СОДЕРЖАНИЕ

Номер 12, 2020

Классификация фрактальных и нефрактальных объектов в пространстве двух измерений
П. М. Пустовойт, Е. Г. Яшина, К. А. Пшеничный, С. В. Григорьев 3

Структурные и транспортные особенности *sp*-углеродных пленок, синтезированных импульсно-плазменным методом на различных металлических подложках
И. П. Иваненко, С. В. Краснощеков, А. В. Павликов, С. В. Дворяк, А. А. Дудин, В. В. Хвостов 12

Захват дейтерия в наноструктурированном поверхностном слое вольфрама, образованном при высокотемпературном облучении гелиевой плазмой
З. Р. Арутюнян, О. В. Огородникова, А. С. Аксенова, Ю. М. Гаспарян, В. С. Ефимов, М. М. Харьков, А. В. Казиев, Н. В. Волков 21

Структурные свойства тонких пленок Fe_3Si при различных режимах лазерного осаждения
Н. Г. Барковская, А. И. Грунин, Е. С. Клементьев, А. Ю. Гойхман 28

Выход изотопов водорода из Pd при радиационном, джоулевом и термическом воздействии
Ю. И. Тюрин, В. С. Сыпченко, Н. Н. Никитенков, Чжан Хунжу, И. П. Чернов 33

Рентгеновское интерферометрическое исследование влияния постоянного магнитного поля на динамическое поведение дислокаций в кристаллах кремния
Г. Р. Дрмеян 39

Разрешающая способность двухэнергетического метода при детектировании материалов в радиографии
С. М. Осадчий, А. А. Петухов, В. Б. Дунин 44

Гибридный девятиполюсный вигглер как источник “жесткого” рентгеновского излучения на ускорительном комплексе ВЭПП-4
Г. Н. Баранов, К. Э. Купер, П. А. Пиминов, П. Д. Воблый, А. А. Легкодымов, Л. И. Шехтман, А. Н. Шмаков, Е. Б. Левичев 50

Микротомографический анализ пористых металлокерамических мембран с использованием усовершенствованных алгоритмов фильтрации и бинаризации
М. В. Григорьев, И. Г. Дьячкова, А. В. Бузмаков, М. А. Поволоцкий, В. В. Кохан, М. В. Чукалина, В. И. Уваров 54

Вклад автоионизационных процессов в электронные тормозные потери
А. Н. Зиновьев, П. Ю. Бабенко, А. П. Шергин 64

Двухпотоковая модель обратного рассеяния моноэнергетического пучка электронов: приложение к задачам диагностики тонкопленочных структур
Н. Н. Михеев 70

Молекулярно-динамическое моделирование процессов взаимодействия импульсных пучков ионов с металлами
И. В. Пузынин, Т. П. Пузынина, И. Г. Христов, Р. Д. Христова, З. К. Тухлиев, З. А. Шарипов 78

Влияние поверхностного нанорельефа на распыление аморфного углерода
В. И. Шульга 83

Расчет миниатюрной формирующей линзы высоковольтного электронного литографа
В. В. Казьмирук, И. Г. Курганов, Т. Н. Савицкая 89

Регрессионные модели для сигнала полевой электронной эмиссии
Н. В. Егоров, М. И. Вараюнь, В. М. Буре, А. Ю. Антонов 95

Способ изготовления микрофлюидных биочипов
А. Н. Генцелев, Ф. Н. Дульцев, А. В. Варанд, В. И. Кондратьев 105

Contents

No. 12, 2020

Classification of the Fractal and Non-Fractal Objects in Two-Dimensional Space
P. M. Pustovoit, E. G. Yashina, K. A. Pshenichnyi, S. V. Grigoriev 3

Structural and Transport Features of *sp*-Carbon Films Synthesized by an Impulse Plasma Deposition on Various Metal Substrates
I. P. Ivanenko, S. V. Krasnoshekov, A. V. Pavlikov, S. V. Dvoryak, A. A. Dudin, V. V. Khvostov 12

Deuterium Retention in a Nanostructured Tungsten Surface Layer Formed by High-Temperature Irradiation with Helium Plasma
Z. R. Harutyunyan, O. V. Ogorodnikova, A. S. Aksenova, Yu. M. Gasparyan, V. S. Efimov, M. M. Kharkov, A. V. Kaziev, N. V. Volkov 21

Structural Properties of Fe_3Si Thin Films at Different Pulsed Laser Deposition Regimes
N. G. Barkovskaya, A. I. Grunin, E. S. Clementyev, A.Y. Goikhman 28

The Hydrogen Isotopes Release from Pd under Radiation at Joule and Thermal Exposure
Yu. I. Tyurin, V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov, Zhang Hongzhu, I. P. Chernov 33

X-ray Interferometric Study of a Constant Magnetic Field Influence on the Dynamic Behavior of Dislocation in Silicon Crystals
H. R. Drmeyan 39

The Resolution of the Dual-Energy Method for Detecting Materials in Radiography
S. M. Osadchii, A. A. Petukhov, V. B. Dunin 44

Hybrid Nine-Pole Wiggler as a Source of "Hard" X-ray Radiation at the VEPP-4 Accelerator Complex
G. N. Baranov, K. E. Kuper, P. A. Piminov, P. D. Vobly, A. A. Legkodymov, L. I. Shekhtman, A. N. Shmakov, E. B. Levichev 50

μCT Analysis of Porous Cermet Membranes Using Enhanced Filtering and Binarization Algorithms
M. V. Grigoriev, I. G. Dyachkova, A. V. Buzmakov, M. A. Povolotsky, V. V. Kokhan, M. V. Chukalina, V. I. Uvarov 54

Contribution of Autoionization Processes to the Electronic Stopping Power
A. N. Zinoviev, P. Yu. Babenko, A. P. Shergin 64

The Two Stream Model of the Electron Monoenergetic Beam Backscattering: Application to the Tasks of Diagnostics of Thin Multilayer Structures
N. N. Mikheev 70

Molecular Dynamic Simulation of Processes of Interaction of Pulse Ion Beams with Metals
I. V. Puzynin, T. P. Puzynina, I. G. Hristov, R. D. Hristova, Z. K. Tukhliev, Z. A. Sharipov 78

Effect of Nanoscale Surface Relief on Sputtering of Amorphous Carbon
V. I. Shulga 83

Miniature Forming Lens for High Voltage Electron Beam Lithography System
V. V. Kazmiruk, I. G. Kurganov, T. N. Savitskaya 89

Regression Models for the Field Electron Emission Signal
N. V. Egorov, M. I. Varayun', V. M. Bure, A. Yu. Antonov 95

Method of Fabrication Biochips
A. N. Gentselev, F. N. Dultsev, A. V. Varand, V. I. Kondratyev 105

УДК 538.97

КЛАССИФИКАЦИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ И НЕФРАКТАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ В ПРОСТРАНСТВЕ ДВУХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 2020 г. П. М. Пустовойт[a, b, *], Е. Г. Яшина[a, b], К. А. Пшеничный[a, b], С. В. Григорьев[a, b]

[a] Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия

[b] Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", Гатчина, 188300 Россия

*e-mail: polinapus@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2020 г.
После доработки 12.04.2020 г.
Принята к публикации 14.04.2020 г.

Для изучения фрактальных свойств двумерных объектов от микрометрового до сантиметровых масштабов используется метод численного фурье-анализа, моделирующий эксперимент по малоугловому рассеянию света. В эксперименте изучены различные двумерные геометрические регулярные фракталы такие, как ковер Серпинского, треугольник Серпинского, снежинка Коха и снежинка Вишека. Двумерные фракталы по аналогии с трехмерными можно разделить на "плоскостные" и "приграничные" с фрактальными размерностями, лежащими в пределах от 1 до 2 и от 2 до 3 соответственно. Для объекта с гладкой границей – круга, модельная кривая малоуглового рассеяния спадает по степенно́му закону q^{-3}, где q – переданный импульс.

Ключевые слова: фракталы, фурье-анализ, малоугловое рассеяние света, двумерное пространство.

DOI: 10.31857/S1028096020120237

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие физические объекты и явления живой природы обладают свойствами самоподобия или, иначе, фрактальными свойствами [1–4]. Например, русла рек, горные массивы, ландшафты [5], разряд молнии [6], протекание жидкости в пористой структуре [7] и многие другие природные процессы и объекты демонстрируют фрактальные свойства. Более того, структура легких и кровеносная система человека, корневая система и ветвление дерева и многих других растений подпадают под эту категорию, демонстрируя тем самым, что биологические системы в процессе роста нередко формируют фракталы [8, 9]. Фрактальные объекты изучаются уже несколько десятилетий, и существуют хорошо разработанные методы определения фрактальной размерности объектов, как основной характеристики их фрактальных свойств. Одним из основных методов является метод Минковского [10], в котором для определения фрактальной размерности необходимо "замостить" поверхность фрактала, например, совокупностью шаров радиуса ε. Фрактальную размерность системы можно определить, как:

$$D = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln(N(\varepsilon))}{\ln(\varepsilon)}, \quad (1)$$

где $N(\varepsilon)$ – общее число шаров, ε – радиус шаров, D – фрактальная размерность.

Для изучения фрактальных объектов нанометрового масштаба широко используется метод малоуглового рассеяния нейтронов или рентгеновского излучения [11–13], основанный на измерении зависимости интенсивности рассеянного излучения от переданного импульса и описываемый выражением:

$$I(q) = Aq^{-\Delta}, \quad (2)$$

где I – интенсивность рассеянного излучения, q – переданный импульс, Δ – показатель степени. Связь показателя степени Δ с фрактальной размерностью D довольно проста.

Для описания рассеяния на образцах с гладкой поверхностью и однородной плотностью вещества в частице используется закон Порода, который утверждает, что интенсивность рассеяния является степенной зависимостью от переданного импульса: $I(Q) \propto q^{-\Delta}$, где $\Delta = 4$ (при значениях переданного импульса $q > 1/R$, где R – характерный масштаб рассеивающей частицы). В свою очередь отклонение показателя Δ от 4 свидетельствует о фрактальной структуре частицы [11–14]. По величине Δ судят о фрактальности исследуемой системы.

Таблица 1. Классификация фрактальных и нефрактальных объектов в трехмерном пространстве на основе измерения размерности методом малоуглового рассеяния нейтронов или рентгеновского излучения

Класс объектов	Показатель степени Δ	Размерность объекта
Объект с гладкой границей	$\Delta = 4$	$D = 3$
Массовый (объемный) фрактал	$1 < \Delta < 3$	$D_V = \Delta$
Поверхностный фрактал	$3 < \Delta < 4$	$D_S = 6-\Delta$
Логарифмический фрактал	$\Delta = 3$	$D = \Delta$

Известно, что для объемных или массовых фракталов (классических однородных фракталов в трехмерном пространстве), показатель Δ совпадает с фрактальной размерностью D_V, при этом $1 \le D_V \le 3$. Для рассеяния на трехмерных объектах равномерно плотных внутри, но имеющих фрактальную поверхность, $\Delta = 6 - D_S$, при этом $3 < \Delta \le 4$, а D_S – это фрактальная размерность поверхности, которая меняется в пределах $2 \le D_S < 3$ [11–13]. Фрактальные и нефрактальные объекты в *трехмерном пространстве* были классифицированы по значению их фрактальной размерности, опираясь на эксперименты с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения (табл. 1). Корреляционная функция такого фрактального объекта (вероятность найти ненулевую плотность на расстоянии r от выбранной начальной точки, усредненная по всем точкам частицы) имеет вид степенной функции расстояния r, $\gamma(r) \sim \left(\frac{r}{\xi}\right)^{D_v - 3}$, где $\gamma(r)$ – корреляционная функция объекта, ξ – размер частицы. Кубическая зависимость интенсивности рассеяния нейтронов q^{-3}, являющаяся пограничным случаем перехода от объемного к поверхностному фракталу, приводит к корреляционной функции, асимптотика которой внутри частицы (при $r/\xi < 1$) пропорциональна $\ln(r/\xi)$. В свою очередь, логарифмическая зависимость соответствует особому типу самоподобия в образце с аддитивным законом масштабирования, а не мультипликативным, как в случае объемного фрактала [14, 15].

Методом малоуглового рассеяния нейтронов или рентгеновского излучения изучают объекты в диапазоне размеров от одного ангстрема до одного микрометра. Для изучения более крупных фрактальных объектов, от микрона и больше, можно также применить метод малоуглового рассеяния, используя в этом случае более длинноволновое–оптическое–излучение [16–19].

Следует отметить, что рассеяние света на трехмерном объекте зачастую сопровождается сильным поглощением излучения. Этот режим рассеяния света следует назвать режимом пропускания. Тогда, основной вклад в дифракционную картину дает рассеяние от границ проекции этого объекта на плоскость, перпендикулярную оптической оси. Таким образом, при рассеянии света мы, фактически, имеем дело с двумерными проекциями трехмерных объектов. В то время как о фрактальных объектах в трехмерном пространстве многое известно, двумерные фрактальные объекты остаются практически не изученными с использованием методики рассеяния.

Рассеяние света на двумерных объектах-“масках” давно стало предметом учебников [19, 20]. Для получения качественного изображения рассеянного излучения на детекторе используют собирающую падающий свет линзу, а детектор устанавливают в ее фокусе. Такая схема позволяет получить на детекторе картину рассеяния как квадрат модуля фурье-образа от рассеивающего объекта [19]. Простейшая схема эксперимента для изучения фрактальных объектов, предложенная в статье [18], состоит из лазера как источника излучения, собирающей линзы и детектора, расположенного в фокальной плоскости линзы. Интересно отметить, что фрактальные характеристики двумерных объектов активно используют при обработке изображений [16]. А в работе [21] методом низко когерентной интерференции света были проведены исследования фрактальных свойств структуры биологических клеток. С помощью света можно также изучать более сложные фрактальные объекты – мультифракталы, используя вейвлет-анализ вместо фурье-анализа [22, 23].

Так как эксперименты по малоугловому рассеянию света, характеризующиеся сильным поглощением в веществе, можно интерпретировать как рассеяние через маску, т.е. сводя задачу к рассеянию на двумерных объектах, то такой эксперимент можно заменить численным моделированием с использованием фурье-анализа двумерных образов практически любых размеров.

В работе [24] были изучены двумерные регулярные геометрические фракталы, такие как ковер Серпинского, треугольник Серпинского, снежинка Коха и снежинка Вишека. В качестве модельной картины рассеяния рассчитывался квадрат модуля фурье-образа двумерного объекта. Полученные фрактальные размерности регулярных геометрических фракталов, расположенных на плоскости, удовлетворительно согласуются с теоретическими фрактальными размерностями.

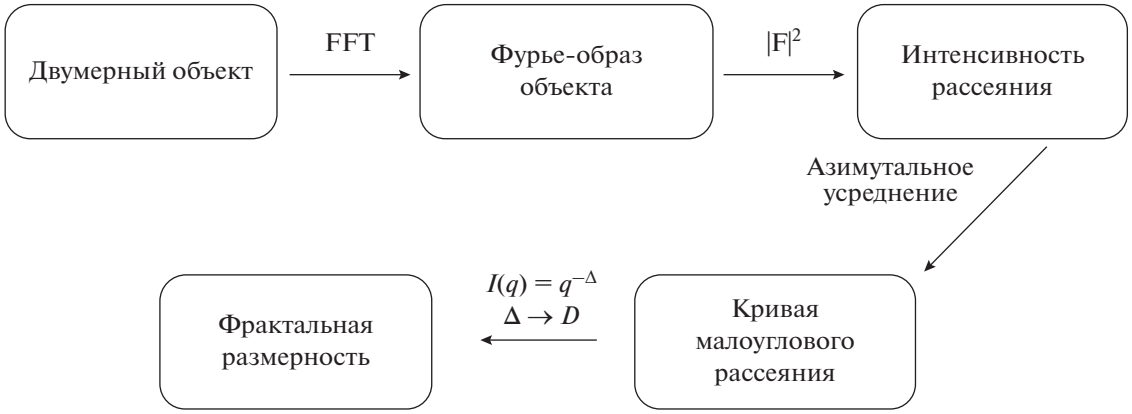

Рис. 1. Схема численного моделирования эксперимента по малоугловому рассеянию света на двумерных объектах.

