, отличной от ориентации θ_1 , использованной ранее (рис. 2а). Видно, что в этом случае изображение края образца резко отличается от предыдущего. Изображение состоит из двух узких полос повышенного почернения и слабой светлой полосы. Контраст и резкость изображения

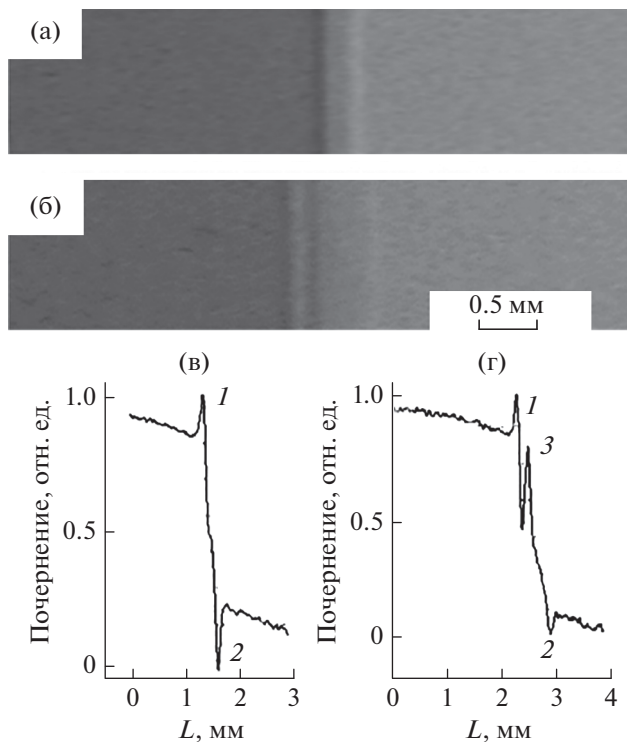


Рис. 3. а, б – Дополнительно увеличенные участки снимков, представленных на рис. 2а, 2в; в, г – Части денситограмм, представленных на рис. 2б, 2г, соответственно.

края образца при такой ориентации гораздо ниже, чем в случае снимка на рис. 2а.

На рис. 2б, 2г приведены денситограммы изображений (а) и (в), измеренные вдоль линий L . Представленные графики показывают, что в случае (б) изображению края образца соответствуют узкие максимум (1) и минимум (2). В случае (г) денситограмма демонстрирует два узких максимума (1 и 3) и слабый минимум (2). Следует отметить, что высота максимумов (г) гораздо ниже, чем в случае (б).

На рис. 3а, 3б приведены для сравнения дополнительно увеличенные участки фотографий, представленных на рис. 2а, 2в, которые более ясно показывают различия изображений края пластины, полученных при двух ориентациях боковой поверхности относительно направления излучения. На рис. 3в, 3г приведены части соответствующих денситограмм.

Расстояние между максимумом и минимумом на рис. 3в составляет 305 мкм. Это соответствует угловому расстоянию между светлой и темной полосами $\theta_r = 4.46 \times 10^{-4}$ рад. Расстояние между максимумами на рис. 3г составляет 222 мкм. Это соответствует углу $\theta_r = 3.25 \times 10^{-4}$ рад. Расстояние между максимумом 1 и минимумом 2 (рис. 3г) со-

ставляет 677 мкм (или $\theta_r = 6 \times 10^{-4}$ рад) и характеризует примерную величину Δa нерезкости (размытия) изображения края образца на рис. 3б, которое гораздо больше, чем на рис. 3а.

Нерезкость краевого изображения определяется так называемой геометрической нерезкостью Δa_1 , а также и дополнительной геометрической нерезкостью Δa_2 . Величина геометрической нерезкости краевого изображения $\Delta a_1 = S_H(K - 1)$ определяется размером S_H фокуса источника излучения и коэффициентом K увеличения изображения. Здесь, размытие изображения определяется наложением изображений края, которые образованы различными участками протяженного источника излучения, с образованием полутени шириной Δa_1 . Величина дополнительной геометрической нерезкости “краевого” изображения $\Delta a_2 = Kt_p\theta_p$. Здесь размытие изображения края образца, то есть изменение интенсивности почернения на изображениях, определяется изменением толщины материала, поглощающего излучение. Величина дополнительной геометрической нерезкости Δa_2 равна увеличенной в K раз ширине проекции $P = t_p\theta_p$ боковой поверхности на плоскость перпендикулярную направлению излучения.

Величина геометрического размытия $\Delta a_1 = 60$ мкм гораздо меньше величины наблюдаемого размытия, которое можно определить приближенно по наклону денситограммы (рис. 3г) как $\Delta a \approx 670$ мкм. Поэтому, дополнительное геометрическое размытие Δa_2 определяет, в основном, величину наблюдаемого размытия Δa “краевого” изображения. Величина наблюдаемого размытия позволяет оценить угол наклона краевой поверхности как $\theta_p = \Delta a_2 / Kt_p = 3.2^\circ$.

Картины “краевого” контраста двух типов наблюдали и при проведении исследований [5] формирования изображений эталона Duplex IQI с использованием тормозного излучения, генерируемого в кремниевой мишени толщиной 50 мкм, ориентированной вдоль направления пучка электронов. Были получены изображения подобные представленным на рис. 2, но менее контрастные из-за большего размера источника излучения. Но в [5] было опубликовано только изображение края эталона, состоящее из двух полос повышенного и пониженного почернения, которые были менее яркими, чем в случае рис. 2а.

На рис. 4а представлен фрагмент фотографии распределения тормозного излучения, генерируемого в кремниевой мишени толщиной 50 мкм, после взаимодействия с краем эталона Duplex IQI. Фотография получена при увеличении $K = 4$. На рис. 4б представлена денситограмма изображения края образца, измеренная по линии L . На рис. 4в показано дополнительно увеличенное

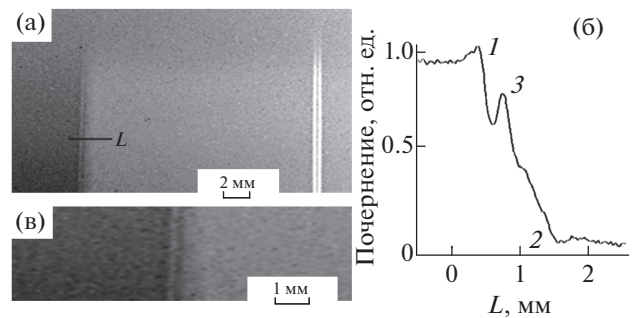


Рис. 4. Радиографический снимок (а) края пластикового корпуса эталона Duplex IQI, полученный с четырехкратным увеличением при использовании тормозного излучения, сгенерированного в кремниевой мишени толщиной 50 мкм; денситограмма (б) снимка (а), измеренная по линии L ; (в) – дополнительно увеличенный участок снимка (а).

изображение края. Видно, что изображение края состоит из двух полос повышенного почернения, как в случае рис. 2в, которым соответствуют максимумы 1 и 3 на денситограмме. На рис. 4б продемонстрированы менее резкие максимумы почернения, чем на рис. 3г. О существовании слабой светлой полосы в изображении свидетельствует неглубокий минимум 2.

Расстояние между максимумом 1 и соседним с ним минимумом на рис. 4б составляет 246 мкм. Это соответствует углу $\theta_r = 2.14 \times 10^{-4}$ рад. Расстояние между максимумами 1 и 3 составляет 394 мкм, что соответствует углу $\theta_r = 3.74 \times 10^{-4}$ рад. Расстояние между максимумом 1 и минимумом 2 составляет 1330 мкм (или $\theta_r = 8.73 \times 10^{-4}$ рад) и характеризует величину размытия изображения края на рис. 4а, которое гораздо больше, чем на рис. 2в. В этом случае величина эффективного горизонтального размера источника излучения составляет $S_H = 134$ мкм, геометрическая нерезкость “краевого” изображения $\Delta a_1 = 402$ мкм, а вклад дополнительной геометрической нерезкости можно приближенно оценить, как $\Delta a_2 = 1330$ мкм – $\Delta a_1 = 928$ мкм. Учитывая это, оценка угла наклона краевой поверхности дает приближенное значение $\theta_p = \Delta a_2 / Kt_p = 3.33^\circ$.

На рис. 1б представлены схемы, иллюстрирующие взаимодействие микрофокусного излучения с краем пластины и позволяющие объяснить максимум 1 и минимум 2 на рис. 2г, 3г и 4б, за счет эффекта рефракции. Но образование максимумов 3 на этих денситограммах не находит объяснения в рамках представленных схем. Вероятно, необходимо усложнить модель взаимодействия микрофокусного излучения с краем пластины и включить в рассмотрение дополнительные процессы, например, дифракцию излучения от края наклоненной пластины.

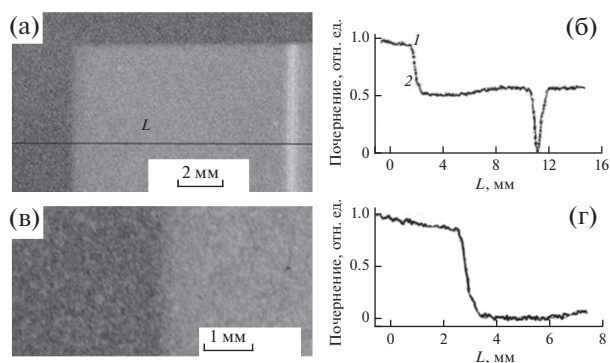


Рис. 5. Радиографический снимок (а) края пластикового корпуса эталона Duplex IQI, полученный с увеличением $\times 2.3$ при использовании тормозного излучения рентгеновской трубки (энергия излучения 450 кэВ, размер фокуса 400 мкм); денситограмма (б) снимка (а), измеренная по линии L ; в — дополнительно увеличенный участок снимка (а); г — увеличенная часть денситограммы, представленной на (б).