В настоящей работе мы предлагаем классификацию двумерных фрактальных и нефрактальных объектов, которые возникают в задачах малоуглового рассеяния света, характеризующихся сильным поглощением. Мы численно моделируем рассеяние в двумерном пространстве на геометрических регулярных фракталах таких, как ковер Серпинского, треугольник Серпинского, снежинка Коха и снежинка Вишека и показываем, что численное моделирование является достоверным методом определения их фрактальной размерности. Показано, что фрактальные объекты в двумерном пространстве по аналогии с объектами в пространстве трех измерений можно разделить на “плоскостные” и “приграничные” с показателем степени, лежащим в пределах от 1 до 2 и от 2 до 3, соответственно, а для объекта с гладкой границей – круга, кривая форм-фактора, аналогичная кривой малоуглового рассеяния, спадает по степенному закону $(qR)^{-3}$, где q – переданный импульс (при значениях переданного импульса $q > 1/R$, где R – радиус круга). Эта классификация может быть использована для характеристики любых двумерных фрактальных изображений.

В разделе 2 описан метод численного фурье-анализа от двумерных образов, моделирующий эксперимент по малоугловому рассеянию света в режиме пропускания. В разделе 3 представлен способ определения степенной зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса для различных объектов фрактальной и нефрактальной природы в пространстве двух измерений. В разделе 4 представлена классификация фрактальных объектов, ее обсуждение и выводы.

2. МЕТОД ЧИСЛЕННОГО ФУРЬЕ-АНАЛИЗА ДВУМЕРНЫХ ОБЪЕКТОВ

Поскольку картина интенсивности малоуглового рассеяния представляет собой квадрат модуля фурье-образа объекта исследования, то эксперимент по малоугловому рассеянию света можно смоделировать, используя схему, представленную на рис. 1.

Схема такого численного эксперимента состоит из четырех шагов. Объект исследования представляет собой образ внутри квадрата с размерами 1×1 см^2, описывающегося бинарной двумерной матрицей. Первым шагом является фурье-преобразование такого объекта (FFT – Fast Fourier Transform). Полученный фурье-образ объекта также будет двумерной матрицей, где каждый элемент матрицы характеризуется амплитудой и фазой. Второй шаг – формирование двумерной карты интенсивности, как квадрата модуля Фурье-образа объекта ($|F|^2$, где F – фурье-образ объекта). В эксперименте по малоугловому рассеянию света наблюдается аналогичная этой карта интенсивности. На этом шаге теряется фаза интерференционной картины рассеяния. Третий шаг алгоритма – азимутальное усреднение интенсивности рассеяния вокруг центра карты, которое формирует кривую форм-фактора объекта, аналогичную кривой малоуглового рассеяния в реальном эксперименте, т.е. зависимости интенсивности от угла рассеяния. Последний шаг – определение показателя степени Δ из кривого форм-фактора, как отношение логарифмов интенсивности и переданного импульса q:

$$\Delta = -\frac{\ln(I(q))}{\ln(q)}. \quad (3)$$

Фрактальная размерность связана с показателем степени Δ определенным образом, хотя и по-разному, для различных типов фракталов в двумерном пространстве (для фракталов в трехмерном пространстве, см. табл. 1). На программной платформе *Qt* была написана программа *fractal* для обработки изображений [26], которая выполняет первые три шага этого алгоритма.

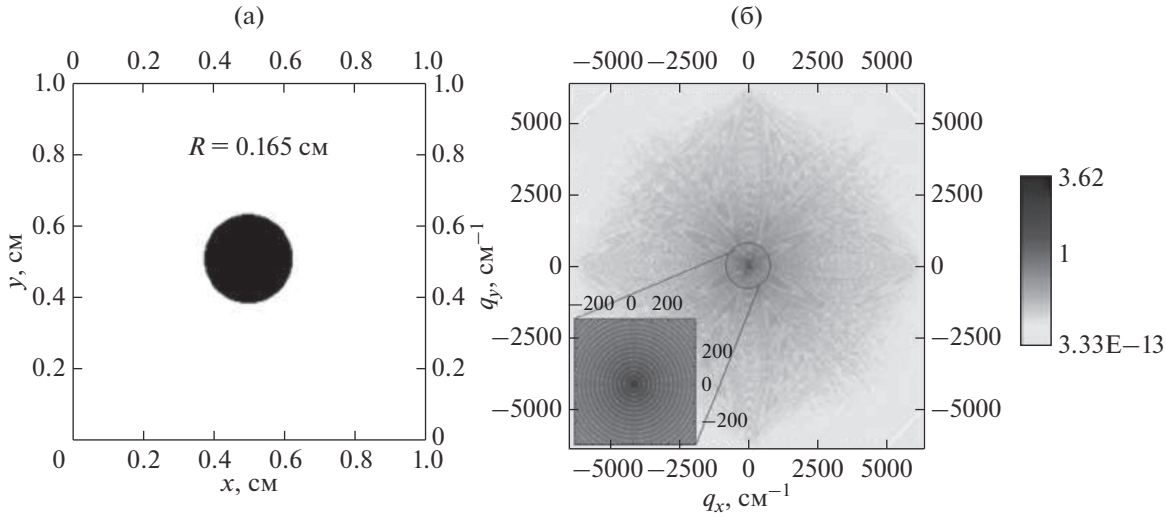

Рис. 2. (а) Объект исследования – круг; (б) модельная картина интенсивности – квадрат модуля фурье-образа круга, полученная с помощью программы *fractal* [26], (вставка) увеличенная картина интенсивности для малых q с концентрическими кольцами.

Для наглядной демонстрации работы программы *fractal* по численному преобразованию фурье-объектов в двумерном пространстве рассмотрим пример простейшего нефрактального объекта двумерного пространства – круга с радиусом $R = 0.165$ см в квадрате со стороной 1 см. Известно, что фурье-образ круга представляет собой систему колец на двумерной карте, а интенсивность рассеяния имеет вид:

$$I(qR) \sim \left[j_1(qR)/qR\right]^2, \qquad (4)$$

где j_1 – функция Бесселя первого порядка, R – радиус круга, q – переданный импульс.

На рис. 2. представлены объект исследования – круг, и модельная картина интенсивности рассеяния – квадрат модуля фурье-образа круга. Некоторые отклонения от привычной для нас картины фурье-образа круга как концентрических колец происходит в области больших значений фурье-координаты q из-за краевых эффектов на границе образа. При фурье-преобразовании происходит свертка самого объекта – круга и границы изображения – квадрата. Следует отметить, что двубитный, состоящий из единиц и нулей, черно-белый образ круга превратился при этом в цветной образ (оттенки серого) в двумерном пространстве Фурье, где цвет означает различную степень интенсивности образа. Образ оказывается наиболее интенсивным в точке с координатами (0, 0), и именно эту точку берут за центр окружности при азимутальном усреднении интенсивности рассеяния. Исследования в этой области показывают, что возможно однозначное восстановление двумерной черно-белой (не бинарной) картины из полученной в эксперименте двумерной карты интенсивности рассеяния с помощью методики последовательного восстановления фазы фурье-образа при многократном процессе аппроксимации квадрата амплитуды, при условии, что объект занимает меньше 25% всего изображения [25, 27].

Моделирование процесса рассеяния происходит следующим образом: объект исследования расположен внутри квадрата с размерами 1×1 см^2 и $N \times N$ единичных элементов (пикселей), где для сокращения времени обработки изображений N должно быть равно двойке в некоторой целой степени 2^n, $n = 1,2,3....$ Программа *fractal* использует быстрое фурье-преобразование. Квадрат модуля фурье-образа объекта хорошо моделирует картину интенсивности рассеяния в малоугловом приближении. Эта картина представляет собой зависимость интенсивности рассеяния от компонент вектора, соответствующего волновым векторам q_x, q_y, выраженных в обратных единицах длины реального пространства. Максимальное значение координаты q в пространстве Фурье вычисляется как $\pi N/X$, где X – общий размер изображения в единицах длины, N – размер изображения в пикселях, а X/N, соответственно, размер одного пикселя в единицах длины. Оси q_x, q_y делятся на N равных интервалов и минимальный размер в q-пространстве равен π/X.

Кривую форм-фактора объекта, аналогичную кривой малоуглового рассеяния получали, азимутально усредняя интенсивность по кольцу с радиусом $|q| = (\pi Ni/X)$ и шириной в 1 пиксель, используя программу *fractal*. График зависимости интенсивности от импульса $|q|$ для круга в двойном логарифмическом масштабе представлен на рис. 3. Здесь квадратами показаны значения ин-

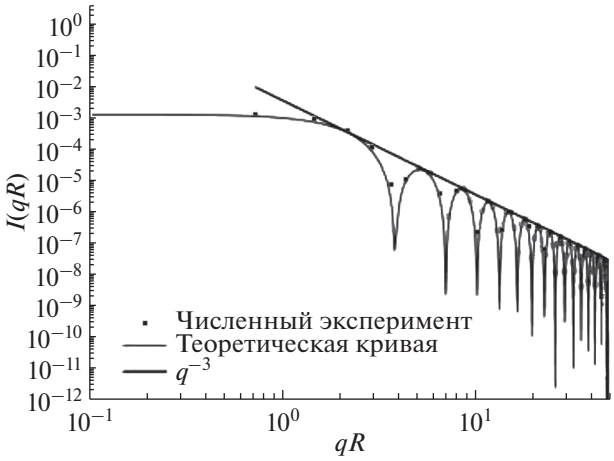

Рис. 3. Зависимость квадрата модуля фурье-образа (интенсивности) для круга от переданного импульса в двойном логарифмическом масштабе: квадраты – численный расчет, осциллирующая сплошная линия соответствует уравнению (4), линейная зависимость – q^{-3}.

тенсивности рассеяния, полученной в численном эксперименте, а сплошная кривая представляет собой теоретическую зависимость (уравнение (4)) для круга с радиусом $R = 0.165$ см.

Из рис. 3. видно, что значения, полученные в результате моделирования, практически ложатся на теоретическую кривую, при этом интенсивность максимумов спадает по мере роста q по степенному закону q^{-3}. Такое же поведения наблюдается и для других двумерных однородных нефрактальных объектов (квадрат, треугольник). Хорошее совпадение численного расчета с теоретической кривой говорит о корректной работе программы *fractal*. Для того, чтобы значения интенсивности, полученные в численном эксперименте, хорошо описывали кривую рассеяния нужно, чтобы несколько точек попадали на одну осцилляцию. Количество точек, приходящихся на одну осцилляцию, характеризуется отношением размера квадрата, в который помещен круг, т.е. размера самого изображения, к радиусу круга, при условии, что количество пикселей N, на которые разбита картина, остается постоянным. Так, количество точек, приходящихся на одну осцилляцию функции Бесселя, будет равно ($X/R \times 3/8$), где X – размер изображения, а R – радиус круга.

Несмотря на то, что необходимо несколько точек, приходящихся на одну осцилляцию, чтобы прописать все особенности кривой, следует отметить, что для определения фрактальной размерности, т.е. наклона огибающей, такое условие необязательно.

Рис. 4. Схема, иллюстрирующая принцип построения ковра Серпинского.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ В ДВУМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ МЕТОДОМ ЧИСЛЕННОГО ФУРЬЕ-АНАЛИЗА

Мы исследовали фрактальную размерность ковра Серпинского, принцип построения которого представлен на рис. 4. На первом шаге из центра квадрата со стороной 1 см вырезается другой квадрат со стороной 1/3 от начальной длины. В получившемся объекте можно выделить 8 квадратов со стороной 1/3 см, из центра которых на втором шаге вырезается еще по квадрату со стороной 1/9 см, и т.д. Для исследования был построен ковер Серпинского пятой генерации.

Поскольку все реальные фракталы имеют ограничения по размерам, как со стороны больших масштабов, так и со стороны малых, то необходимо контролировать соответствие размеров фрактального объекта размеру всего квадрата и минимальному размеру его разбиения на элементы. Минимальное значение переданного импульса равно 3.14 см$^{-1}$, что соответствует в реальном пространстве размеру всего квадрата с размерами 1×1 см^2. Поскольку максимальный линейный размер фрактала совпадает с размерами квадрата, то информацию о фрактальных свойствах объекта несут все точки зависимости из диапазона малых переданных импульсов. Максимальное значение переданного импульса равно 1600 см$^{-1}$, что соответствует в реальном пространстве размеру единичного элемента разбиения квадрата с размерами 0.002×0.002 см^2. При этом минимальный размер элемента, из которого состоит фрактал пятой генерации, равен 0.004×0.004 см^2 ($1/3^5$), что превосходит минимальный размер разбиения в два раза! Поэтому следует учитывать, что фрактальные свойства объекта в пространстве переданных импульсов ограничены со стороны больших импульсов величиной 785 см$^{-1}$ (равной $\pi \times 1/0.004$ см$^{-1}$).

Зависимость $I(q)$ аппроксимировали прямой в двойном логарифмическом масштабе в соответствии с выражением (3), при этом наклон прямой должен равняться значению фрактальной размерности со знаком минус.

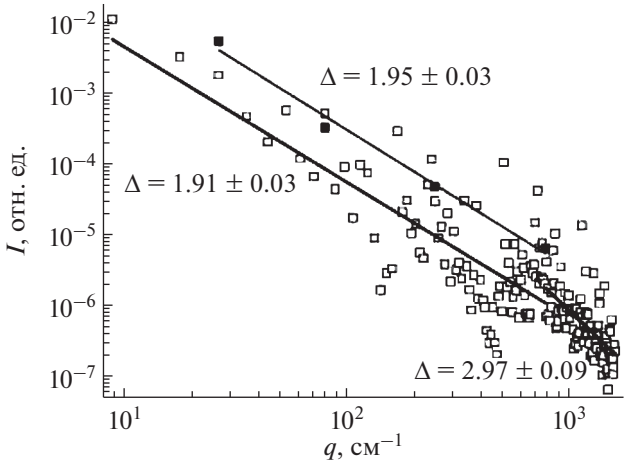

Рис. 5. Зависимость усредненной интенсивности от переданного импульса в двойном логарифмическом масштабе для ковра Серпинского пятой генерации (полые квадраты); усредненные по полосам данные (заполненные квадраты).

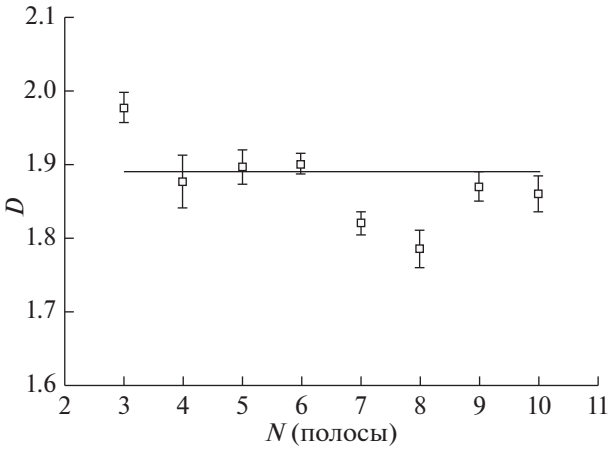

Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности от числа полос усреднения для шестой генерации ковра Серпинского.

Как видно из рис. 5, зависимость $I(q)$ можно описать прямой с наклоном -1.91 ± 0.03 в диапазоне переданных импульсов от 5 до 785 см$^{-1}$, т.е. там, где объект обладает фрактальными свойствами. Полученное значение корректно описывает в пределах погрешности фрактальные характеристики ковра Серпинского, фрактальная размерность которого, посчитанная теоретически, равна с точностью до последней цифры 1.89. При этом в диапазоне переданных импульсов от 785 до 1600 см$^{-1}$ зависимость $I(q)$ описывается прямой линией с наклоном -2.97 ± 0.09. Как показано выше на примере круга, это соответствует рассеянию на минимальном элементе фрактала, т.е. на однородном нефрактальном объекте в двумерно пространстве, обладающим резкой границей.

В большинстве случаев для регулярных фракталов на кривые рассеяния возникают осцилляции интенсивности, обусловленные регулярностью структуры. В этом случае аппроксимация прямой линией дает некорректное значение фрактальной размерности из-за того, что точки неравномерно расположены по оси абсцисс. В этом случае можно разбить весь диапазон q пространства, соответствующий фрактальному объекту, на полосы равной ширины в логарифмическом масштабе и усреднить все точки в каждой полосе, т.е. посчитать среднее арифметическое для каждой из полос. Как показано в работе [18], количество таких полос должно быть на одну меньше, чем номер генерации фрактала. Полученную таким образом зависимость $I(q)$ следует аппроксимировать прямой, наклон которой будет равен фрактальной размерности исследуемого объекта (черные квадраты на рис. 5). Для пятой генерации ковра Серпинского данные разбиваются на четыре полосы и получаемый наклон равен 1.95 ± 0.03, что также близок к теоретической размерности в пределах погрешности.

Для верификации метода была получена зависимость фрактальной размерности от количества полос усреднения для шестой генерации ковра Серпинского (рис. 6).

Видно, что при количестве полос усреднения от 4 до 6 фрактальная размерность соответствует теоретической (сплошная линия на графике) в пределах погрешности, однако наилучшее соответствие имеет фрактальная размерность, полученная при пяти полосах усреднения, что на одну меньше, чем номер генерации фрактала. Также была прослежена зависимость фрактальной размерности от номера генерации фрактала (рис. 7).

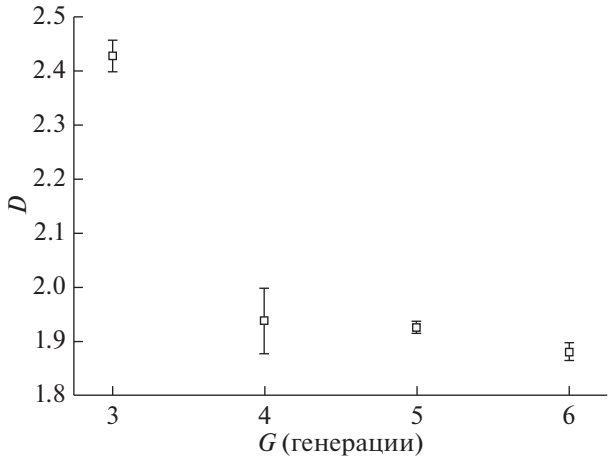

Рис. 7. Зависимость фрактальной размерности от номера генерации ковра Серпинского.

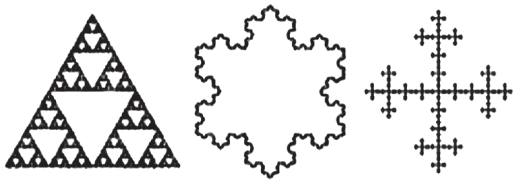

Рис. 8. Треугольник Серпинского, снежинка Коха и снежинка Вишека.

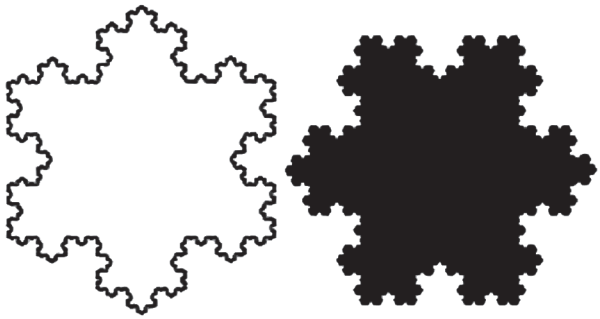

Рис. 9. Иллюстрация “плоскостного” и “приграничного” фрактала снежинки Коха.

Из графика на рис. 7 видно, что при увеличении номера генерации фрактальная размерность стремится к теоретической фрактальной размерности, а ковер Серпинского третьей генерации, по существу не является фрактальным объектом.

Используя методику, описанную выше, были также измерены фрактальные размерности и других геометрических двумерных фракталов: треугольника Серпинского, снежинки Коха и снежинки Вишека (рис. 8).

Полученные в численном эксперименте фрактальные размерности представлены в табл. 2.

В пределах погрешности полученные фрактальные размерности ковра Серпинского и треугольника Серпинского равны фрактальным размерностям, вычисленным теоретически. Некоторое несоответствие результатов численного эксперимента теоретическим значениям для снежинки Вишека и снежинки Коха связано с недостаточным числом генераций фрактального объекта, использованного в численном эксперименте. Видно, что все фрактальные размерности лежат в диапазоне от 1 до 2.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ “ПРИГРАНИЧНОГО” ФРАКТАЛА: СНЕЖИНКА КОХА

По аналогии с поверхностным фракталом, часто наблюдаемом методом малоуглового рассеяния в трехмерном пространстве [11–13], можно определить так называемый “приграничный” фрактал в двумерном пространстве, когда с одной стороны фрактальной границы пустота, а с другой однородная среда, т.е. объект закрашен. Для такого “приграничного” фрактала можно предположить по аналогии с поверхностным фракталом в трехмерном пространстве, что фрактальная размерность его будет равна $2d - \Delta$, где $d = 2$ – размерность пространства, Δ – наклон прямой, аппроксимирующей данные, лежащий в интервале от 2 до 3.

Для иллюстрации этого утверждения рассмотрим снежинку Коха, как простой, “плоскостной” фрактал, представляющий собой только линию границы. В качестве “приграничного” фрактала рассмотрим ту же снежинку, но с совершенно заполненной внутренней частью. Их вид представлен на рис. 9.

Для “плоскостного” фрактала снежинки Коха наклон кривой равен фрактальной размерности 1.35 ± 0.016, тогда как для “приграничного” фрак-

Таблица 2. Фрактальные размерности регулярных геометрических фракталов, определяемые численным методом с помощью фурье-анализа

	Фрактальная размерность вычисленная, D	Фрактальная размерность теоретическая
Ковер Серпинского	1.91 ± 0.03	1.89
Треугольник Серпинского	1.57 ± 0.012	1.585
Снежинка Коха	1.35 ± 0.016	1.262
Снежинка Вишека	1.32 ± 0.024	1.465

Таблица 3. Классификация фрактальных и нефрактальных объектов в двумерном пространстве

Класс объектов	Показатель степени Δ	Размерность объекта
2D-объект с гладкой границей	$\Delta = 3$	$D = 2$
“Плоскостной” (plane) фрактал	$1 < \Delta < 2$	$D_P = \Delta$
“Приграничный” (boundary) фрактал	$2 < \Delta < 3$	$D_B = 4 - \Delta$

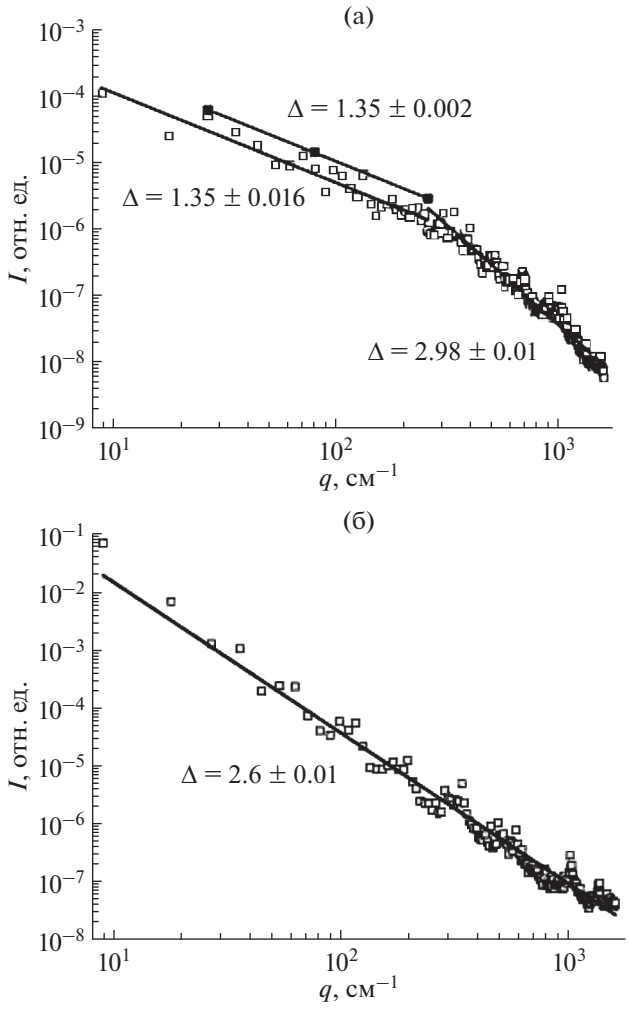

Рис. 10. Кривые форм-фактора для “плоскостного” (а) и “приграничного” (б) фрактала снежинки Коха.

тала снежинки Коха наклон кривой равен 2.6 ± ± 0.01 (рис. 10), что в пределах погрешности соответствует фрактальной размерности кривой Коха, рассчитанной по формуле $2d - \Delta$. Таким образом, можно сказать, что среди объектов двумерного пространства действительно существует аналог поверхностного фрактала в трехмерном пространстве.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все полученные результаты для двумерных фрактальных объектов можно обобщить в виде таблицы (табл. 3).

Для объекта с гладкой границей – круга – показатель степени равен трем, для обычного, назовем его “плоскостным”, фрактала в двумерном пространстве показатель степени или фрактальная размерность лежит в интервале от 1 до 2. Фрактальная размерность “приграничного” фрактала будет равна $(2d - \Delta)$, а показатель степени лежит в интервале от 2 до 3.

Таким образом, в данной работе, используя метод численного фурье-анализа, нами дополнена классификация фрактальных объектов в двумерном пространстве.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-12-00188.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peitgen H.O., Richter P.H.* The Beauty of Fractals. Berlin: Springer, 1986. 199 p.
2. *Mandelbrot B.* The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: Freeman, 1983.
3. *Зельдович Я.Б., Соколов Д.Д.* // Успехи физических наук. 1985. Т. 146. № 3. Р. 493.
4. *Морозов А.Д.* Введение в теорию фракталов. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 160 с.
5. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 262 с.
6. *Балханов В.К., Башкуев Ю.Б.* // Журн. технической физики. 2012. Т. 82. № 12. С. 126.
7. *Васин С.И., Харитонова Т.В., Филиппов А.Н.* // Коллоидный журн. 2011. Т. 73. № 2. С. 155.
8. *Симонян Г.С., Симонян А.Г.* // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 3. С. 268.
9. *Симонян Г.С., Симонян А.Г.* // Успехи современного естествознания. 2015. № 11. С. 93.
10. *Кроновер Р.М.* Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории. М.: Постмаркет, 2000.
11. *Bale H.D., Schmidt P.W.* Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 596.
12. *Teixeira J.* // J. Applied Crystallography. 1988. № 21. P. 781. https://doi.org/10.1107/S0021889888000263
13. *Po-zen Wong, Alan J.* Bray, Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. № 13. P. 786.
14. *Яшина Е.Г., Григорьев. С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 5. https://doi.org/10.7868/S0207352817090013
15. *Iashina E.G., Velichko E. V., Filatov M. V. et al.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. № 1. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.012411
16. *Zwiggelaar R., Bull C.R.* // Optical Engineering. 1995. V. 34. № 5. P. 1325.
17. *Zimnyakov D.A., Tuchin V.V.* // Applied Optics. 1996. V. 35. № 22. P. 4325. https://doi.org/10.1364/AO.35.004325
18. *Allain C., Cloitre M.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 5. P. 3566. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1402-9_16

19. *Гудмен Дж.* Введение в Фурье-оптику. М.: Мир, 1970. С. 116.
20. *Матвеев А.Н.* Оптика. М.: Высшая школа, 1985. 353 с.
21. *Wax A., Yang Ch., Backman V. et al.* // Biophysical J. 2002. V. 82. № 4. P. 2256. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75571-9
22. *Freysz E., Pouligny B., Argoul F., Arneodo A.* // Phys. Rev. Let. 1990. V. 64. № 7. P. 745. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.745
23. *Muzy J.F., Pouligny B.* // Physical Review A. 1992. V. 45. № 12. P. 8961. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.45.8961
24. *Зинчик А.А., Музыченко Я.Б., Смирнов А.В., Стафеев С.К.* // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2009. № 2(60). С. 17.
25. *Fienup J.R.* // Optics Letters. 1978. V. 3. № 1. P. 27.
26. https://github.com/tre3k/fractal.
27. *Fienup J.R.* // Applied Optics. 1982. V. 21. № 15. P. 2758.

Classification of the Fractal and Non-Fractal Objects in Two-Dimensional Space

P. M. Pustovoit[1, 2, *], E. G. Yashina[1, 2], K. A. Pshenichnyi[1, 2], S. V. Grigoriev[1, 2]

[1]*Department of Physics, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 198504 Russia*

[2]*Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre "Kurchatov Institute, Gatchina, 188300 Russia*

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

The method of numerical Fourier analysis is used to investigate fractal properties of 2D-objects with micrometer–centimeter sizes. This numerical method simulates the small-angle light scattering experiment. Different geometric 2D-regular fractals, as Serpinski carpet, Serpinski triangle, Koch snowflake and Vishek snowflake, have been studied. We can divide 2D-fractals in analogy of 3D, on "plane" and "boundary" fractals with fractal dimensions lying in the intervals from 1 to 2 and from 2 to 3 respectively. For the circle – object with a smooth boundary in 2D-model scattering curve decreases by the power law q^{-3}, where q is momentum transfer.

Keywords: fractals, Fourier analysis, small-angle light scattering, 2D objects.

УДК 543.421/424+544.18+544.16+543.42

СТРУКТУРНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ *sp*-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

© 2020 г. И. П. Иваненко[a], *, С. В. Краснощеков[b], А. В. Павликов[a], С. В. Дворяк[b], А. А. Дудин[c], В. В. Хвостов[a]

[a]*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

[b]*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

[c]*Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: ivanenko@physics.msu.ru*

Поступила в редакцию 02.02.2020 г.
После доработки 15.03.2020 г.
Принята к публикации 20.03.2020 г.