Для сравнения с вышеприведенными результатами, полученными на бетатроне с энергией электронов 18 МэВ, эксперимент был проведен с использованием в качестве источника излучения рентгеновской трубки MXR-451HP/11 [18] с энергией электронов 450 кэВ и размером фокуса 400 мкм. На рис. 5а, 5в представлены фрагмент фотографии распределения излучения рентгеновской трубки после взаимодействия с краем эталона Duplex IQI и ее увеличенный участок. На рис. 5б, 5г представлены соответствующие денситограммы.

Снимок 5а получен при увеличении $K = 2.3$. На рис. 5 видно, что изображение пар платиновых проволок диаметром 50 мкм размыто, так как размер пучка в четыре раза больше расстояния между осями проволок 100 мкм. Изображению пары проволок соответствует минимум на денситограмме (б), в отличие от двойных минимумов на денситограммах, представленных на рис. 2. Изображение края образца также размыто из-за достаточно большого размера фокуса трубки. Денситограмма (г) изображения края пластины демонстрирует изменение почернения без явных особенностей в виде пиков или минимумов. Ширина размытия Δa изображения края составляет около 850 мкм (или 6.2×10^{-4} рад), что определяется в значительной мере геометрической нерезкостью $\Delta a_1 = 520$ мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведено экспериментальное распределение микрофокусного тормозного излучения, сгенерированного в узкой кремниевой мишени бетатрона электронами с энергией 18 МэВ и рассеянного боковой поверхностью пластиковой пласти-

ны эталона Duplex IQI. Наблюдаемая картина, состоящая из двух узких полос повышенного и пониженного почернения вдоль изображения края пластины, может быть объяснена в рамках простой модели рефракции излучения на боковой поверхности. При этом эффект рефракции излучения увеличивает контраст изображения пластины, то есть разницу между почернениями по обе стороны от края пластины. В этом случае резкость изображения края пластины высокая из-за малого размера источника излучения и малого угла наклона боковой поверхности относительно излучения.

Представленные результаты показывают, что “краевой” контраст может иметь более сложную форму, чем две узкие полосы повышенного и пониженного почернения на изображении края пластины. При большем угле наклона боковой поверхности относительно направления излучения на изображениях видны две темные полосы и слабая светлая полоса, а резкость изображения края пластины ниже, чем в первом случае. Это происходит из-за большего угла наклона боковой поверхности образца относительно излучения, так как ширина размытия изображения края определяется шириной увеличенной проекции боковой поверхности на плоскость перпендикулярную направлению излучения, падающего на эту поверхность. Формирование двух полос повышенного почернения на изображении края образца не находит объяснения в рамках простой модели рефракции излучения на боковой поверхности. Для выяснения механизма формирования подобного контраста необходимы детальные исследования ориентационной зависимости “краевого” изображения и его теоретический анализ. Отметим, что ориентационная зависимость рефракционного контраста исследована в [19], но “краевые картины”, полученные при значительных углах наклона боковой поверхности относительно направления излучения, отличаются по виду от представленных в настоящей работе.

Сложная многополосная “краевая картина” была обнаружена только для монохроматического рентгеновского излучения микрофокусного источника (например, [15]) из-за дифракции излучения. В случае полихроматического тормозного излучения, как в настоящей работе, такой эффект не очевиден. Хотя, как было отмечено в [20], для достаточно малого размера источника, то есть при высокой пространственной когерентности излучения, условие продольной когерентности (монохроматичности) выполняется автоматически для всех видов синхротронных источников, излучение которых полихроматическое.

Представленные результаты показали высокое качество излучения микрофокусного источника на основе бетатрона с узкой мишенью внутри. Та-

кой микрофокусный источник может также быть использован в качестве лабораторного источника для исследований, например, в материаловедении или волновых эффектов в рентгеновской и гамма оптике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Sukharnikov K., Vaskovsky I.K. // J. Exp. Theor. Phys. Lett. 2016. V. 103. № 11. P. 723.
2. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Kuznetsov S.I., Sukharnikov K., Vaskovskii I.K. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 660.
3. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Malikov E.L. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Engin. 2017. V. 289. P. 012044.
4. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Malikov E.L., Smolyanskii V.A., Stepanov Yu.B., Lutsenko A.S., Gentsel'man V., Vaskovskii I.K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 881. P. 012007.
5. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Malikov E.L., Smolyanskii V.A., Gentsel'man V., Vaskovskii I.K. // J. Nondestructive Evaluation. 2018. V. 37. № 1. P. 13.
6. Патент. 2072643 (Россия). Способ получения фокусного пятна тормозного излучения малых размеров в циклическом ускорителе заряженных частиц / Пушкин В.С. Чахлов В.Л. // 1997. <http://www.findpatent.ru/patent/207/2072643.html>
7. Yamada H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. Iss. 2. № 2A. P. 182.
8. Website of the IE-NTD Ltd: <http://ie-ndt.co.uk/en4625astme2002duplexiqi.html>
9. Wilkins S.V., Gureyev T.E., Gao D., Pogany A., Stevenson A.W. // Nature. 1996. V. 384. P. 335.
10. Hirai T., Yamada H., Sasaki M., Hasegawa D., Morita M., Oda Y., Takaku J., Hanashima T., Nitta N., Takahashi M., Murata K. // J. Synchrotron Rad. 2006. 13. P. 397.
11. Snigirev A., Snigireva I., Kohn V., Kuznetsov S., Schelokov I. // Rev. Scient. Instrum. 1995. V. 66. P. 5486.
12. Gureyev T.F., Paganin D.M., Mayers G.R., Nesterets Y.I., Wilkins S.W. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89(3). P. 034102.
13. Laperle C.M., Wintermeyer Ph., Wands J.R., Shi D., Anastasio M.A., Li X., Arh B., Diebold G.J., Rose-Petruck C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 173901.
14. Gasilov S.V., Fayanov A.Ya., Pikuz T.A., Skobelev I., Kalgary F., Votstse K., Nicoloy M., Sansone D., Valentiny D., De Sil'estry S., Statzira S. // JETP Lett. 2008. V. 87. № 5–6. P. 286.
15. El-Ghazaly M., Backe H., Lauth W., Kube G., Kunz P., Sharafutdinov A., Weber T. // Eur. Phys. J. A. 2006. V. 28. P. 197. <https://doi.org/10.1140/epja/i2006-09-021-6>
16. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Kuznetsov S.I., Smolyanskii V.A., Vaskovskii I.K. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 4. P. 609.
17. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Kuznetsov S.I., Smolyanskii V.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 2. P. 221. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020129>
18. https://www.comet-xray.cn/CometXRay/media/Content/pdf_mxr-451hp_11_de_v1.pdf
19. van Heekeren J., Kostenko A., Hanashima T., Yamada H., Stallinga S., Offerman E., Vliet L. // Med. Phys. 2011. V. 38. № 9. P. 5136–45. <https://doi.org/10.1118/1.3622606>
20. Hwu Y., Tsai Wen-Li, Groso A., Margaritondo G., Ho Je Jung // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 13. P. R105. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/13/201>

Features of Grazing Interaction of Microfocal Bremsstrahlung with the Surface Edge

M. M. Rychkov¹*, V. V. Kaplin¹, V. A. Smolyanskiy¹**

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: rychkov@tpu.ru

**e-mail: vsmol@tpu.ru

Experimental results of studying the grazing interaction of microfocal bremsstrahlung with the edge surface of the plastic framework of the radiographic image quality standard Duplex IQI are presented. The results show that edge contrast depends on the orientation of the edge surface and can be more complex than the two narrow bands of increased and decreased blackening on the X-ray radiographic pattern, which are determined by radiation refraction. The results were obtained using microfocal bremsstrahlung generated by grazing interaction of an internal electron beam of a B-18 betatron with an energy of 18 MeV with the surface of Si target 50 or 8 μm thick and 4 mm long along the electron beam. The results are compared with the results on edge contrast obtained using microfocal bremsstrahlung of a 450 keV X-ray tube with a focus size of 400 μm.

Keywords: microfocal bremsstrahlung, grazing interaction of radiation with a surface, edge absorption and phase contrasts.

УДК 538.931:538.971

ДИФФУЗИЯ МЫШЬЯКА В ОКСИДЕ GaAs, ОБЛУЧЕННОМ ИОНАМИ Ag⁺© 2022 г. А. П. Солоницына^{а, *}, Е. А. Макаревская^а, Д. А. Новиков^а, В. М. Микушкин^а^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 19.12.2021 г.

После доработки 22.01.2022 г.

Принята к публикации 22.01.2022 г.

Рассмотрен ряд механизмов диффузии атомов мышьяка, включая радиационно-стимулированный вакансионный, междоузельный и смешанный (Франка–Турнбула), для объяснения обнаруженного ранее ионно-стимулированного преобразования при комнатной температуре слоя естественного оксида GaAs в слой Ga₂O₃. Оценка коэффициентов и длин диффузии позволила сделать вывод о доминировании междоузельного механизма диффузии при флуенсе $Q < 10^{15}$ см⁻². Установлено, что при комнатной температуре коэффициент ($D_{As} \sim 1.3 \times 10^{-16}$ см²/с) и длина ($L > 9$ нм) диффузии при реализации междоузельного механизма достаточны для удаления элементарного мышьяка, образующегося под действием ионов аргона, из слоя естественного оксида толщиной 2.0–2.5 нм в течение 10 мин. Однако вклад вакансионного механизма растет при увеличении дозы облучения вследствие увеличения концентрации вакансий. При этом механизм диффузии становится смешанным. При флуенсе $Q > 10^{15}$ см⁻² вакансионный механизм обеспечивает коэффициент ($D_{As} \sim 0.7 \times 10^{-17}$ см²/с) и длину ($L > 2.5$ нм) диффузии, также достаточные для удаления элементарного мышьяка из оксидного слоя за 10–20 мин. Показано, что диффузия мышьяка может быть значительной в процессах химического преобразования оксидов GaAs даже при комнатной температуре.

Ключевые слова: GaAs, мышьяк, Ga₂O₃, естественный оксид, ионное облучение, атомно-чистые поверхности, радиационно-стимулированная диффузия, точечные дефекты, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096022090199

ВВЕДЕНИЕ

Оксид галлия (Ga₂O₃) — один из наиболее интенсивно исследуемых в последнее десятилетие широкозонных полупроводников [1]. Вместе с тем, широкая запрещенная зона (4.85 эВ) позволяет применять этот оксид в качестве диэлектрика при относительно низких (близких к комнатной) температурах. Практическое значение оксида галлия определяется также тем, что он входит в состав собственного (естественного) оксида, создаваемого или возникающего естественным образом на поверхности GaAs — одного из наиболее важных полупроводников быстродействующей электроники [2]. Поэтому исследования таких физических процессов, как диффузия атомов в Ga₂O₃ и собственном оксиде GaAs активно продолжали на протяжении последних десятилетий. Естественный, термический и химический оксиды GaAs изучали многими методами, включая поверхностно-чувствительный метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), который является одним из наиболее эффективных в исследовании элементарного и химического

составов тонких пленок [3–9]. Было установлено, что оксидные слои, сформированные на GaAs при относительно низких температурах ($T < 350^\circ\text{C}$), содержат смесь оксидов галлия и мышьяка (Ga₂O₃, As₂O₃ и As₂O₅) [2, 4, 7], а их типичная толщина не превышает 2.5–3.0 нм [8, 9]. Многофазность и относительно узкая ширина запрещенной зоны оксидов мышьяка делает собственный оксид GaAs слабым диэлектриком с большими токами утечки [1]. Поэтому он не может играть роль технологически совместимого диэлектрика в приборных структурах, как оксид кремния (SiO₂) в кремниевой электронике, а проблема улучшения диэлектрических свойств собственного оксида GaAs остается актуальной.

Привлекательным подходом представляется преобразование оксида GaAs в слой Ga₂O₃. Так, в работе [10] методом РФЭС наблюдали полукратное обогащение фазой Ga₂O₃ естественного оксида, возникающего на поверхности GaAs, подвергнутой бомбардировке низкоэнергетическими ионами Ag⁺. Наблюдаемый процесс был объяснен диффузией атомов мышьяка, развива-

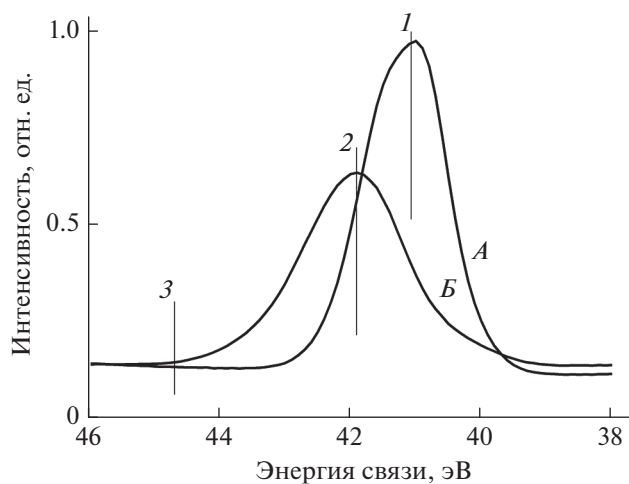


Рис. 1. As 3d РФЭС-спектры атомно-чистой поверхности GaAs (А), приготовленной ионным травлением, и поверхности со слоем GaAs-окс (Б), облученным ионами Ar^+ с энергией $E_i = 2500$ эВ и флуенсом $Q = 10^{14}$ см $^{-2}$. Цифрами отмечены энергии связи 3d электронов: 1 – в GaAs (41.1 эВ); 2 – в элементарном мышьяке As^0 (41.9 эВ); 3 – в оксиде мышьяка As_2O_3 (44.7 эВ). Энергия облучающих фотонов $h\nu = 150$ эВ.

ющейся по радиационным вакансиям в GaAs при комнатной температуре [11]. В работе [12] было обнаружено практически полное преобразование естественного оксида GaAs в Ga_2O_3 под действием малых доз низкоэнергетических ионов Ar^+ . Предложенная в работе [12] качественная модель процесса модификации оксида включала разрыв химических связей ионами Ar^+ и диффузию атомов As из оксидного слоя по радиационным вакансиям при комнатной температуре. В настоящей работе выполнен более детальный количественный анализ экспериментальных результатов работы [12] в части диффузии атомов мышьяка в оксиде и выявлена определяющая роль междуузельной диффузии As при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для независимого изложения настоящего исследования приведем краткое описание эксперимента и основного результата работы [12] по определению элементного и химического составов естественного оксида GaAs, облученного ионами Ar^+ с энергией $E_i = 2500$ эВ и флуенсом $Q = 10^{14}$ см $^{-2}$. Исследование проводили в сверхвысоком вакууме с использованием синхротронного излучения источника BESSY-II (Российско-Германская станция) с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS Phoibos 150 (SPECS GmbH) с высоким энергетическим разрешением ($\Delta E < 300$ мэВ) [13]. В качестве объекта исследования использовали легированную пластину GaAs

(100) *n*-типа ($n \sim 10^{18}$ см $^{-3}$), выращенную методом вертикальной направленной кристаллизации. За полгода до эксперимента пластина была подвергнута травлению ионами Ar^+ с энергией $E_i = 2500$ эВ и флуенсом $Q \sim 5 \times 10^{15}$ см $^{-2}$ в электронном спектрометре LHS-11 (Leybold AG) для удаления слоя оксида и получения воспроизводимой (реперной) атомно-чистой поверхности. Затем поверхность была окислена в сухой атмосфере.

На рис. 1 приведены As 3d РФЭС-спектры мышьяка для атомно-чистой поверхности GaAs, приготовленной ионным травлением, и поверхности со слоем естественного оксида (GaAs-оксид), облученного ионами Ar^+ . Измерение спектров оксидной пленки начинали в течение 10–20 мин после ионного облучения и продолжали не более 1 ч. Спектры получены при энергии облучающих фотонов $h\nu = 150$ эВ, обеспечивающей зондирование слоя толщиной ~ 1 нм. Энергия связи As 3d электронов в GaAs ($E_B = 41.1$ эВ) совпадает с литературными данными [14]. Поэтому полученные в одном эксперименте спектры можно считать надежными, несмотря на то, что в спектре слабо облученного естественного оксида отсутствует линия оксида мышьяка ($E_B = 44.7$ эВ). Весь мышьяк оксидного слоя оказывается в виде элементарного мышьяка As^0 ($E_B = 41.9$ эВ), химически не связанного с кислородом или галлием. Преобразование химического состояния мышьяка происходит под действием ионов аргона. Анализ относительных интенсивностей линий галлия Ga 3d и мышьяка As 3d с нормированием их на соответствующие сечения фотоионизации позволил определить элементный и химический составы приповерхностных слоев GaAs и его облученного естественного оксида (GaAs-окс) толщиной ~ 2.5 нм (энергия использованных для анализа фотонов составила $h\nu = 650$ эВ) [12].

В табл. 1 приведены относительные концентрации галлия, мышьяка и их оксидов в GaAs и в его слабо облученном естественном оксиде GaAs-окс, а также отношение концентраций галлия и мышьяка. Из табл. 1 видно, что атомно-чистая поверхность GaAs, приготовленная ионным травлением, лишь незначительно обеднена мышьяком: 45 ат. % вместо стехиометрических 50 ат. %. Относительное содержание мышьяка резко уменьшается в облученном оксиде до величины 12 ат. %, что может быть объяснено диффузией мышьяка из оксидного слоя. При этом весь оставшийся мышьяк As^0 оказывается химически несвязанным с атомами галлия или кислорода. Таким образом, было установлено, что облучение естественного оксида GaAs малой дозой ($Q \sim 10^{14}$ см $^{-2}$) ионов Ar^+ практически полностью (на 90 ат. %) преобразует его в Ga_2O_3 , в котором в междуузлиях находится около 10 ат. % элементарного мышьяка. Предложенная в работе [12] качественная модель про-

Таблица 1. Относительные концентрации Ga, As, As⁰, O, Ga₂O₃ и As₂O₃ и отношение концентраций Ga/As в GaAs и его естественном оксиде, облученном ионами Ag⁺ с энергией E_i = 2500 эВ и флуенсом Q = 10¹⁴ см⁻² (GaAs-ox). Толщина зондируемого слоя ~1 нм

Образцы	Содержание, ат. %						Ga/As
	Ga	As	As ⁰	O	Ga ₂ O ₃	As ₂ O ₃	
GaAs	55	45	0	0	0	0	1.2
GaAs-ox	35	0	12	53	88	~0	2.9

цесса модификации оксида включала разрыв химических связей ионами Ag⁺ и диффузию атомов As⁰ из оксидного слоя по радиационным вакансиям.

РУЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, исчезновение мышьяка из слоя слабо облученного естественного оксида происходит в диффузионном процессе. Основным механизмом диффузии атомов в твердом теле при относительно низких температурах ($T < 900^\circ\text{C}$), как известно [15, 16], является вакансионный механизм. Поэтому анализ диффузионных процессов в слое естественного оксида GaAs, состоящего после облучения ионами Ag⁺ преимущественно из оксида галлия Ga₂O₃, начнем с этого механизма. Коэффициент диффузии D с учетом радиационных вакансий в этом случае имеет вид [16]:

$$D = D_0 \exp(E_m/kT)(C_{\text{eq}} + C_{\text{rad}}), \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент, не зависящий от температуры, характеризующий материал и вычисляемый из первых принципов [16]; E_m – энергия активации миграции атома по вакансиям, $C_{\text{eq}} \sim \exp(-E_f/kT)$ – равновесная концентрация вакансий; E_f – энергия формирования вакансии; k – постоянная Больцмана; T – температура; C_{rad} – концентрация радиационных вакансий, отнесенная к атомной плотности материала.

Особенностью вакансионного механизма в оксиде, по нашему мнению, является невозможность миграции атомов As по вакансиям As и Ga, которые для атомов мышьяка, очевидно, являются ловушками: попадая в эти вакансии, мышьяк с высокой вероятностью химически связывается с кислородом и прекращает миграцию. Вакансионная миграция As в оксиде, предположительно, возможна только по кислородным вакансиям, составляющим ~60% всех вакансий. Общую концентрацию вакансий оценивали с помощью программы TRIM [17]. На рис. 2 показано расчетное распределение по глубине (профиль) плотности вакансий или пар точечных дефектов “вакансия – междоузельный атом”, образованных облучением пластины GaAs со слоем Ga₂O₃ толщиной 2 нм ионами Ag⁺ с энергией E_i = 2500 эВ и дозой Q =

= 10¹⁴ см⁻². Максимум распределения находится в пределах оксидного слоя. Однако полная ширина профиля (~6 нм) превышает толщину этого слоя и захватывает объемные слои GaAs. Из чего можно сделать вывод, что диффузия атомов по вакансиям возможна как к поверхности, так и вглубь объема образца.

При интересующей нас дозе облучения $Q = 10^{14}$ см⁻² усредненная плотность вакансий в оксидном слое составляет $C_{\text{rad}} = 1.1 \times 10^{22}$ см⁻³, что на порядок превышает равновесную концентрацию вакансий C_{eq} , которой, в таком случае, можно пренебречь. Значений энергии активации миграции As по вакансиям в Ga₂O₃ в литературе не обнаружено. Значение энергии активации атома в Ga₂O₃ должно быть не меньше, чем в GaAs, поскольку химическая (ковалентная) связь атомов в оксиде более полярная и должна быть сильнее. Поэтому для оценки максимально возможного значения энергии активации миграции As было использовано усредненное значение энергии активации $E_m \sim 0.9$ эВ по вакансиям в GaAs [18, 19]. С использованием этого значения были получены дозовые зависимости коэффициента и длины

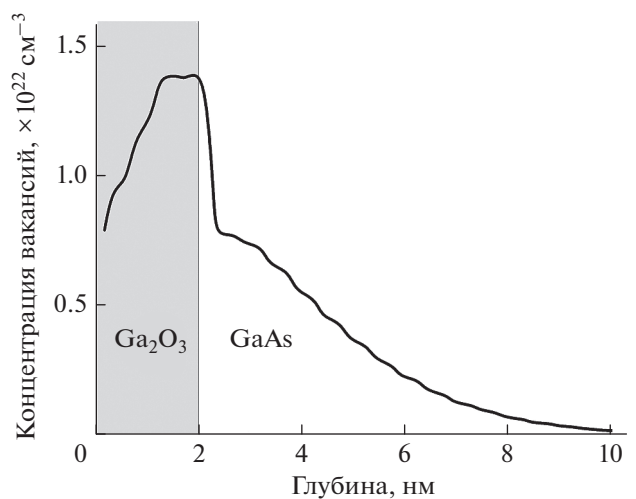


Рис. 2. Распределение вакансий, образованных ионами аргона с энергией E_i = 2500 эВ и флуенсом Q = 3 × 10¹⁴ см⁻² в GaAs, покрытым слоем Ga₂O₃ толщиной 2 нм.

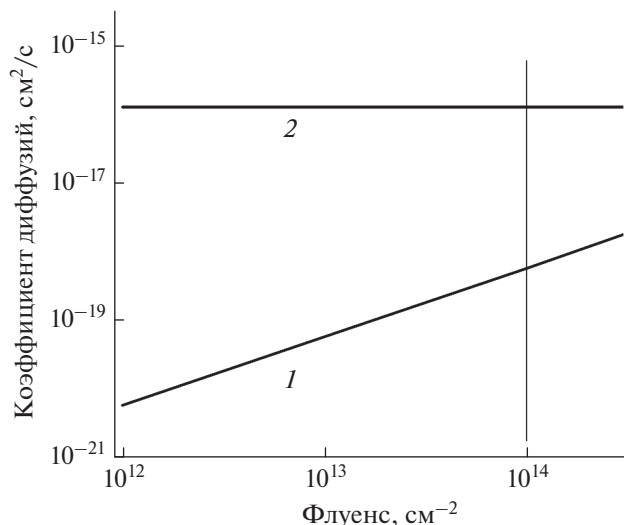


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии As в Ga_2O_3 от дозы ионного облучения по вакансионному (1) и междуузельному (2) механизмам.

диффузии As за 10 и 60 мин при реализации вакансионного механизма (рис. 3 и 4, кривые 1). Видно, что при флуенсе $Q = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ коэффициент диффузии $D_{\text{As}} \sim 0.7 \times 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, а диффузионная длина за 10 мин не превышает $L \sim 0.6 \text{ нм}$. Таким образом, расчеты показали, что по вакансионному механизму мышьяк может покинуть оксидный слой (2.0–2.5 нм) не за десятки мин, а за часы, что противоречит результатам эксперимента.

Поскольку только вакансионным механизмом не удастся объяснить исчезновение мышьяка из слоя естественного оксида, рассмотрим возможный альтернативный междуузельный механизм диффузии As в Ga_2O_3 . В общем случае этот механизм является энергетически более выгодным из-за меньшей энергии активации. Однако в GaAs такая междуузельная диффузия не может играть существенной роли при невысоких температурах из-за кристаллической структуры GaAs с плотной упаковкой атомов в условиях, когда размеры атомов сравнимы с межатомными расстояниями [16]. Однако в Ga_2O_3 существуют направления, в которых возможна междуузельная диффузия не только кислорода, но и мышьяка [16]. В условиях высокой концентрации радиационных вакансий более вероятным представляется не чистый междуузельный механизм диффузии, а механизм Франка–Турнбулла [20], являющийся комбинацией междуузельного и вакансионного механизмов. В таком случае коэффициент диффузии может быть вычислен по формуле:

$$D = D_0 \exp(E_m/kT) + D_0 \exp(E_m/kT) C_{\text{rad}}, \quad (2)$$

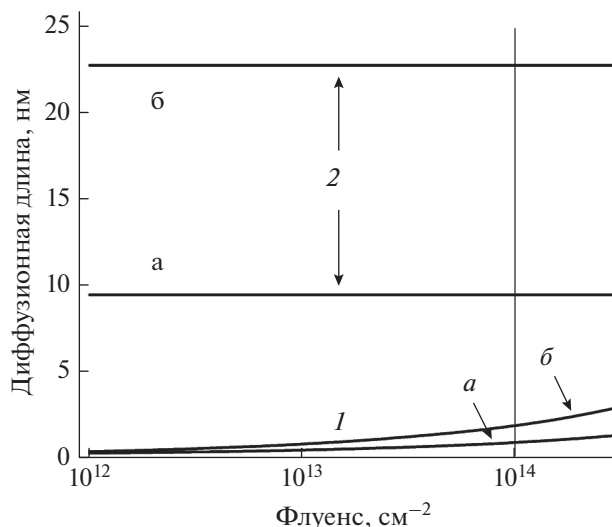


Рис. 4. Зависимость диффузионной длины As в Ga_2O_3 от дозы ионного облучения по вакансионному (1) и междуузельному (2) механизмам за 10 мин (а) и 1 ч (б).