Методами туннельной, инфракрасной, рентгеновской фотоэлектронной, оже-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии исследованы структура и проводящие свойства углеродных пленок, синтезированных на различных металлических подложках (Al, Mo, Re, Ta, Ag, Cu и Pt). Изучено влияние материала подложки на свойства углеродной пленки. На основе неэмпирических квантово-механических расчетов проведен анализ экспериментальных колебательных спектров. Сделан вывод о зависимости работы выхода материала подложки от длины цепочечного фрагмента.

Ключевые слова: *sp*-углеродные пленки, спектроскопия комбинационного рассеяния света, полиин, кумулен, туннельная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оже-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, квантово-механические расчеты.

DOI: 10.31857/S1028096020120146

ВВЕДЕНИЕ

Атомы углерода могут находиться в трех гибридизированных состояниях – sp^1, sp^2 и sp^3, что позволяет создавать углеродные материалы с различной шириной запрещенной зоны. К примеру, графен с sp^2-типом гибридизации обладает нулевой шириной запрещенной зоны и максимальной подвижностью свободных носителей в отличие от алмаза с sp^3-типом гибридизации. Тонкие *sp*-углеродные пленки обладают уникальными свойствами, которые находят широкое применение в различных современных областях науки: в электронике, медицине и других [1, 2].

Хотя технологию синтеза углеродных пленок изучали с конца 60-х годов, идентификация структуры синтезированных пленок остается сложной задачей. В связи с тем, что углеродные материалы дают возможность создавать структуры как с высокой проводимостью (графен), так и с низкой (алмаз), технология получения подобных структур требует изменения параметров синтеза. В последнее десятилетие зафиксирован значительный прогресс в технических условиях синтеза, цель которых – создание структур с заданными свойствами. В результате был получен ряд известных углеродных материалов, таких как графен, карбин, углеродные нанотрубки. К сожалению, число исследовательских работ, направленных на изучение и анализ влияния роли материала подложки на рост углеродной пленки, явно недостаточно.

В настоящей работе в качестве объекта исследования были синтезированы углеродные пленки с *sp*-фрагментами методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного осаждения при комнатной температуре [3, 4] на ряде металлических подложек (Al, Mo, Re, Ta, Ag, Cu и Pt) в одном технологическом цикле. Для исследования свойств этих углеродных пленок использован широкий набор методов анализа, который включает в себя туннельную спектроскопию, комбинационное рассеяние света (КР), ИК-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), оже-спектроскопию, атомно-силовую микроскопию (АСМ), просвечивающую

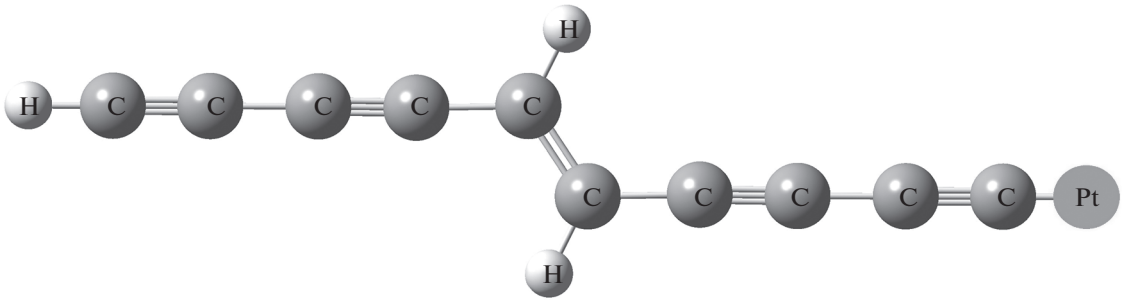

Рис. 1. Молекулярный скелет с замещенными атомами Pt.

электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеноструктурный анализ (РСА), а также теоретическое квантово-химическое моделирование колебательных спектров. Условия синтеза и стабильности исследуемых цепочечных углеродных структур, а также особенности их строения были изучены ранее [5, 6]. В настоящей работе проведена оптимизация условий синтеза с учетом материала подложки, необходимая для получения структур с заданными свойствами. В опубликованных работах на протяжении последних 40 лет уделялось мало внимания роли подложки, на которой синтезировали углеродные пленки, а также ее влиянию на процесс роста пленок. Поэтому исследование свойств пленок, полученных на металлических подложках с различной работой выхода, остается актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Углеродные пленки, содержащие *sp*-фрагменты, были синтезированы согласно методике [5, 6] на ряде металлических подложек: Al, Mo, Re, Ta, Ag, Cu и Pt. Пленки были получены в рамках одного технологического цикла. Применяемая методика синтеза основана на использовании низкотемпературной ионно-плазменной технологии [4]: в данном процессе выявляют фазовые превращения в конденсирующихся углеродных пленках при одновременном их облучении ионами инертного газа аргона. Особенностью методики является напыление синтезируемой пленки на подслой из Pt на основе данных о формировании карбиновой цепочки в присутствии атомов Pt, что было недавно представлено Кано и соавторами [7].

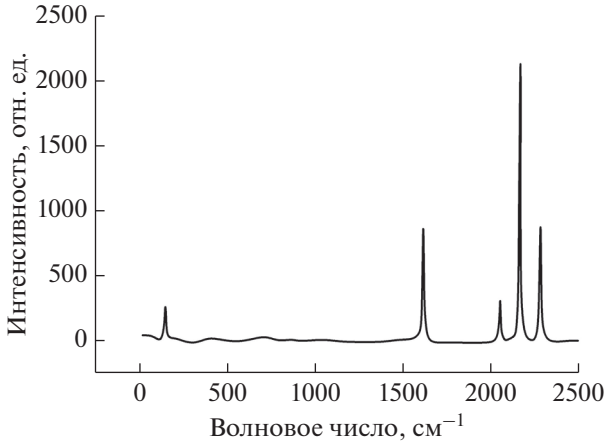

Рис. 2. Расчетный спектр молекулы с атомами Pt.

Для идентификации типа химической связи между атомами углерода, а также отнесения полученной пленки к полииновому или кумуленовому типу была использована КР-спектроскопия как неразрушающая методика анализа, дающая подробную информацию о синтезированной структуре. На рис. 1 представлен один из молекулярных скелетов. Весь исследованный набор состоит из фрагментов полииновых $(-C{\equiv}C-)_n$ (шесть и десять атомов углерода), а также кумуленовых $(=C=C=)_n$ (восемь и 12 атомов углерода) типа связи. Расчет проведен с использованием одиночного изгиба между углеродными линейными фрагментами. Помимо вариации типа связи между атомами углерода меняли расположение атомов замещения, в данном случае атомов платины. Рассчитанный колебательный спектр для такой структуры представлен на рис. 2. При моделировании концевых групп рассматривали атомы водорода и платины. Влияние концевых групп на вид спектров углеродных материалов хорошо описан в [8–12].

Геометрию структуры оптимизировали с использованием программного пакета Gaussian 09 [13]. Дальнейший расчет нормальных колебаний и моделирование спектров комбинационного рассеяния проводили с помощью программы [14–18]. Расчет структуры и гармонического силового поля осуществляли квантово-механическим методом с использованием скорректированного по Беке обменного функционала и кор-

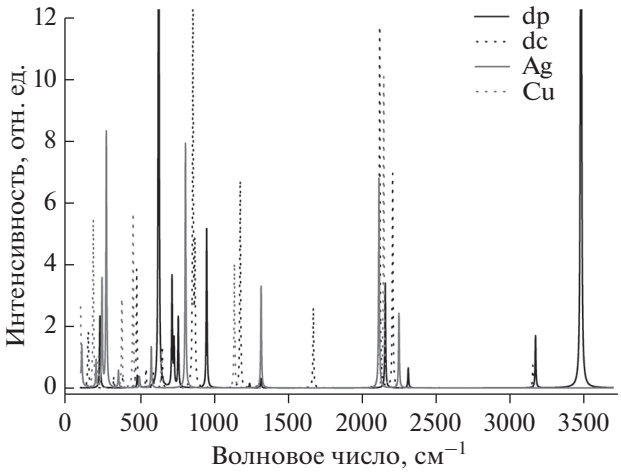

Рис. 3. Сравнительные ИК-спектры, рассчитанные с использованием атомов углерода и водорода: dp – полииновая структура с изгибом; dc – кумуленовая структура с изгибом; Ag и Cu – часть атомов замещены атомами серебра и меди соответственно.

реляционного функционала Ли–Ян–Парра с тремя параметрами (B3LYP) [19–22] и базисным набором 6-31+G(d,p) для моделирования концевых групп с водородом и платиной согласно [23]. Для идентификации примесей были рассчитаны ИК-спектры с использованием двойного гармонического приближения. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Они показали, что положения линий в рассчитанных спектрах значительно различаются в интервале 1000–1800 см$^{-1}$.

Следующим этапам анализа было исследование транспортных характеристик. С этой целью были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) с помощью туннельного микроскопа [24] (рис. 4). Как видно из приведенных ВАХ, осцилляции проводимости наблюдаются только для структуры металл–углеродная пленка–зонд. Кроме того, следует отметить, что ВАХ пленок на подложках, например, из Pt и Al, отличаются шириной запрещенной зоны [25, 26]. Осцилляции дифференциальной проводимости в углеродных и полупроводниковых структурах также наблюдались в [27–29]. Полученные расчетные длины линейных фрагментов для всех материалов подложки согласно [25, 30] представлены в предпоследнем столбце табл. 1. При среднем расстоянии 0.132 нм между атомами углерода в кумуленовой цепочке число атомов в линейном фрагменте $N = 17$.

Исследование методом туннельной спектроскопии позволяет получить информацию об электронной структуре гетеропереходов. Существуют два объяснения характера ВАХ синтезированных структур согласно двум типам сопротивлений: первое связано со структурой пленки, а второе – с туннельным барьером. Таким образом, измеряемая проводимость складывается из трех компонент: проводимости на границе раздела подложка–углеродная пленка, проводимости углеродной пленки и туннельной проводимости от поверхности пленки до зонда микроскопа. Поскольку проводимость тонкой углеродной пленки велика за счет малой толщины, лимитирующими факторами являются первая или третья составляющие. На границе раздела металл–углерод возникает потенциальный барьер, который определяется работой выхода металла подложки и уровнем Ферми углеродной пленки. Следовательно, для определения преобладающего механизма эмиссии необходимо построить ВАХ в координатах Шоттки и Фаулера–Нордгейма, что и продемонстрировано на рис. 5. Указанные ВАХ

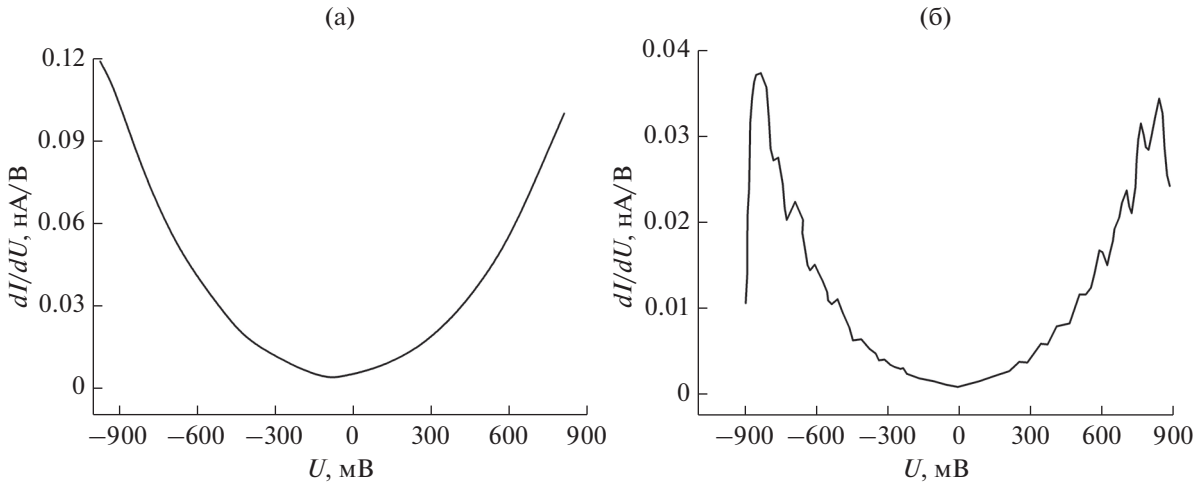

Рис. 4. Дифференциальные ВАХ: а – на участке подслоя Pt без пленки; б – пленок на подслое Pt.

Таблица 1. Расчетные параметры

Металл подложки	Средние значения периода осцилляций, В	Длина волны де Бройля λ_D, нм	Длина линейного фрагмента *d*, нм	Количество атомов
Pt	0.08	4.40	2.20	17

были построены для всех образцов (Al, Mo, Re, Ta, Ag, Cu) из [25, 26]. Как видно из рис. 5, во всех случаях наблюдается надбарьерная эмиссия с учетом эффекта Шоттки. Кроме того, ни на одной из подложек нет спрямления в координатах Фаулера–Нордгейма, что свидетельствует о незначительности вклада туннельного эффекта. Заметим, что все зависимости построены в одном диапазоне приложенных напряжений. Отсюда следует вывод, что для проводимости исследуемых пленок определяющим механизмом является инжекция электронов из металлической подложки. Отсутствие областей со спрямлением в координатах Фаулера–Нордгейма, т.е. областей, в которых будет оказывать влияние механизм туннельной проводимости, можно заключить, что других механизмов, влияющих на общую проводимость гетероструктуры, нет.

Единственное отличие ВАХ образцов – диапазон напряжений, в котором наблюдается четкая линейная зависимость в координатах Шоттки. Для пленок, напыленных на Al, Mo и Re, наблюдается спрямление во всем диапазоне приложенных напряжений, а для Cu – в диапазоне от 0.5 до 1.8 В, для Pt – в диапазоне от 170 до 700 мВ, для Ta – от 320 до 1300 мВ. Одним из факторов, объясняющих данную зависимость, является образование промежуточного слоя между подложкой и углеродной пленкой. Когда толщина слоя минимальна, контакт можно рассматривать как классический идеальный, ВАХ линейна. Если же толщина переходного слоя велика, ВАХ отклоняется от линейной зависимости, что и наблюдается для трех подложек, описанных выше.