где E_{m1} — энергия активации миграции атома по междуузлиям, необходимая для преодоления междуузельного потенциального барьера. Эта энергия меньше энергии E_m , соответствующей прохождению барьера из узла решетки в соседнюю вакансию. На рис. 5 приведены схемы, иллюстрирующие положение диффундирующего атома и междуузельного потенциального барьера (рис. 5а), а также диффузии атома по механизму Франка–Турнбулла (рис. 5б). Коэффициент диффузии As^0 по междуузлиям в Ga_2O_3 или соответствующую энергию активации E_{m1} найти в литературе не удалось. Поэтому было использовано значение энергии $E_{m1} \sim 0.83 \text{ эВ}$ [21] для междуузельной диффузии атома кислорода в аморфном Ga_2O_3 в предположении, что междуузельные потенциальные барьеры для кислорода и мышьяка примерно одинаковы. Выбранное значение подтверждается данными работы [22], в которой, в частности, была определена энергия активации ($E_{m1} \sim 0.8 \text{ эВ}$) диффузии атома кислорода в Ga_2O_3 , радиационно-поврежденном плотным потоком γ -квантов. При повышении дозы облучения и увеличении концентрации дефектов авторы работы [22] обнаружили понижение энергии активации ($E_{m1} \sim 0.77 \text{ эВ}$). Согласно формуле (2), оценка коэффициента междуузельной диффузии As^0 в Ga_2O_3 при комнатной температуре и энергии активации $E_{m1} \sim 0.83 \text{ эВ}$ составляет $D_{\text{As}} \sim 1.3 \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$, а диффузионная длина за 10 мин достигает $L = 9 \text{ нм}$, то есть превышает толщину оксидного слоя. Коэффициент и длина диффузии атомов мышьяка за 10 и 60 мин при реализации междуузельного механизма показаны на рис. 3 и 4 (кривые 2) соответственно. Близкие параметры характеризуют и диффузию мышьяка в оксиде

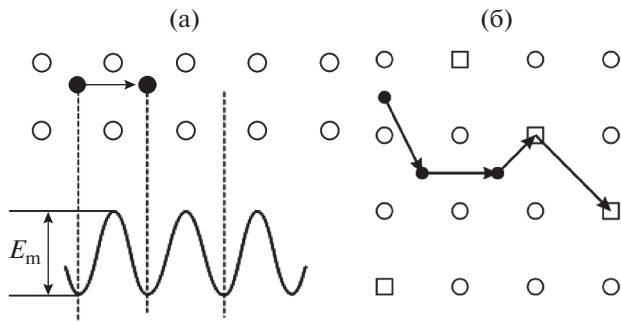


Рис. 5. а – Схематическое изображение междоузельного потенциального барьера кристалла, преодолеваемого атомом при миграции из одного междоузельного положения в другое. Высота барьера E_m соответствует энергии активации миграции атомов. б – Схематическое изображение диффузии атома примеси согласно механизму Франка–Турнбула.

As_2O_3 , составляющем значительную часть исходного естественного оксида до облучения. Однако, как было обнаружено в работе [12], под действием облучения ионами аргона эта химическая фаза почти полностью распадается на атомы мышьяка и кислорода. Следует отметить, что атомы кислорода диффундируют с не менее высокой скоростью. Поскольку полученная диффузионная длина превышает известную толщину слоя оксидной пленки (2.0–2.5 нм), рассмотренная диффузионная модель объясняет быстрое исчезновение мышьяка из облученного оксидного слоя. При увеличении дозы облучения пропорционально увеличивается концентрация вакансий и растет вклад вакансионного механизма. При флуэнсе $Q = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и выше вакансионный механизм обеспечивает диффузионную длину $L \sim 2.5 \text{ нм}$ и более, которой также оказывается достаточно для удаления элементарного мышьяка из оксидного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный анализ диффузионных процессов позволил объяснить исчезновение элементарного мышьяка из слоя естественного оксида GaAs, облученного ионами Ag^+ , и превращение этого слоя в слой широкозонного полупроводника Ga_2O_3 . Было показано, что удаление элементарного мышьяка из слоя естественного оксида происходит преимущественно по механизму междоузельной диффузии, высокая скорость которой по сравнению с вакансионной диффузией особенно заметна при комнатной температуре и относительно небольших дозах облучения ($Q < 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Высокая эффективность междоузельной диффузии может влиять и на динамику окисления поверхности GaAs, поскольку этот про-

цесс, как известно, сопровождается образованием элементарного мышьяка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (№ 17-19-01200-П).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pearton S.J., Yang J., Cary P.H., Ren F., Kim J., Tadjer M.J., Mastro M.A.* // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. P. 011301. <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
2. *Baca A.G., Ashby C.I.H.* *Fabrication of GaAs devices.* London, United Kingdom: IET., 2005. <https://doi.org/10.49/PBEP006E>
3. *Schwartz G.P., Gualtieri G.J., Kammlott G.W., Schwartz B.* // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V. 126. P. 1737. <https://doi.org/10.1149/1.2128789>
4. *Contour J.P., Massies J., Saletes A.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24 P. L563. <https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L167>
5. *Ishikawa T., Ikoma H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. V. 31. P. 3981.
6. *Hollinger G., Skheyta-Kabbani R., Gendry M.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 11159. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.11159>
7. *Surdu-Bob C.C., Saied S.O., Sullivan J.L.* // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 183. P. 126. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00583-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00583-9)
8. *Vilar M.R., Beghdadi J.E., Debontridder F., Artzi R., Naaman R., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M.* // *Surf. Interface Anal.* 2005. V. 37. P. 673. <https://doi.org/10.1002/SIA.2062>
9. *Feng L., Zhang L., Liu H., Gao X., Miao Zh., Wang L., Niu S., Cheng C.* // *Proc. SPIE.* 2013. V. 8912. P. 89120N. <https://doi.org/10.1117/12.2033679>
10. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Makarevskaya E.A. et al.* // *Semiconductors.* 2018. V. 52. P. 2057. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.004>
11. *Mikoushkin V.M., Solonitsyna A.P., Makarevskaya E.A., Novikov D.A.* // *Semiconductors.* 2019. V. 53. P. 1918. <https://doi.org/10.1134/S1063782619140124>
12. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Makarevskaya E.A., Solonitsyna A.P., Marchenko D.E.* // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 344. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.004>
13. *Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V., Iossifov I.E., Follath R., Gorovikov S.A., Püttner R., Schmidt J.S., Molodtsov S.L., Adamchuk V.K., Gudat W., Kaindl G.* // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2003. V. 505. P. 718. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4916-1>
14. *Briggs D., Seah M.P.* *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* N.Y.: John Wiley & Sons, 1983.

15. Mehrer H. // Diffusion in solids. Springer Science & Business Media, 2007. P. 654.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0>
16. Shaw D. // Atomic diffusion in semiconductors. London and N.Y.: Plenum Press, 1973. P. 607.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8636-4>
17. Ziegler J.F., Manoyan J.M. // Nucl. Instrum. Methods. 1988. V. 35. P. 215.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90273-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90273-X)
18. Rim A., Beserman R. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 897.
<https://doi.org/10.1063/1.354884>
19. Wager J.F. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 3022.
<https://doi.org/10.1063/1.348589>
20. Stark J.P. Solid State Diffusion. Malabar, FL: Krieger Publishing, 1983.
21. Heiden A., Bornhofft M., Mayer J., Martin M. // PCCP. 2019. V. 21. P. 4268.
<https://doi.org/10.1039/c8cp06439c>
22. Bobyl A.V., Konnikov S.G., Ustinov V.M. et al. // Semiconductors. 2012. V. 52. P. 814.
<https://doi.org/10.1134/S1063782612060085>

Arsenic Diffusion in the GaAs Oxide Irradiated by Ar⁺ Ions

A. P. Solonitsyna^{1, *}, E. A. Makarevskaya¹, D. A. Novikov¹, V. M. Mikoushkin¹

¹*Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru*

A number of arsenic diffusion mechanisms, including radiation-enhanced, interstitial, and mixed (Frank–Turnbull) diffusion ones, were considered to explain the previously discovered ion-stimulated transformation of a natural GaAs oxide layer into a Ga₂O₃ layer at room temperature. Estimating of the diffusion coefficients and lengths made it possible to conclude that the interstitial diffusion mechanism prevails at the fluence $Q < 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature. In this case, the coefficient ($D_{\text{As}} \sim 1.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$) and length ($L > 9 \text{ nm}$) of interstitial diffusion are sufficient for elemental arsenic formed under the action of argon ions to be removed from a layer of natural oxide (with a thickness of 2.0–2.5 nm) in 10 min. However, the contribution of the vacancy mechanism increases with increasing the fluence due to an increase in the concentration of vacancies, and the diffusion mechanism becomes mixed. At the fluence $Q > 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, the vacancy mechanism provides the diffusion coefficient ($D_{\text{As}} \sim 0.7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$) and length ($L > 2.5 \text{ nm}$), which are also sufficient for elemental arsenic to be removed from the oxide layer in 10–20 minutes. It was shown that arsenic diffusion can play an important role in the chemical modification of GaAs oxides even at room temperature.

Keywords: GaAs, arsenic, Ga₂O₃, native oxide, ion irradiation, atomically pure surfaces, radiation-enhanced diffusion, point defects, photoelectron spectroscopy.

УДК 621.315.592.4

ТОНКИЕ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СЛОИ В ТЕХНОЛОГИИ КРЕМНИЙ-НА-ИЗОЛЯТОРЕ

© 2022 г. Э. Ю. Бучин^а, *, Ю. И. Денисенко^а^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Представлен обзор модификаций метода ионного синтеза структур кремний-на-изоляторе. Предложен новый подход, основанный на формировании скрытого силикатного изолирующего слоя взамен оксидного. Данный способ предполагает последовательную имплантацию ионов кислорода и стеклообразователя в кремниевые подложки. В этом качестве опробованы ионы бора и свинца. С использованием методов вторичной ионной масс-спектрометрии и оже-анализа рассмотрены особенности формирования скрытых силикатных слоев при постимплантационном отжиге. Измерены вольт-амперные характеристики синтезированных структур, а также удельные электрические сопротивления боро- и свинцово-силикатных изолирующих слоев.