Для выяснения основных факторов, влияющих на инжекционные свойства границы металлическая подложка–углеродная пленка, необходимо проанализировать атомную и электронную структуру материалов подложки и растущей пленки. Необходимо заметить, что на границе раздела образуются химические связи между атомами металлической подложки и растущей пленки. По обзорным РФЭ-спектрам, полученным на Kratos Ultra DLD (рис. 6), был определен химический состав синтезированных пленок. Основные химические элементы, содержащиеся в пленке, – это C, O, N. Содержание углерода колебалось в пределах от 84.85 до 87.97 мас. %, кислорода – от 9.08 до 10.85 мас. %, а азота – от 1.04 до 2.95 мас. %,

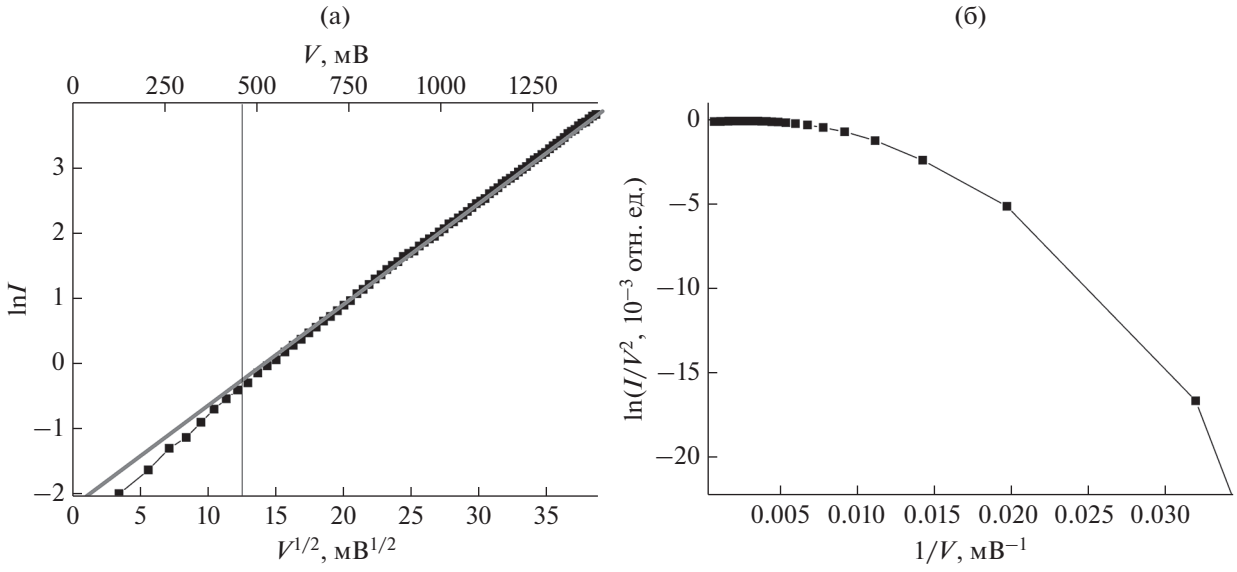

Рис. 5. ВАХ, построенные в координатах: а – Шоттки; б – Фаулера–Нордгейма на Re подложке.

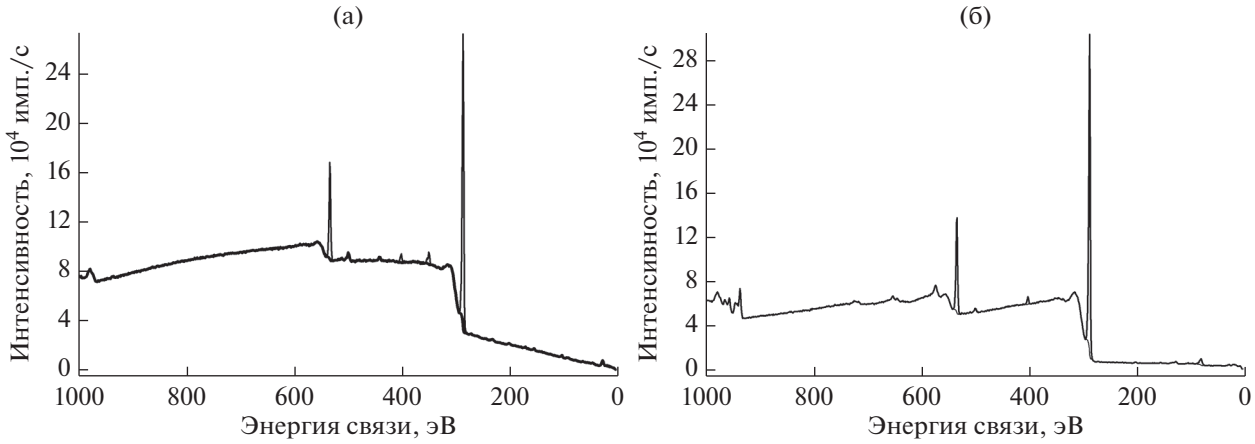

Рис. 6. Обзорные РФЭ-спектры пленок толщиной 100 нм, полученных на подложке: а – Ta; б – Cu.

что более наглядно представлено в виде графика на рис. 7.

Для обработки и интерпретации экспериментальных спектров был использован программный пакет CasaXPS [31], с помощью которого была проведена обработка данных, включающая в себя удаление фона неупругих потерь методом Ширли [32] и разложение на возможные гауссовы составляющие 1*s*-линии углерода с дальнейшей модификацией под контур экспериментального спектра. Такой подход дает возможность заняться интерпретацией полученных особенностей РФЭ-спектров (рис. 8). Разложение 1*s*-линии углерода в методе РФЭС связано с наличием химических связей C–O, C–N, C–H и со структурой углеродного материала. Химические связи и структурные эффекты приводят к смещению 1*s*-пика как в сторону больших, так и меньших значений энергии. Минимальный сдвиг по энергии связан с изменением типа гибридизации sp^2, sp^3, что дает отличие на долю электронвольта [33, 34]. Следующий сдвиг связан с наличием водорода – наблюдается смещение на 0.4–0.6 эВ [35]. Поскольку в пленке присутствуют N и O, необходимо исследовать смещение положения пика, связанное с ними (рис. 9). Видно, что концентрация кислорода не изменяется, следовательно, его концентрация не может влиять на структуру пленки. На рис. 10 изображена зависимость площадей под пиками, отнесенными к sp^1-, sp^2- и sp^3-типу гибридизации, и взято их соотношение.

На следующем этапе был проведен анализ оже-спектров (рис. 11). Спектры были нормированы по площади, что позволяет судить о количестве электронов в выбранном энергетическом диапазоне. Данные о высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) и синтетическом алмазе были получены на том же спектрометре, что и спектры синтезированных пленок, что дает возможность исключить приборные ошибки. Диапазону энергии от 0 до 20 эВ соответствует π-подзона в графитоподобных структурах. Из рис. 11 видно, что углеродная пленка, напыленная на Ta поверхность, в указанной области значений энергии не имеет никаких особенностей. Этот результат хорошо соответствует данным РФЭС (рис. 6). Отсутствие π-состояний в диапазоне до 20 эВ можно объяснить либо их отсутствием (π-связей для sp^3-формы углерода), либо их наличием в линейной структуре, для которой π-подзона смещается в область высоких энергий [36].

Синтезированные пленки на всех подложках отличаются от графита отсутствием π-подзоны в области до 20 эВ. Низкоэнергетический край

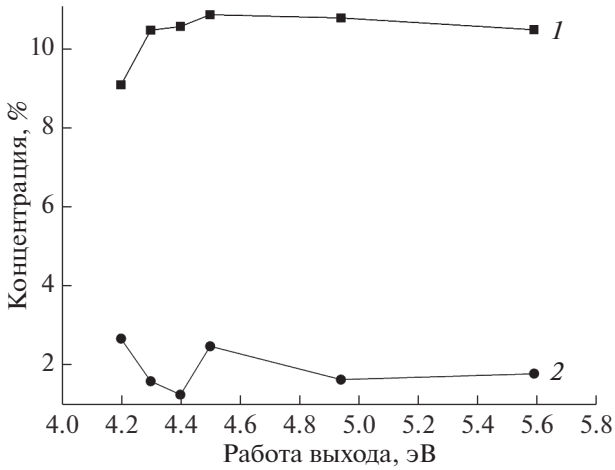

Рис. 7. Зависимость концентрации азота (*1*) и кислорода (*2*) от работы выхода материала подложки для пленок толщиной 100 нм.

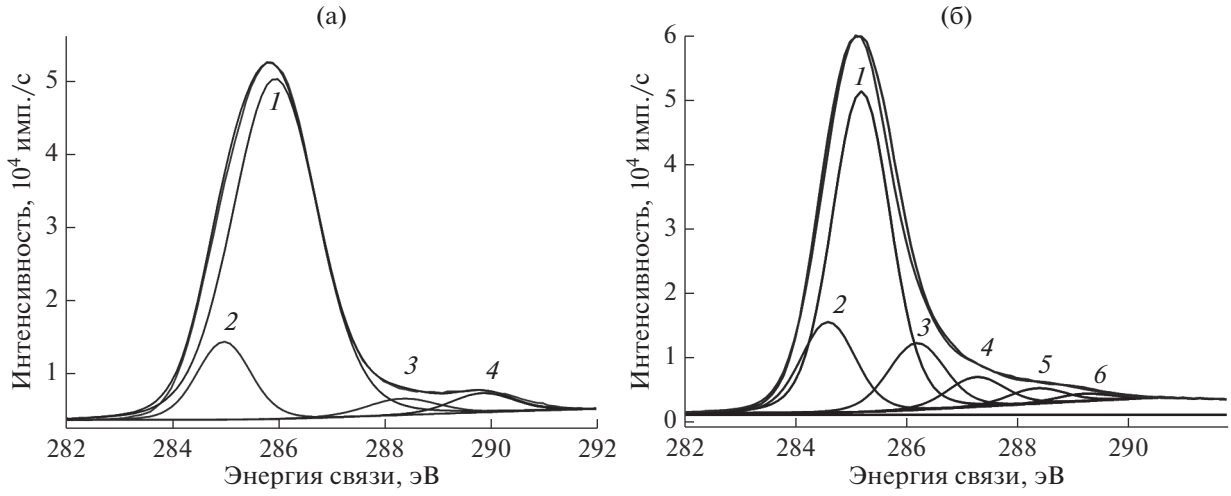

Рис. 8. Разложение на гауссовы составляющие C1*s*-пика для пленок, напыленных на подложки Ta (а) и Mo (б) с различной работой выхода: а – 5.0; б – 4.2 эВ.

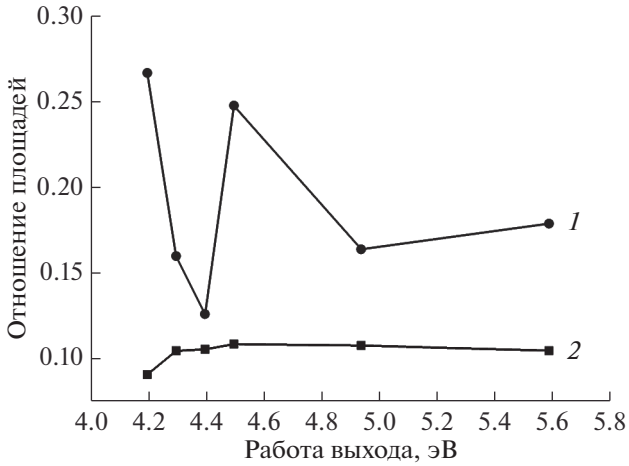

Рис. 9. Отношение концентрации азота (*1*) и кислорода (*2*) к концентрации углерода.

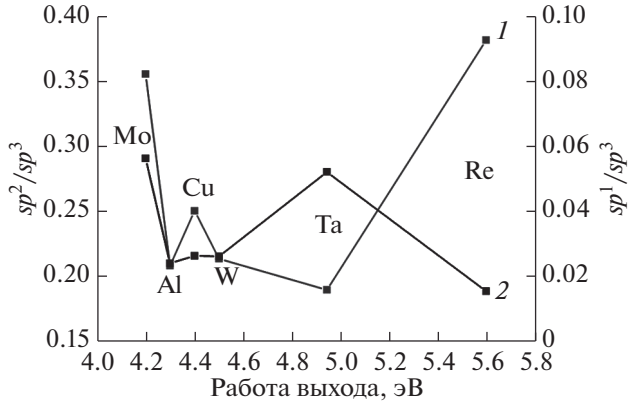

Рис. 10. Зависимость отношения площадей под пиками sp^1 (*1*), sp^2 (*2*) к площади под пиком sp^3-фазы углерода для подложек с разной работой выхода.

оже-спектров пленок совпадает с оже-спектром синтетического алмаза. Данный факт указывает на то, что в полученных пленках π-подзона, связанная с sp^2-связями электронов, отсутствует. Это может быть объяснено либо отсутствием π-электронов в полученных пленках (алмазоподобные пленки), либо наличием одномерной структуры, в которой π-подзона совпадает с σ-зоной с sp^2- и sp^3-связями. Анализ рис. 11 показывает, что второй вариант предпочтительнее.

Для интерпретации оже-спектров [37] было проведено их разбиение на π- и σ-электронные состояния. Все спектры построены относительно уровня вакуума. Смещение положения π-электронной подзоны в область более высоких энергий (табл. 2) означает образование *sp*-гибридизированных состояний [38]. Пики оже-спектров нельзя однозначно соотнести с типом гибридизации, но положение π-подзоны может дать информацию о структуре связи в синтезированном материале. Смещение π-подзоны в область высоких энергий может означать для цепочечных фрагментов, что π-подзона для тройных связей более жесткая, что и обуславливает это смещение. Указанное смещение связано с уменьшением длины связи между атомами углерода, что дает смещение в высокоэнергетическую область.

Данные РСА были собраны при пошаговом сканировании с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-RC, оснащенного графитовым анализатором кристалла и сцинтилляционным счетчиком (θ–2θ-сканирование, геометрия Брэгга–Брентано, CuK_α-излучение, диапазон 2θ 15°–110°) (рис. 12). Из рисунка видно, что на Ta подложке не наблюдаются пики в области идентифи-

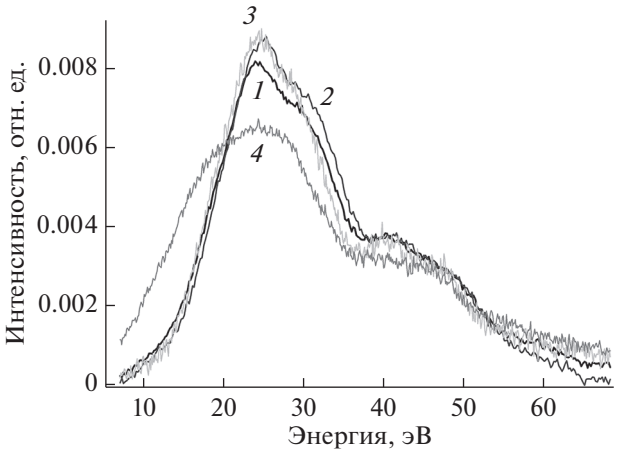

Рис. 11. Оже-спектр углеродной пленки на подложках: Cu (*1*); Ta (*2*); синтетического алмаза (*3*); ВОПГ (*4*).

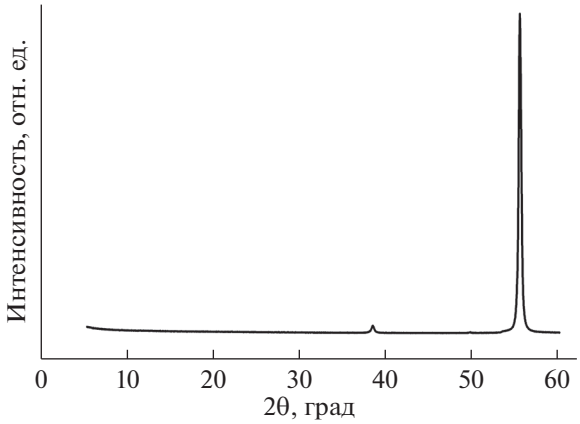

Рис. 12. Дифрактограмма пленки, полученной на Ta подложке.

кации цепочечных структур [39], что связано с образованием самых коротких линейных фрагментов при синтезе. Данные фрагменты не могут дать вклад в дифрактограмму. На остальных же дифрактограммах наблюдаются рефлексы в области образования цепочечных структур.