Ключевые слова: структуры кремний-на-изоляторе, ионный синтез, стадия имплантации, ион-стеклообразователь, высокотемпературный отжиг, силикатный изолятор, профили распределения компонентов, измерение электрических свойств.

DOI: 10.31857/S1028096022090035

ВВЕДЕНИЕ

Структуры кремний-на-изоляторе (КНИ) широко используются в микроэлектронике при производстве быстродействующих интегральных схем, устойчивых к радиационному воздействию. Кроме того, они становятся все более востребованными материалами в области создания микроэлектромеханических систем [1] и при изготовлении микрофотонных чипов [2]. Одним из базовых промышленных методов получения структур КНИ является процесс SIMOX (separation by implantation of oxygen). Он основан на прямом синтезе в кремниевых пластинах скрытых оксидных слоев при имплантации ионов кислорода и последующем высокотемпературном отжиге структур. В стандартном SIMOX-процессе для формирования стехиометрического диоксида кремния доза имплантации ионов кислорода составляет $(1.2\text{--}2) \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в диапазоне средних значений энергии 150–200 кэВ. Отжиг пластин проводится в инертной среде при температуре 1350°C в течение 4–5 ч [3]. В синтезированных структурах толщина скрытого слоя диоксида кремния составляет 300–400 нм, он обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Верхний слой приборного кремния имеет толщину 150–200 нм. Основной проблемой стандартного SI-

МОХ-процесса являются высокие энергетические затраты на обеих технологических стадиях. Попытки снизить дозу имплантации или температуру отжига приводят к возрастанию количества не окисленных кремниевых включений в скрытом слое и, соответственно, к увеличению токов утечки при эксплуатации полученных структур.

Первой существенной модификацией SIMOX-процесса стала разработка технологии ITOX (internal thermal oxidation), в рамках которой предусматривалось внутреннее окисление скрытого слоя при тех же режимах отжига (1350°C, 4–5 ч) [4]. В среде сухого кислорода его термически активированные атомы постепенно проникали сквозь приборный кремний к скрытому слою изолятора, дополнительно окисляя его. Введение этой технологической стадии позволило снизить дозу имплантации более чем в два раза – до $(4\text{--}5) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что существенно сократило энергетические затраты процесса. Толщина скрытого слоя диоксида кремния при этом составляла 100 нм, его удельное электрическое сопротивление оставалось на уровне требований стандартного процесса. Синтезируемые структуры получили название “низкодозовых” (low-dose SIMOX).

Дальнейшее снижение энергетических затрат было достигнуто при переходе на двухстадийную

имплантацию ионов кислорода в скрытый оксидный слой с помощью индуцированных дефектов – технологию DIBOX (defect induced buried oxide). На первой стадии процесса имплантацию проводили дозой $(2-3) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в нагретые до 500°C кремниевые подложки. В скрытом слое образовывалось большое количество структурных дефектов [5, 6]. На второй стадии с целью дополнительной аморфизации его верхней границы проводили имплантацию ионов кислорода дозой $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. Индуцированные таким образом дефекты активировали доступ внешнего кислорода к скрытому слою при последующем окислительном отжиге. Он проводился в атмосфере аргона с добавлением кислорода (до 50 об. %) при температуре 1320°C в течение 10–15 ч. Несмотря на трехкратное увеличение времени отжига суммарные энергетические затраты процесса снижались. Толщина скрытого оксидного слоя составляла $\sim 100 \text{ нм}$. Синтезируемые структуры обладали хорошими эксплуатационными свойствами, они получили название “модифицированных низкодозовых” (modified low-dose SIMOX) [7].

Следующей значимой разновидностью ионно-го синтеза структур КНИ стал процесс имплантации ионов кислорода и азота – SIMON (separation by implantation of oxygen and nitrogen) [8]. Эта технология предполагает дополнительно к достехиометрической дозе кислорода имплантацию в кремниевую подложку на ту же глубину ионов азота. Имплантацию осуществляли в диапазоне значений энергии 100–175 кэВ при суммарной дозе ионов кислорода и азота в пределах $(0.5-2) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Затем проводили кратковременный отжиг (в течение нескольких минут) при температуре 1200°C , в процессе которого происходил синтез скрытого слоя оксинитрида кремния. Данный способ позволил очень существенно снизить энергетические затраты процесса. Однако он не нашел практического применения из-за возникших проблем со сведением концентрационных максимумов распределения кислорода и азота. Критичным оказалось также образование промежуточных фаз при взаимодействии азота с кремнием [9].

Специалистами института была предложена новая модификация процесса ионного синтеза структур КНИ. Суть ее состоит в переходе на формирование скрытого силикатного изолирующего слоя взамен оксидного [10–13]. Дополнительно к кислороду в кремнии на ту же глубину предлагается имплантировать некоторое количество стеклообразующего агента. Отжиг структур проводится в среде аргона с кислородом. Данная технология объединяет все новые решения, которые были предложены в трех указанных выше

модификациях: достехиометрическую дозу кислорода, двухстадийную имплантацию, отжиг в окислительной среде, введение в состав скрытого слоя химически активного агента. При этом она обладает новизной, подкрепленной патентом [10], и позволяет использовать новые конструктивные решения при разработке микроэлектронных приборов [11]. Отдельные результаты исследований по этому направлению были опубликованы в [12, 13].

В настоящей работе представлены обобщенные экспериментальные результаты, в том числе ранее не опубликованные, полученные при использовании в качестве стеклообразующих агентов ионов бора и свинца. Эта пара химических элементов была выбрана исходя из того, что они сильно различаются размером ионов, их диффузионной подвижностью и энергией связи с кислородом, что определяет особенности формирования скрытых силикатных слоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали кремниевые пластины марки КЭФ-4.5 с кристаллографической ориентацией (100). В качестве основного оборудования применяли установки “Везувий” для имплантации ионов бора $^{11}\text{B}^+$ и $\text{K}2\text{MeV}$ (фирмы HVEE) для имплантации молекулярных ионов кислорода O_2^+ и свинца Pb^+ . Энергию ионов кислорода и стеклообразователей рассчитывали таким образом, чтобы их концентрационные максимумы совпали по глубине кремниевой пластины. Отжиг образцов проводили в диффузионных печах точного типа с кварцевыми трубами.

При синтезе структур КНИ с боросиликатными изолирующими слоями сначала в кремниевые пластины при комнатной температуре имплантировали молекулярные ионы кислорода O_2^+ с энергией 300 кэВ достехиометрической дозой $3.4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. После этого образцы подвергали отжигу при температуре 900°C в атмосфере сухого кислорода в течение 5 мин с целью снятия внутренних механических напряжений. Затем проводили имплантацию ионов бора $^{11}\text{B}^+$ с энергией 100 кэВ дозой $8 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, пластины снова подвергали кратковременному отпускающему отжигу. Атомарное соотношение кислорода и бора в скрытом слое составляло 8.5 : 1. После этого проводили серию технологических отжигов в интервале температур 1025–1075 $^\circ\text{C}$ в среде сухого кислорода. Параллельно изготавливали контрольные структуры, имплантированные только кислородом, без бора. Для послойного анализа содержания кислорода, кремния и бора в сформированном силикатном слое использовали метод электронной оже-спектроскопии, измерения проводили

на установке РНІ 660 Perkin Elmer. Энергия пучка первичных электронов составляла 10 кэВ. Слои удаляли с помощью ионов азота N_2^+ с энергией 9 кэВ. Измеряли интенсивности основных оже-пиков: *KLL* для кислорода и *LMM* для кремния. Глубину кратера ионного травления определяли с помощью профилометра Talystep.

При синтезе структур КНИ со свинцово-силикатными слоями проводили имплантацию молекулярных ионов кислорода O_2^+ с энергией 130 кэВ дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в кремниевые пластины, нагретые до температуры 500°C. Затем при комнатной температуре, имплантировали ионы Pb^+ с энергией 1150 кэВ дозой $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. После каждой стадии имплантации проводили кратковременные отпускающие отжиги. Атомарное соотношение кислорода и свинца в скрытом слое составляло 75 : 1. Затем пластины отжигали при температурах 1050–1150°C в среде сухого кислорода или смеси аргона и кислорода с объемным соотношением 9 : 1. Параллельно изготавливали контрольные структуры, имплантированные только кислородом, без свинца. Профили послойного распределения свинца и кислорода в образцах определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS-4F. В первом случае поверхность образцов бомбардировали отрицательными ионами кислорода, регистрации подлежали положительные вторичные ионы $^{30}Si^+$ и $^{208}Pb^+$. Для послойного анализа кислорода в образцах, отожженных в течение 10–60 мин, когда эффект их подзарядки был незначителен, использовали первичный пучок ионов Ar^+ . Для образцов, отожженных в течение нескольких часов, применяли метод электронной оже-спектроскопии. В отличие от метода ВИМС, он менее чувствителен к интенсивности распыления и элементному содержанию матрицы, что особенно важно для количественного анализа в условиях значительных изменений химического состава.

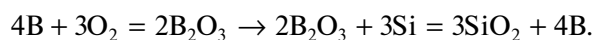
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры КНИ с боросиликатными изолирующими слоями

При ионном синтезе структур КНИ скрытый изолирующий слой формируется в основном в ходе отжига, на стадии имплантации образуются лишь обособленные преципитаты новой фазы. Поэтому решающее значение имеет выбор режимов термообработки. Введение бора в состав скрытого слоя позволяет перейти к формированию трехмерной силикатной сетки взамен плотноупакованного диоксида кремния. Известно, что температура размягчения большинства сили-

катных стекол, содержащих оксиды разных металлов, не превышает 1000°C, в то время как для диоксида кремния она составляет более 1300°C. Исходя из относительно небольшой дозы бора отжиг образцов проводили в промежуточном диапазоне температур 1025–1075°C. Для определения влияния иона-стеклообразователя на процесс формирования скрытого слоя изготавливали контрольные структуры, имплантированные только ионами кислорода.