Наиболее отличающаяся структура пленки, полученной на Cu подложке, была дополнительно проанализирована методом ПЭМ (микроскоп JEM 2100F фирмы JEOL, 200 кВ, диаметр селективной апертуры 100 мкм). Для этого с использованием двулучевого микроскопа FEI Gelios G4X была подготовлена ламель (рис. 13), которую поместили на медную сетку для ПЭМ. Далее было получено изображение по толщине среза синтезированной структуры. На ПЭМ-изображении (рис. 14, вставка) отчетливо видны цепочки атомов углерода, образовавшиеся вблизи граничного слоя подложка–углеродная пленка. Высота этого слоя составляет порядка 5–10 нм, после слоя наблюдается рост аморфной структуры, что соответствует данным [6]. Расстояние между углеродными цепочками по толщине среза ~282 пм. Это может быть связано с образованием гексагональной структуры [6], расстояние между соседними цепочками составляет ~4 Å. По данным электронной спектроскопии структуру поверхностного слоя полученных пленок наилучшим образом можно описать с использованием кластерной модели с sp^1-связями между кластерами.

ВЫВОДЫ

Из результатов измерений и расчетов можно сделать ряд выводов. Напыление в условиях ионной стимуляции ведет к образованию цепочечных структур в пленках. Исследование методами КР и электронной спектроскопии показали, что материал подложки влияет на структуру растущей пленки. Обнаружено, что медная подложка обеспечивает наибольшую длину линейного фрагмента. Максимальное содержание *sp*-связей получено в случае танталовой подложки. Рост цепо-

Таблица 2. Данные, полученные из анализа оже-спектров

Образец	Положение				Площадь			
	Основной	1	2	3	Основной	1	2	3
Ta	33.96	26.90	41.31	50.28	10.46	1.39	2.64	5.35
W	32.06	24.70	39.41	47.20	11.70	1.46	2.05	6.65
Mo	32.82	24.99	41.63	48.97	13.68	1.03	2.51	2.57
Cu	32.98	25.64	40.49	48.48	10.57	1.10	3.33	4.84
Re	33.15	25.30	40.90	48.50	13.60	0.96	2.41	3.70
Al	33.50	24.20	42.30	49.30	14.70	0.70	1.90	2.52
Алмаз	33.55	26.11	41.48	50.00	10.34	1.70	3.70	3.40
ВОПГ	34.14	23.40	50.00	56.50	20.00	2.60	2.50	2.92

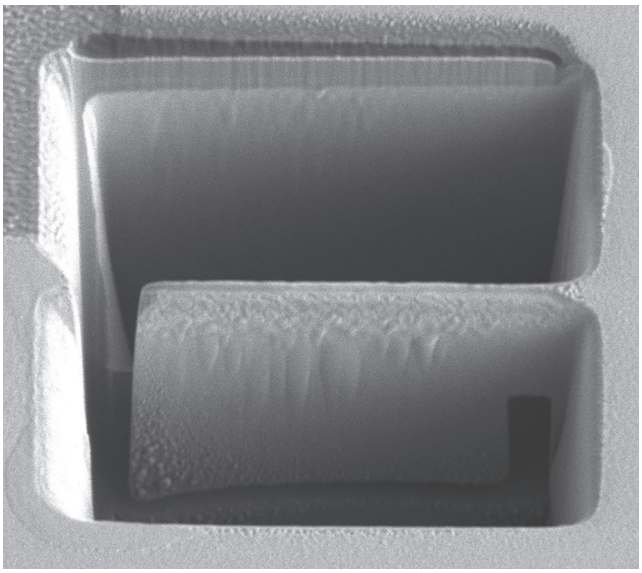

Рис. 13. Изображение подготовленной ламели до перенесения на сетку для ПЭМ.

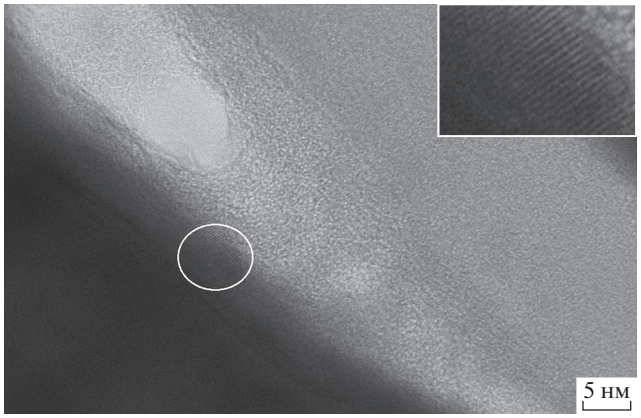

Рис. 14. ПЭМ-изображение синтезированной углеродной пленки. На вставке – увеличенное изображение выделенной области.

чечной структуры происходит в граничной области металл-углеродная пленка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность доценту Гайнуллину И.К. и научному сотруднику Левину Э.Е. за участие в анализе и обсуждении результатов исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров А.Ф., Гусева М.Б., Корнеева Ю.В. и др.* // Новые углеродные материалы: получение, исследование, перспективы применения. М.: Наука, 2013. С. 5.
2. *Александров А.Ф., Гусева М.Б., Новиков Н.Д. и др.* // Новые углеродные материалы: получение, исследование, перспективы применения. М.: Наука, 2013. С. 10.
3. *Babaev V.G., Guseva M.B., Novikov N.D. et al.* // Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications / Cataldo F. Ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. P. 219.
4. Patent US6355350B1 (USA). Tetracarbon / Tetra Consult Ltd. Guseva M.B., Novikov N.D., Babaev V.G. et al. // 12.03.2002. 14 p.
5. *Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 3. С. 16.
6. *Khvostov V.V., Ivanenko I.P., Streletskiy O.A. et al.* // JETP Lett. 2013. V. 97. P. 231. https://doi.org/10.1134/S0021364013040097
7. *Kano E., Takeguchi M., Fujita J., Hashimoto A.* // Carbon. 2014. V. 80. P. 382.
8. *Milani A., Tommasini M., Russo V. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 480. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.49
9. *Korobova J.G., Bazhanov D.I.* // JETP Lett. 2011. V. 93. P. 652. https://doi.org/10.1134/S0021364011110063
10. *Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ж.Н.* // Успехи химии. 1982. № 5. С. 736.
11. *Casari C.S., Russo V., Li Bassi A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 013111. https://doi.org/10.1063/1.2430676
12. *Tarakeshwar P., Buseck P.R., Kroto H.W.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 1675. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00671
13. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian'03, Revision B.03. Pittsburgh, 2003.
14. *Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф.* // Ж. Физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 690701.
15. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 14. P. 3691.
16. *Krasnoshchekov S.V., Craig N.C., Boopalachandran P. et al.* // J. Phys. Chem. 2015. V. 119. № 43. P. 10706.
17. *Panchenko Y.N., Krasnoshchiokov Y.N., Bock C.W.* // J. Comput. Chem. 1988. V. 9. № 5. P. 443.
18. *Краснощеков С.В., Нечаев В.В., Исаева Е.В., Степанов Н.Ф.* // Вестн. МГУ. Сер. Химия. 2010. Т. 51. №1. С. 27.
19. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
20. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
21. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
22. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, revision A.1, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
23. https://bse.pnl.gov/bse/portal.
24. http://www.nanoscopy.ru.
25. *Иваненко И.П., Краснощеков С.В., Павликов А.В.* // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 6. С. 768.
26. *Иваненко И.П., Краснощеков С.В., Павликов А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 7. С. 54.

27. *Maslova N.S., Oreshkin S.I., Panov V.I., Savinov S.V.* // JETP Lett. 1998.V. 67. № 2. P. 146.
28. *Maslova N.S., Moiseev Vu.N., Savinov S.V.* // Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1993. V. 58. № 7. P. 524.
29. *Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И., Розанов В.В., Шаронова Л.В.* // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 12. С. 1460.
30. *Хвостов В.В., Иваненко И.П., Стрелецкий О.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 4. С. 231.
31. http://www.casaxps.com.
32. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
33. *Titantah J.T., Lamoen D.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 1311.
34. *Haerle R., Riedo E., Pasquarello A., Baldereschi A.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. P. 045101.
35. *Dementjev A.P., de Graaf A., van de Sanden M.C.M. et al.* // Diamond Related Mater. 2000. V. 9. P. 1904.
36. *Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Guseva M.B. et al.* // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 3. P. 399.
37. *Remarker D.E.* Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Briggs D., Grant J.T. Ed. Chichester–Manchester: IMPublications–SurfaceSpectra, 2003. 900 p.
38. *Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Khvostov V.V. et al.* // Carbon. 1987. V. 25. Iss. 6. P. 735.
39. *Wang M.F.K., Lu H., Yanga Y., Nuttb S.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 7098.

Structural and Transport Features of *sp*-Carbon Films Synthesized by an Impulse Plasma Deposition on Various Metal Substrates

I. P. Ivanenko[1, *], S. V. Krasnoshekov[2], A. V. Pavlikov[1], S. V. Dvoryak[2], A. A. Dudin[3], V. V. Khvostov[1]

[1]*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia*

[2]*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, 119991 Russia*

[3]*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ivanenko@physics.msu.ru*

Using the methods of tunneling, infrared, X-ray photoelectron, Auger spectroscopies, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, we studied the structure and conductive properties of carbon films synthesized on various metal substrates (Al, Mo, Re, Ta, Ag, Cu and Pt). The effect of the substrate material on the properties of the carbon film was studied. Based on non-empirical quantum-mechanical calculations, an analysis of experimental vibrational spectra is carried out. The work function of the substrate material was concluded to depend on the length of the chain fragment.

Keywords: *sp*-carbon films, Raman spectroscopy, polyine, cumulen, tunneling spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Auger spectroscopy, X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, quantum-mechanical calculations.

УДК 538.95

ЗАХВАТ ДЕЙТЕРИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОЛЬФРАМА, ОБРАЗОВАННОМ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2020 г.
З. Р. Арутюнян[a], *, О. В. Огородникова[a], А. С. Аксенова[a], Ю. М. Гаспарян[a], В. С. Ефимов[a], М. М. Харьков[a], А. В. Казиев[a], Н. В. Волков[a]

[a] *Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия*

**e-mail: arutyunyan@plasma.mephi.ru*

Поступила в редакцию 24.02.2020 г.
После доработки 29.03.2020 г.
Принята к публикации 02.04.2020 г.

Предварительное облучение образца вольфрама низкоэнергетическими ионами гелия (80 эВ, поток 10^{21} м$^{-2}$ · с$^{-1}$) при температуре 1200–1250 K в установке с индукционным ВЧ-разрядом привело к формированию наноструктурированного поверхностного слоя вольфрама, называемого “пухом”. Затем осуществляли серию отжигов образца и облучение ионами D_3^+ с энергией 2 кэВ (ион D с энергией 0.67 кэВ) при малых дозах 10^{19}–10^{20} м$^{-2}$. Анализ накопления дейтерия на каждом этапе проводили с помощью термодесорбционной спектроскопии in situ. С уменьшением концентрации гелия в образце характер захвата дейтерия существенно изменялся. При больших концентрациях гелия накопление дейтерия было мало. Отжиг в интервале температур 1000–1400 K приводил к десорбции гелия, модификации поверхностного слоя и дефектов и, как следствие, к увеличению амплитуды и смещению основного пика десорбции дейтерия в сторону больших температур. Отжиг при температуре 1600 K приводил к удалению наноструктурированного “пуха” на поверхности вольфрама и снижению накопления дейтерия вследствие увеличения коэффициента отражения от более гладкой поверхности.

Ключевые слова: дейтерий, гелий, термодесорбционная спектроскопия, вольфрам, плазма, термоядерный синтез.

DOI: 10.31857/S1028096020120067

ВВЕДЕНИЕ

Гелий является продуктом дейтерий-тритиевой реакции и будет естественной примесью в плазме термоядерных реакторов [1]. Вольфрам будет использован в качестве основного материала обращенных к плазме элементов в экспериментальной установке термоядерного синтеза ИТЭР в области дивертора [2]. Внедрение гелия в обращенные к плазме элементы приводит к существенной модификации поверхности, что может быть причиной повышенной эрозии, а также влиять на скорость накопления изотопов водорода в стенках термоядерных установок. Под действием гелия в поверхностном слое вольфрама образуются вакансионные комплексы гелия и более крупные пузыри, которые могут быть сильными ловушками для дейтерия [3]. С другой стороны, в целом ряде экспериментов наблюдается снижение накопления дейтерия в вольфраме при добавлении примеси гелия в дейтериевую плазму [4, 5].

В ИТЭР вольфрам будет использован в диверторной области, где будет подвержен мощным потокам тепла и частиц из плазмы, а температура поверхности в зоне максимальных нагрузок будет достигать 1573 K даже без учета импульсных нагрузок [6]. В [7] впервые показано, что в этих условиях на поверхности вольфрама может формироваться сильно развитая поверхность, так называемый “пух”. Это явление активно исследовали в последние годы [8–10]. В настоящей работе изучено влияние формирования “пуха” на поверхности вольфрама на эффективность захвата ионов дейтерия в поверхностном слое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальной серии был использован образец размером 12 × 12 мм, отрезанный от фольги поликристаллического вольфрама толщиной 50 мкм и чистотой 99.95% (производство Plansee, Австрия). Плазменное облучение проводили на компактной плазменной установке “ВЧИ разряд” с индукционным ВЧ-разрядом (подробное описание в [11]). Остаточное давле-

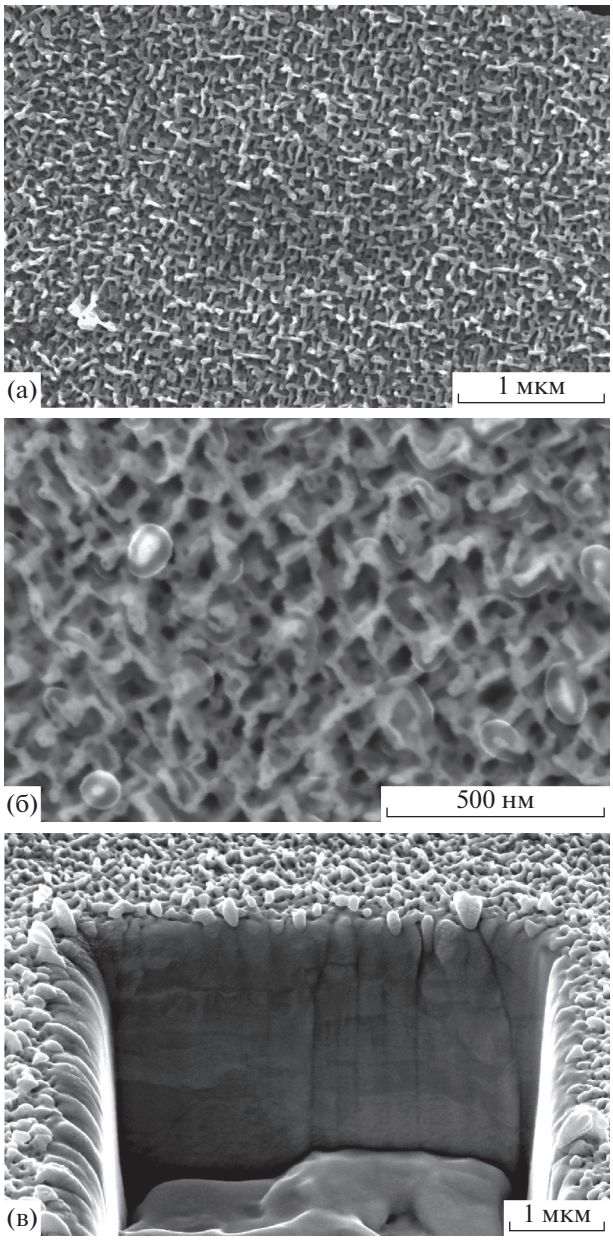

Рис. 1. Изображения поверхности вольфрама после облучения гелиевой плазмой при температуре 1200–1250 K и дозе 8×10^{24} м$^{-2}$, полученные с помощью растровой электронной микроскопии: а, б – вид сверху, в – поперечное сечение

ние в камере 5×10^{-5} Па. Продольное магнитное поле на оси составляло 15×10^{-4} Тл, а смещение на образцы подавали в импульсном режиме с частотой 100 кГц и коэффициентом заполнения 80%. Образцы перед установкой были предварительно очищены в ультразвуковой ванне в растворе спирта и помещены с помощью ввода движения в центр камеры перпендикулярно оси магнитного поля. Далее поверхность образца очищали в аргоновой плазме в течение 5 мин при подаче отрицательного потенциала на образец – 100 В и мощности в разряд 1700 Вт.