Исследования показали, что в выбранных режимах отжига при любой его длительности в контрольных структурах не образовывался однородный плотноупакованный слой диоксида кремния. Оже-профили распределения компонентов в таком образце представлены на рис. 1а. Максимальная концентрация кислорода достигала 27 ат. %, что более чем в два раза ниже уровня, необходимого для образования стехиометрического SiO_2 . Введение бора в состав скрытого слоя резко изменяло данное положение. При тех же режимах отжига кислородный пик становился уже и в максимуме достигал 65 ат. %, на его вершине формировалась характерная полка (рис. 1б), отражающая образование стабильной фазы. Происходило это в течение нескольких минут, т.е. ионы бора активировали процесс образования скрытого силикатного слоя. Рассмотрим причину, по которой это произошло. Основными структурными элементами силикатов являются тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$, которые соединяются между собой вершинами, образуя устойчивые пространственные конфигурации. В зависимости от того, как сочетаются между собой кремнекислородные тетраэдры, различают островные, цепочечные, слоевые и каркасные силикаты. Энергия образования химической связи кислорода с кремнием высокая, поэтому для формирования оксида кремния или однокомпонентного силиката требуется длительный отжиг при температуре более 1300°C. При введении бора в состав скрытого слоя при температуре порядка 500°C образуются молекулярные борокислотные комплексы (рис. 2). Они обладают высокой подвижностью [14] и легко встраиваются в структуру силиката, тем самым способствуя быстрому образованию трехмерной постройки. Вторым вероятным механизмом ускорения процесса формирования скрытого слоя является тот факт, что бор окисляется легче, чем кремний, и в области максимальных радиационных дефектов может участвовать в протекании следующих окислительно-восстановительных реакций [15]:



Синтезированная структура КНИ имела резкие межфазные границы. На рис. 3 представлено электронное изображение ее поперечного сечения. Для его подготовки образец подвергали ла-

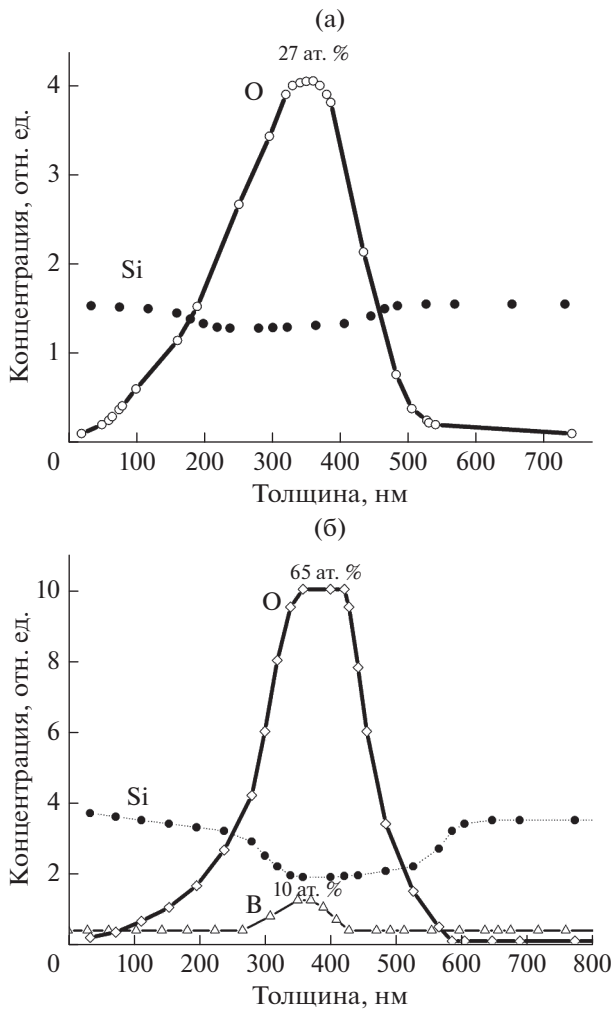


Рис. 1. Оже-профили распределения кислорода и кремния после отжига при температуре 1075°С в течение 7 мин: а – в контрольном образце; б – в структуре КНИ с боросиликатным изолирующим слоем.

зерной абляции, а затем жидкостному травлению в смеси разбавленных неорганических кислот. Хорошо видно, что под воздействием сфокусированного пучка электронов боросиликатный слой как диэлектрик интенсивно заряжается. Его толщина составляла 200 нм, удельное электрическое сопротивление (6.0×10^{14} Ом · см) было близко к показателю чисто оксидного слоя, синтезированного по технологии SIMOX.

Таким образом, исследования показали, что структуры КНИ с боросиликатными изолирующими слоями могут быть сформированы при достехиометрической дозе имплантированных ионов кислорода и температуре отжига на 300°С ниже, чем в стандартном процессе SIMOX. Время термообработки уменьшается более чем на порядок, что существенно снижает энергетические затраты ионного синтеза.

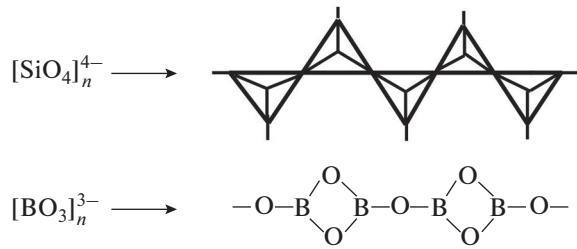


Рис. 2. Схематичное изображение силикатной цепочки и бороксольного комплекса.

При необходимости (например, применительно к микроэлектронике) доза бора может быть снижена в несколько раз, до единиц атомных процентов. Однако в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ это потребует некоторого повышения температуры отжига без увеличения его длительности.

Структуры КНИ со свинцово-силикатными изолирующими слоями

После имплантации в кремниевые подложки ионов кислорода и свинца их концентрационные максимумы совпадали на глубине 360 нм. Поскольку для тяжелых ионов характерен большой проекционный пробег, профиль распределения свинца имел куполообразную форму (рис. 4). То есть распределение свинца относительно положения максимума достаточно широкое, что потенциально затрудняло процесс уплотнения силикатного слоя. Поскольку диффузионная подвижность ионов свинца ниже, чем ионов бора, температура отжига экспериментальных образцов была увеличена до 1050–1150°С. Оптимальную длительность термообработки определяли исходя из результатов измерения удельного электрического сопротивления силикатного слоя. На рис. 5 приведены ВИС-профили распределения кислорода и свинца в образцах при отжиге длительностью до 1 ч. Хорошо видно, что уже после 10 мин термообработки на пике кислорода намечилось образование характерной полки. Ширина пика свинца на его полувывсоте уменьшилась в полтора раза по сравнению с исходной, что отражало начало процесса уплотнения силикатной фазы. По мере увеличения времени отжига межслоевые границы становились все более резкими.

Особенность образцов состояла в том, что свинец в слое изолятора распределялся неравномерно. В области максимума можно было различить два локальных пика, которые свидетельствовали о том, что его наибольшая концентрация наблюдается на границах с кремнием. Это связано с сегрегацией избыточного свинца в неоднородных

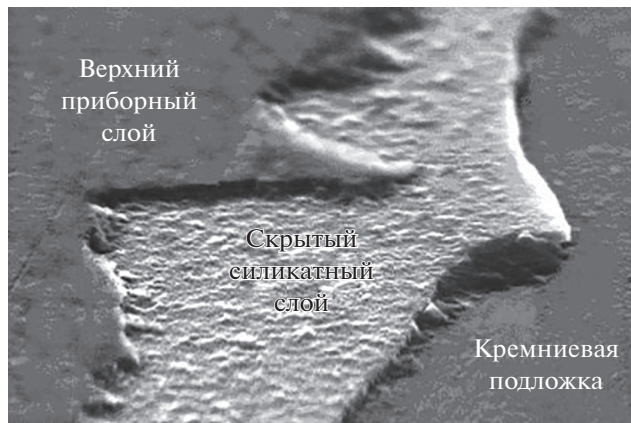


Рис. 3. Электронное изображение поперечного сечения структуры КНИ с боросиликатным изолирующим слоем.

областях между соприкасающимися фазами. Такое явление характерно для гетерогенных систем и встречается в стеклах разного состава. Таким образом, изолятор при толщине 200 нм представлял собой трехслойную структуру в виде свинцово-силикатной центральной части, сопряженной с двумя подслоями оксида свинца.

В ходе отжига наблюдалась обратная диффузия некоторой части свинца (менее 1 ат. %) в поверхностный оксид (левый пик кислорода) по остаточным радиационным дефектам. Перед проведением электрических измерений оксид вместе с включениями удаляли путем жидкостного травления. Толщина приборного слоя кремния 100 нм, с использованием четырехзондового метода было измерено его удельное электрическое сопротивление. Оно составило $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что близко к исходному значению. Также сохранился *n*-тип проводимости, поскольку свинец является электрически нейтральной примесью в кремнии. Удельное сопротивление силикатного слоя измеряли поперек структуры с учетом профиля растекания тока. Только после четырехчасового отжига его величина достигала значения $3 \times 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что соизмеримо с данными образца, изготовленного по технологии SIMOX. Вольт-амперные характеристики экспериментальных КНИ-структур показали линейное изменение тока в диапазоне напряжений от нуля до 10 В. В контрольных образцах, имплантированных только ионами кислорода, даже после восьмичасового отжига при температуре 1150°C кондиционная структура КНИ не сформировалась.

Таким образом, исследования показали, что структуры КНИ со свинцово-силикатными изолирующими слоями могут быть синтезированы при достехиометрической дозе ионов кислорода и температуре отжига на 200°C ниже, чем в стан-

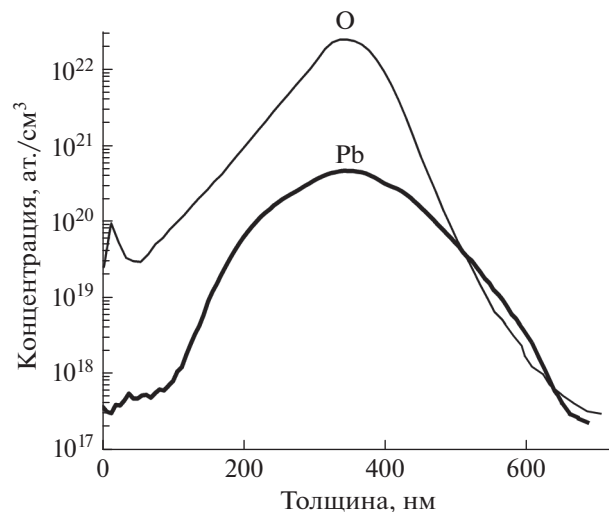


Рис. 4. ВИС-профили распределения кислорода и свинца в образцах перед отжигом после стадии имплантации ионами кислорода с энергией 130 кэВ дозой $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и ионами свинца с энергией 1150 кэВ дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [13].

дартном процессе SIMOX. Длительность термообработки при этом не уменьшилась, т.е. энергетические затраты процесса снизились в меньшей степени, чем в случае бора. Однако синтезированные структуры представляют интерес в ином плане. Известно, что свинец и его соединения обладают высокой устойчивостью к длительному (а не только скоротечному) воздействию рентгеновского и радиоактивного излучений. Кроме того, свинцово-силикатные слои обладают рядом уникальных оптических свойств (низким поглощением в видимой области спектра, высокой нелинейной отражательной способностью) и проявляют фотохромный эффект [16]. Изменяя дозу свинца, можно регулировать радиационную стойкость синтезируемых структур, а также оптические свойства скрытого слоя, что позволяет интегрировать волноводы со структурами КНИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования новой модификации метода ионного синтеза структур КНИ. Показана возможность изготовления структур со скрытыми силикатными изолирующими слоями. Они формировались путем имплантации в монокристаллический кремний ионов кислорода и стеклообразователя с последующим высокотемпературным отжигом. Рассмотрено различие в динамике образования скрытого слоя при использовании в качестве агентов-стеклообразователей ионов бора и свинца. Измерены удельные

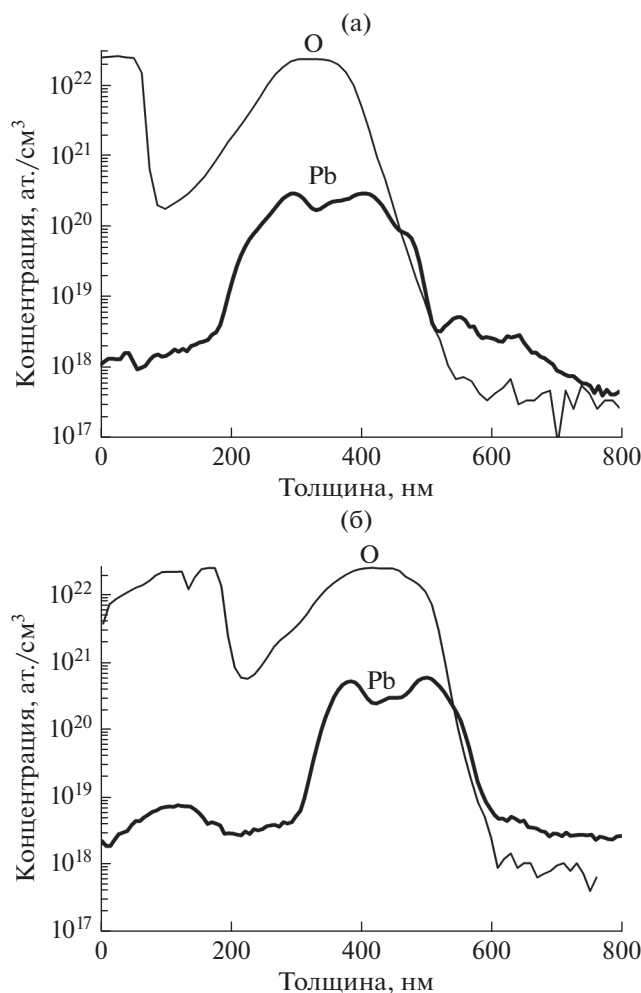


Рис. 5. ВИМС-профили распределения кислорода и свинца в образцах после отжига при температуре 1150°C в течение: а – 10 мин; б – 1 ч [13].

электрические сопротивления слоев изолятора и приборного кремния. Определены условия синтеза кондиционных структур КНИ. Они могут представлять интерес для специалистов, ведущих разработки в области создания микроэлектромеханических систем и микрофотоники, а также отчасти микроэлектроники. На следующем этапе исследований планируется измерение параметров модельных структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН по теме № FFNN-2022-0018. При исследовании использовано аналитическое оборудование центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mäkinen J., Suni T.* // Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies. Elsevier, 2015. P. 206. [https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29965-7.00007-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-29965-7.00007-510.1016/B978-0-323-29965-7.00007-5)
2. *Chiles J., Fathpour S.* // Optika. 2017. V. 19. № 5. P. 5053001. <https://doi.org/10.1088/2040-8986/aa5f5e>
3. *Krause S., Anc M., Roitman P.* // MRS Bull. 1998. V. 23. № 12. P. 25. <https://doi.org/10.1557/S0883769400029791>
4. *Izumi K., Hemment P.L.-F., Ogura A., Hover H.J., Sadana D.K.* SIMOX. Institution of Engineering and Technology, 2004. 160 p.
5. *Mrstik B.J., McMarr P.J., Hughes H.L., Ane M.J., Krull W.A.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 22. P. 3283. <https://doi.org/10.1063/1.115221>
6. European Patent Application EP 0 926 725 A3. Defect Induced Buried Oxide (DIBOX) for Throughput SOI / IBM Corporation. *Sadana D.K., de Souza J.P.* // 30.08.2000.
7. *Shim T.-H., Kim S.-D., Kim S.-G., Park J.-G.* // J. Korean Phys. Soc. 2004. V. 45. № 4. P. 1074.
8. *Belogorokhov A.L., Bublik V.T., Scherbachev K.D., Parkhomenko Yu.N., Makarov V.V., Danilin A.B.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 147. P. 320. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00603-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00603-X)
9. *Barabanenkov M.Yu., Borun A.F., Danilin A.B.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1992. V. 66. P. 362. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95996-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95996-5)
10. Патент 2193803 (РФ). Способ ионного синтеза в кремнии захороненного слоя изолятора. / Институт микроэлектроники и информатики РАН. *Денисенко Ю.И., Кривелевич С.А., Маковийчук М.И., Паршин Е.О.* // 27.11.2002.
11. Патент 2235388 (РФ). Способ изготовления МДП транзистора с локальными участками захороненного изолятора. / Институт микроэлектроники и информатики РАН. *Денисенко Ю.И., Кривелевич С.А., Маковийчук М.И., Паршин Е.О.* // 27.08.2004.
12. *Buchin Ed. Yu., Denisenko Yu.I., Krivelevich S.A., Selyukov R.V.* // Proc. SPIE. 2006. V. 6260. P. 626007. <https://doi.org/10.1117/12.677013>
13. *Бучин Э.Ю., Денисенко Ю.И.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. Вып. 14. С. 47. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.14.51188.18773>
14. *Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1198.
15. *Угай Я.А., Анохин В.З., Миттова И.Я., Гордин В.Л., Маршаков И.К.* // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1974. Т. 10. № 4. С. 726.
16. *Mythili N., Arulmozhi K.T., Fareed S.S.* // Optika. 2016. V. 127. № 22. P. 10817. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.08.096>

Thin Ion-Synthesized Silicate Layers in Silicon-On-Insulator Technology

E. Yu. Buchin^{1, *}, Yu. I. Denisenko¹

¹Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl, 150007 Russia

*e-mail: imi.buchin@rambler.ru

A review of modifications of the method of ionic synthesis of silicon-on-insulator structures is presented. A new approach based on the formation of a buried silicate insulating layer instead of an oxide one is proposed. This method involves sequential implantation of oxygen ions and a glass former into silicon substrates. Boron and lead ions have been tested in this capacity. Using the methods of secondary ion mass spectrometry and Auger analysis, the features of the formation of buried silicate layers during post-implantation annealing are considered. The current-voltage characteristics of the synthesized structures, as well as the specific electrical resistivity of boron and lead silicate insulating layers, have been measured.

Keywords: silicon-on-insulator structures, ion synthesis, implantation stage, glass-forming ion, high-temperature annealing, silicate insulator, component distribution profiles, measurement of electrical properties.