Облучение в гелиевой плазме проходило при потенциале образца 80 В, мощности в разряде от 2000 Вт и потоке ионов на образец ~1.5×10^{21} м$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$. Температура поверхности в ходе облучения составляла ~1250 K. Время облучения было 1 ч, что достаточно для формирования на поверхности вольфрамового “пуха” [7, 8]. На рис. 1 приведены изображения поверхности (рис. 1а, 1б) и поперечного сечения (рис. 1в) после облучения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (микроскоп Hitachi S5500). Вся поверхность покрыта волокнами толщиной около 30 нм и длиной порядка 100 нм (более подробное описание структуры представлено в [11]).

Последующие эксперименты проводили на ионно-пучковой установке “Медион” [3] после нахождения образца в атмосфере. Остаточное давление в камере облучения составляло менее 10^{-6} Па. Образец устанавливали с помощью ввода движения через шлюзовую камеру. На вводе движения за образцом помещали нагреватель, температуру контролировали с помощью вольфрам-рениевой термопары, приваренной непосредственно к образцу. Наличие многоступенчатой системы дифференциальной откачки позволяет минимизировать давление рабочего газа в камере облучения и проводить анализ захвата гелия и дейтерия методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) *in situ*, т.е. непосредственно в камере облучения ионами дейтерия без контакта с атмосферой.

Облучение проводили при комнатной температуре моноэнергетическим масс-сепарированным пучком ионов D_3^+ с энергией 2 кэВ (ион D с энергией 0.67 кэВ), что ниже порога образования пар Френкеля в вольфраме. Использовали малые дозы облучения 10^{19} и 10^{20} м$^{-2}$, для того чтобы характеризовать взаимодействие дейтерия с образованными гелием дефектами и не создавать дополнительные дефекты аналогично [3, 12, 13]. Последовательность облучения и параметры приведены в табл. 1.

Продолжительность паузы между облучением и ТДС строго контролировали во всех экспериментах, она составляла 120 мин. Скорость линейного нагрева образца в ходе ТДС 2 K/с, максимальная температура нагрева 1000 K. В экспериментах № 1–5 образец вначале облучали ионами дейтерия, затем проводили ТДС-анализ до температуры 1000 K. Охлаждение образца начиналось сразу после достижения максимальной температуры без дополнительного выдерживания. В экспериментах № 6–9 образец предварительно выдерживали в течение 30 мин при температурах 1000, 1200, 1400 и 1600 K соответственно (температура в данном случае поднималась нелинейно не более чем за 30 с). После охлаждения процеду-

Таблица 1. Сводная информация о параметрах облучения ионами дейтерия и интегральном накоплении гелия и дейтерия во всех проведенных экспериментах

№	Отжиг, мин	Температура, K	Доза, $м^{-2}$	Выход гелия, 10^{19} $м^{-2}$	Выход дейтерия, 10^{18} $м^{-2}$
1	0	1000	10^{19}	20	0.65
2	0	1000	10^{19}	1.3	На уровне фона в камере
3	0	1000	10^{20}	0.7	2.3
4	0	1000	10^{19}	0.6	На уровне фона в камере
5	0	1000	10^{20}	0.45	3.5
6	30	1000	10^{19}	0.1	На уровне фона в камере
7	30	1200	10^{19}	6.1	2.1
8	30	1400	10^{19}	0.35	3.2
9	30	1600	10^{19}	0.15	1.6

ра была аналогичной экспериментам № 1–5, т.е. проводили облучение ионами дейтерия и ТДС до 1000 K. Выход газов из образца регистрировали при помощи квадрупольного масс-спектрометра Hiden Hal 51, позволяющего проводить измерения с изменением энергии ионизирующих электронов для разрешения сигналов газов D_2 и He. В данной экспериментальной серии измерения проводили с энергией 19 эВ (ниже порога ионизации гелия) для получения сигнала дейтерия, а также с энергией 31 эВ для получения суммарного сигнала дейтерия и гелия. Поток гелия пересчитывали из соотношения сигналов при 19 и 31 эВ с учетом калибровочных коэффициентов для гелия и дейтерия для обоих значений энергии (подробнее в [3, 14]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Десорбция гелия

В экспериментах [11, 15] было показано, что в ходе термодесорбционной спектроскопии гелий может продолжать выходить из вольфрама вплоть до 2500 K. В настоящих экспериментах максимальная температура в ходе ТДС была ограничена 1000 K, так как, с одной стороны, согласно данным просвечивающей микроскопии [16] при больших температурах начинается активное изменение структуры поверхности, а именно постепенная усадка и укрупнение вольфрамовых волокон, вызванное агломерацией гелиевых пузырьков и десорбцией гелия вплоть до исчезновения пуха при отжиге в течение 25 мин при температурах, превышающих 1273 K. С другой стороны, нагрева до этой температуры обычно достаточно для выделения всего дейтерия из образца. Максимальная температура ТДС также ниже температуры облучения гелием, тем не менее, на рис. 2а можно видеть, что при проведении первого этапа ТДС после облучения дейтерием выходит достаточно большое количество гелия. Интегральное количество вышедшего гелия (рис. 2б) составило 2×10^{20} $м^{-2}$, т.е. 1/5 часть общего захваченного гелия, если сравнивать с аналогичными экспериментами [3, 11, 15], в которых общее количество гелия 1×10^{21} $м^{-2}$ было измерено при нагреве до температуры 2500 K.

Положение пиков термодесорбции хорошо согласуется с предыдущими экспериментами [11, 15], проведенными в близких условиях на той же установке, в которых пики ТДС наблюдались при температурах 530 и 1120 K, а также свыше 1500 K. Появление низкотемпературных пиков десорбции гелия после высокотемпературного облучения, как было показано в недавних экспериментах по имплантации ионным пучком [15], может быть вызвано контактом с воздухом. Ненулевая десорбция гелия наблюдалась также и в ходе трех следующих измерений ТДС, однако количество вышедшего из образца гелия с каждым разом уменьшалось (рис. 2).

Выход гелия после отжига в течение 30 мин при температуре 1000 K, так же, как и при измерении ТДС после него, был на уровне фона. Однако после отжига при больших температурах (1200, 1400, 1600 K) выход гелия снова наблюдался (рис. 3). Каждый раз поток десорбции гелия увеличивался сразу после повышения температуры отжига образца и постепенно уменьшался со временем. Максимальное газовыделение наблюдалось в ходе отжига при температуре 1200 K, при дальнейшем увеличении температуры количество выделившегося гелия снижалось. В [16] количество вышедшего из образца гелия при отжиге 1273 K тоже уменьшалось по сравнению с отжигом при 1173 K, что согласуется с данными настоящей работы. В [16] при отжиге при 1073 K количество гелия, выделившегося из образца, было меньше, чем после отжига при 1173 K, однако отжигу при 1073 K предшествовал длительный от-

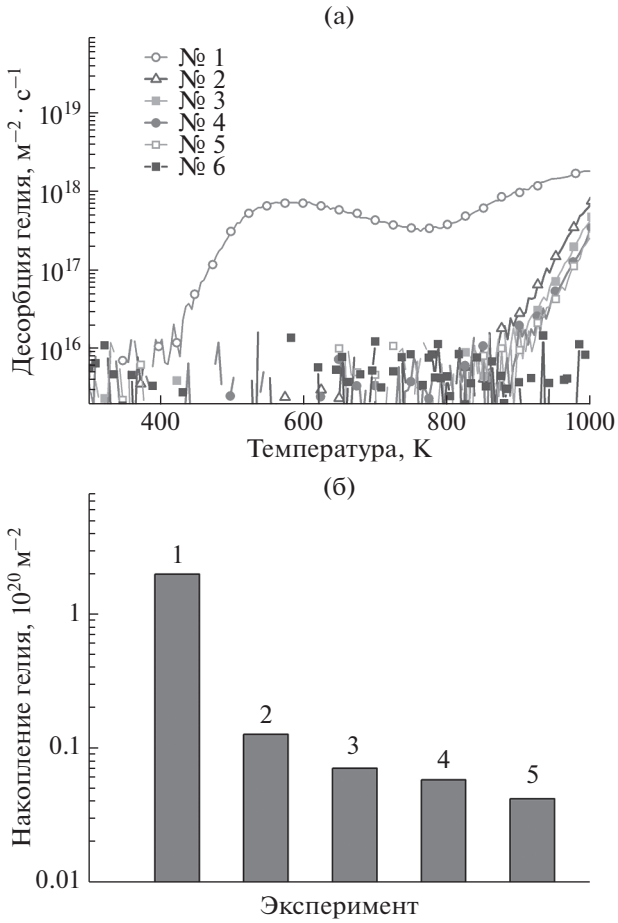

Рис. 2. Серия последовательных ТДС-анализов образца после облучения ионами дейтерия при дозе 10^{19} (эксперименты 1, 2, 4, 6) и 10^{20} м$^{-2}$ (эксперименты 3, 5) до проведения длительного отжига: а – спектры термодесорбции гелия из образца (эксперимент 6 – отжиг при 1000 K в течение 30 мин); б – интегральное количество вышедшего гелия при каждом анализе.

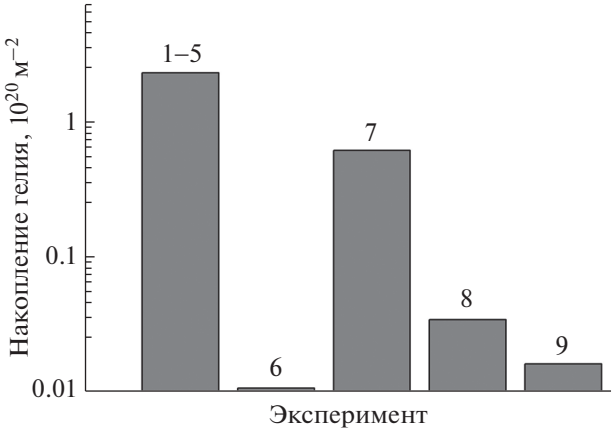

Рис. 3. Интегральный выход гелия из образца при температуре до 1000 K (эксперименты 1–5) и в серии последовательных отжигов в течение 30 мин при температурах 1000 (эксперимент 6), 1200 (эксперимент 7), 1300 (эксперимент 8) и 1400 K (эксперимент 9).

жиг при температурах 773, 873 и 973 K, что может влиять на результаты эксперимента.

Десорбция дейтерия

Первое облучение ионами дейтерия проводили при дозе 1×10^{19} м$^{-2}$, аналогично предыдущим экспериментам в [3, 13, 17]. При этой дозе дейтерий заполняет ловушки вблизи зоны внедрения. При большой концентрации свободных центров захвата в поверхностном слое вольфрама накопление в предыдущих экспериментах было на уровне $(2–3) \times 10^{18}$ м$^{-2}$, что близко к полному захвату дейтерия с учетом коэффициента отражения. В [3] в спектрах наблюдались пики, соответствующие наиболее сильным ловушкам. Следует отметить, что в [3] предварительное облучение ионами He^+ проводили с энергией 3 кэВ при комнатной температуре, и после дозы 5×10^{21} м$^{-2}$, когда была достигнута предельная концентрация гелия, накопление дейтерия (при дозе 1×10^{19} м$^{-2}$) было на уровне фона. Концентрация гелия после плазменного облучения в поверхностном слое находится, согласно [15], приблизительно на том же уровне ~10^{21} м$^{-2}$. Однако частичное освобождение ловушек вполне можно ожидать в силу большой температуры облучения.

Результаты настоящей работы показали, что после первого облучения десорбция дейтерия происходила в области температур 700–900 K с максимумом при температуре 790 K (рис. 4). Интегральное количество захваченного дейтерия оказалось 6.5×10^{17} м$^{-2}$. Исходя из положения пика термодесорции дейтерия и сравнения с [13, 17] можно сказать, что дейтерий захватывается в энергетически достаточно глубокие ловушки с энергией связи свыше 2 эВ. Такая энергия может быть при абсорбции на поверхности гелиевых пузырьков или в вакансионных комплексах. Однако при втором и последующем аналогичном облучении дозой 10^{19} м$^{-2}$ выход дейтерия при измерении ТДС больше не наблюдался. Детально изменение структуры при нагреве до 1000 K в работе не исследовали, однако можно предположить, что после нагрева до 1000 K выход гелия из сильно напряженной структуры гелиевого пуха вызвал резкое изменение структуры. Отсутствие накопления дейтерия говорит либо о его ускоренном выходе из вольфрама при имплантации, либо об отсутствии центров захвата. Ускоренный выход дейтерия из вольфрама при имплантации может быть связан с полем напряжений, вызванных гелиевыми пузырьками [4].

При большей дозе облучения дейтерием (10^{20} м$^{-2}$) некоторое количество дейтерия захва-

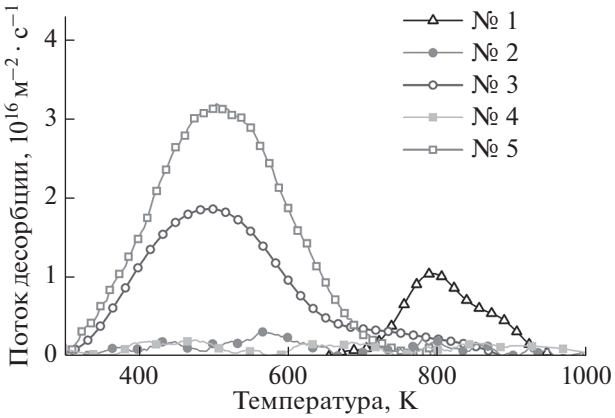

Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия из образца, облученного при температуре 300 К ионами дейтерия при дозе 10^{19} (эксперименты 1, 2, 4) и 10^{20} м$^{-2}$ (эксперименты 3, 5).

тывается в образце, но выходит преимущественно при достаточно небольших температурах с максимумом потока десорбции при 500 К (рис. 4). Можно видеть также небольшой пик в области 800 К. Достаточно небольшое интегральное количество захваченного дейтерия говорит о том, что эффективность его захвата по-прежнему небольшая, но более длительное облучение, по всей видимости, позволяет заполнить большее количество ловушек и на большей глубине.

Во всех предыдущих измерениях после достижения температуры 1000 К нагрев выключали и образец охлаждали медленно (30 мин) до комнатной температуры. В следующей серии первый эксперимент был сделан после отжига при температуре 1000 К в течение 30 мин. Как видно из рис. 5а, десорбция дейтерия в этом случае снова не наблюдалась (на уровне фона), и не было дополнительного выхода гелия (рис. 2а), что свидетельствует о том, что дополнительное время отжига вплоть до 30 мин не приводит к существенной модификации приповерхностного слоя.

Далее были проведены аналогичные эксперименты с отжигом при 1200, 1400 и 1600 К. Уже после отжига при температуре 1200 К в спектрах термодесорбции снова можно было видеть выход дейтерия с максимумом при ~500 К, что говорит об относительно слабой энергии связи дейтерия с дефектами. С увеличением температуры отжига основной пик десорбции дейтерия постепенно смещался в сторону больших температур, а именно ~550 и ~650 К после отжига 1400 и 1600 К соответственно. На рис. 3 видно, что увеличение температуры отжига приводило к дополнительному выходу гелия из образца, что может говорить о частичном освобождении дефектов или о дополнительной модификации поверхностного слоя. Заметим, что при температуре образца 1200 К на-

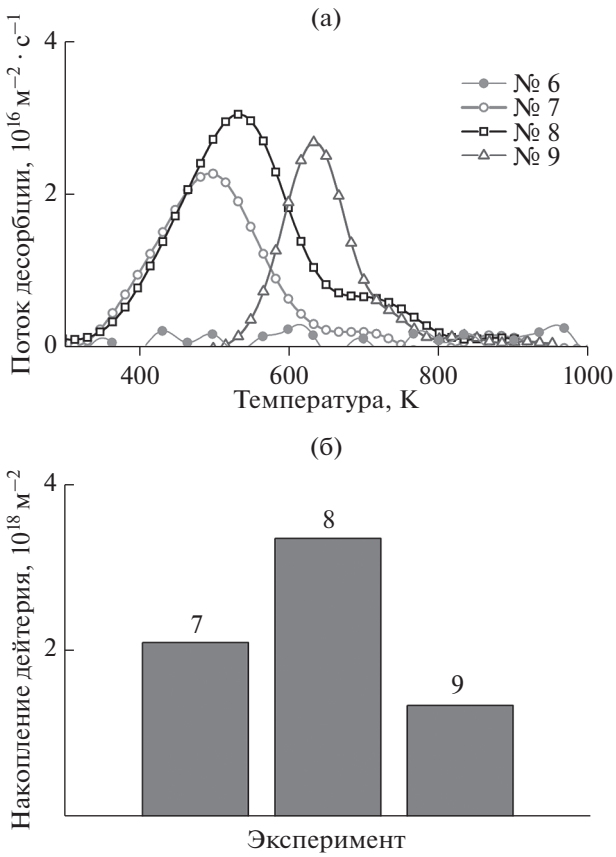

Рис. 5. Захват дейтерия в образце, облученном дозой дейтерия 10^{19} м$^{-2}$ при 300 К, после отжига при температурах 1000 (эксперимент 6), 1200 (эксперимент 7), 1300 (эксперимент 8) и 1400 К (эксперимент 9) в течение 30 мин: а – спектры термодесорбции дейтерия; б – интегральное количество вышедшего дейтерия.

блюдается интенсивное формирование пуха при облучении гелием, тогда как наностуктурирование поверхности незначительно при температуре 1000 К [8, 11, 16]. В случае $T = 1200$ К становятся подвижны гелиевые кластеры. Таким образом, при отжиге 1200 К можно ожидать “заживление” поверхности вследствие диффузии и аннигиляции гелиевых пузырьков. В [8, 11, 16] методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что сложная структура пуха стала более простой уже при отжиге 1173 К, и большинство пузырьков в пухе исчезли. Исходя из этого, изменение свойств центров захвата от относительно слабых к более сильным с увеличением температуры отжига связано с модификацией поверхностного слоя и отжигом слабых дефектов.

При извлечении образца после этой серии было обнаружено, что поверхность потеряла черный цвет, характерный при наличии “пуха” на поверхности. Соответственно, менялся захват дейтерия: сначала он увеличивался при отжиге от

1200 до 1400 К, а после 1600 К уменьшался. Последнее может быть связано с увеличением коэффициента отражения дейтерия при сглаживании сильно развитой поверхности (пуха) после отжига, что приводит к уменьшению проникающего потока дейтерия и, соответственно, к уменьшению захвата. Согласно [18] начальный коэффициент отражения атомов водорода от развитой поверхности с "пухом" был на 50% ниже по сравнению с более гладкой поверхностью вольфрама, что вполне соотносится с настоящими экспериментами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом ТДС исследован захват дейтерия в вольфрамовый пух, созданный при высокотемпературном плазменном облучении. Показано, что при первоначальной имплантации ионов дейтерия с энергией 670 эВ и дозе 1×10^{19} м$^{-2}$ десорбция дейтерия происходит при высоких температурах с максимумом около 800 К, что говорит о наличии достаточно сильных центров захвата. Кратковременный отжиг до 1000 К приводит к частичному выходу гелия, а также к снижению эффективности захвата гелия. После отжига образцов при температурах 1200–1400 К основной ТДС-пик постепенно смещается в сторону больших температур, и увеличивается эффективность захвата дейтерия, что связано с интенсивной модификацией приповерхностного слоя и частичным освобождением ловушек. Отжиг при температуре 1600 К приводил к удалению наноструктурированного пуха на поверхности вольфрама и снижению накопления дейтерия, что объясняется увеличением коэффициента отражения от более гладкой поверхности.

Таким образом, главным фактором, определяющим захват дейтерия в образец, предварительно облученный гелием, является концентрация гелия под поверхностью. При частичном выходе гелия наблюдается модификация поверхности и структуры дефектов. Наличие развитого рельефа на поверхности вольфрама влияет на уменьшение коэффициента отражения, увеличивая поток внедрения дейтерия в вольфрам и, соответственно, увеличивая накопление.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-72-20191). Микроскопические исследования поверхности образца проведены в ЦКП "Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников" при поддержке Министерством науки и высшего образования РФ (проект №0723-2020-0043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pitts R.A., Bonnin X., Escourbiac F. et al.* // Nucl. Mater. En. 2019. V. 20. P. 100696. https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100696
2. *Bachmann C., Arbeiter F., Boccaccini L.V. et al.* // Fus. Eng. Des. 2016. V. 112. P. 527. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.05.040
3. *Арутюнян З.Р., Гаспарян Ю.Р., Ефимов В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 882.
4. *Ogorodnikova O.V., Schwarz-Selinger T., Sugiyama K., Alimov V.Kh.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 013309. https://doi.org/10.1063/1.3505754
5. *Alimov V.Kh., Shu W.M., Roth J. et al.* // Phys. Scr. 2009. V. 138. P. 014048. https://doi.org/10.1088/0031-8949/2009/T138/014048
6. *De Temmerman G., Hirai T., Pitts R.A.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2018. V. 60. P. 044018. https://doi.org/10.1088/1361-6587/aaaf62
7. *Takamura S., Ohno N., Nishijima D., Kajita S.* // Plasma Fus. Res. 2006. V. 1. P. 051. https://doi.org/10.1585/pfr.1.051
8. *Kajita S., Sakaguchi W., Ohno N. et al.* // Nucl. Fus. 2009. V. 49. P. 095005. https://doi.org/10.1088/0029-5515/49/9/095005
9. *Wang K., Doerner R.P., Baldwin M.J. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1. https://doi.org/10.1038/srep42315
10. *Parish C.M., Wang K., Doerner R.P., Baldwin M.J.* // Scr. Mater. 2017. V. 127. P. 132. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.018
11. *Ogorodnikova O.V., Klimov K.S., Poskakalov A.G. et al.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 515. P. 150. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.023
12. *Rusinov A., Gasparyan Y., Trifonov N. et al.* // J. Nucl. Mater. 2011. V. 41. P. 645. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.10.069
13. *Zibrov M., Ryabtsev S., Gasparyan Y., Pisarev A.* // J. Nucl. Mater. 2016. V. 477. P. 292. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.052
14. *Davies S., Rees J.A., Seymour D.L.* // Vacuum. 2014. V. 101. P. 416. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.06.004
15. *Gasparyan Y., Ryabtsev S., Efimov V. et al.* // Phys. Scr. 2020. V. 171. P. 014017. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab4068
16. *Yajima M., Yoshida N., Kajita S. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 449. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.027
17. *Ryabtsev S., Gasparyan Y., Zibrov M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 382. P. 101. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.038
18. *Doi K., Lee H.T., Tanaka N. et al.* // Fus. Eng. Design. 2018. V. 136. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.01.001

Deuterium Retention in a Nanostructured Tungsten Surface Layer Formed by High-Temperature Irradiation with Helium Plasma

Z. R. Harutyunyan[1, *], O. V. Ogorodnikova[1], A. S. Aksenova[1], Yu. M. Gasparyan[1], V. S. Efimov[1], M. M. Kharkov[1], A. V. Kaziev[1], N. V. Volkov[1]

[1]National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia

**e-mail: arutyunyan@plasma.mephi.ru*

The preliminary irradiation of a tungsten sample with low-energy helium ions (80 eV, flux is 10^{21} m^{-2} s^{-1}) at a temperature of 1200–1250 K in an experimental facility with induction RF discharge resulted in the formation of a nanostructured surface layer of tungsten, called "fuzz". Then, a series of annealing and irradiation with D_3^+ ions with an energy of 2 keV (0.67 keV per D) were carried out at low fluences of 10^{19}–10^{20} m^{-2}. The deuterium retention at each stage was analyzed using in situ thermal desorption spectroscopy. With a decrease in the helium concentration in the sample, the deuterium retention changed significantly. At high helium concentrations, the accumulation of deuterium was small. Annealing in the temperature range 1000–1400 K led to helium desorption, modification of the surface layer and defects and, as a result, to an increase in the amplitude and shift of the main peak of deuterium desorption to higher temperatures. Annealing at a temperature of 1600 K led to the removal of nanostructured fuzz on the tungsten surface and a decrease in the deuterium retention due to an increase in the coefficient of reflection from a smoother surface.

Keywords: deuterium, helium, thermal desorption spectroscopy, tungsten, plasma, thermonuclear fusion.

УДК 539.231

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Fe_3Si ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2020 г. Н. Г. Барковская[a], А. И. Грунин[a], Е. С. Клементьев[a, b, *], А. Ю. Гойхман[a]

[a] *НОЦ "Функциональные наноматериалы", Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, 236016 Россия*

[b] *Институт ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия*

**e-mail: clement@inr.ru*

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.
После доработки 28.02.2020 г.
Принята к публикации 05.03.2020 г.

Представлены результаты структурных исследований поликристаллических тонких пленок ферромагнитного силицида Fe_3Si, выращенных методом импульсного лазерного осаждения на подложке окисленного кремния. Реализованы различные подходы к осаждению – последовательное соосаждение, осаждение из сплавной мишени и одновременное соосаждение. Методом рентгеновской дифракции была исследована зависимость структурных свойств пленок от параметров осаждения.

Ключевые слова: ферромагнитные силициды, тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение, рентгеновская дифракция, резерфордовское обратное рассеяние.

DOI: 10.31857/S1028096020120092

ВВЕДЕНИЕ

Силициды железа – класс материалов, приковывающий пристальное внимание научных групп на протяжении последних десятилетий. Несмотря на, казалось бы, достаточную изученность данного класса материалов, в высокорейтинговых научных журналах каждый год публикуются десятки статей, посвященных им. Причиной такого интереса служат два фактора. Во-первых – это большое количество наблюдаемых в силицидах железа свойств и эффектов, потенциально применимых для различных приложений – спинтроники, фотовольтаики, термоэлектрики, магнитного охлаждения, полупроводниковой промышленности и т.д. Во-вторых, составляющие данный класс интерметаллидов материалы – кремний и железо, являются одними из наиболее распространенных элементов на Земле и самыми применяемыми материалами в промышленности. Для многих приложений силициды железа способны заменить более дорогие и более токсичные соединения. Ферромагнитные силициды Fe_xSi являются многообещающими материалами для приложений спинтроники [1, 2], благодаря наблюдаемой в них высокой степени спиновой поляризации, превышающей 50% [3], а также достаточно высокой температурой Кюри (до 850 K). Как показывают последние исследования, совершенство кристаллической структуры имеет огромное влияние на свойства и эффекты даже в случае объемных образцов силицидов железа [4]. При переходе же к тонким пленкам эффекты влияния степени кристалличности, нарушения стехиометрии и параметров синтеза на функциональные свойства структуры будут сильно возрастать. Условия синтеза тонкопленочных наноструктур зачастую оказывают решающее влияние на свойства формируемых образцов, даже если речь идет о высокоориентированных и эпитаксиальных тонких пленках. Кроме того, даже в рамках одного метода могут быть выбраны разные подходы к формированию образцов таких материалов. Обзор литературы показывает, что для напыления тонкопленочных структур Fe_3Si используются различные методы молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [5–7], импульсного лазерного осаждения (ИЛО) [8, 9] а также магнетронного распыления [10, 11]. Из рассмотренных методов наибольшей гибкостью (по количеству и диапазону варьируемых параметров) обладает метод ИЛО, который и был выбран для экспериментов по росту структур Fe_3Si.

В данной работе приведены результаты исследований влияния различных параметров осаждения тонких пленок силицида железа Fe_3Si методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на структурные свойства синтезируемых образцов.

Таблица 1. Основные параметры формирования образцов последовательным осаждением

Номер образца	Количество импульсов за цикл		Количество циклов	Температура подложки $T_п$, °C	Толщина, нм	Температура отжига T_0, °C
	Fe	Si				
2	6000	1000	10	25	65	500
3	10000	1000	16	150	34	–
4	7200	1200	10	25	30	500

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Благодаря высокой гибкости метода импульсного лазерного осаждения, в данной работе были реализованы три методики формирования тонких поликристаллических пленок силицида железа Fe_xSi ($2 < x < 4$), а именно осаждение из сплавной мишени, последовательное соосаждение чистых металлов и одновременное соосаждение двумя лазерами.

Осаждение из сплавной мишени является наиболее простым способом формирования тонких пленок интерметаллических соединений. В качестве мишени был использован стехиометрический сплав Fe_3Si, полученный методом дуговой плавки. Образец № 1 осаждался на монокристаллическую подложку кремния (100) с толщиной окисла на поверхности 300 нм. Для распыления мишени использован Nd:YAG лазер на второй гармонике (длина волны 532 нм) с длительностью импульса 7 нс и энергией 290 мДж. Осаждение проводилось в высоком вакууме (не хуже 10^{-7} Па) при комнатной температуре подложки с последующим вакуумным отжигом при 500°C.

Следующий подход заключался в последовательном цикличном осаждении чистых мишеней Fe и Si в течение 10–16 циклов. Соотношение элементов в образцах варьировалось соотношением импульсов по мишеням в цикле, толщина – энергией импульса и количеством циклов. Образцы осаждались Nd:YAG лазером на четвертой гармонике (длина волны 266 нм) с энергией импульса 47 мДж. Для образцов этой серии применены разные режимы термообработки: осаждение проводилось при комнатной температуре подложки с последующим отжигом при 500°C, а также напыление на подложку при температуре 150°C. Основные параметры формирования образцов приведены в табл. 1.

Методика одновременного двухлазерного соосаждения заключается в одновременном осаждении мишеней Fe и Si двумя независимыми Nd:YAG лазерами. Мишень Fe распылялась на длине волны 532 нм с энергией импульса 75 мДж, количество импульсов по мишени Fe составляло 90000. Мишень Si распылялась на длине волны 266 нм с энергией импульса 47 мДж, количество импульсов по мишени Si составляло 9000 имп. Как и в предыдущих случаях, в качестве подложки использовался монокристаллический кремний с термическим окислом. Образец осаждался при комнатной температуре, для кристаллизации тонкопленочной структуры проводился отжиг при температуре 500°C в течение часа.

Соотношение элементов было проверено методами энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ЭДС) и резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Также методом РОР определялись толщины тонкопленочных образцов. Исследование структурных свойств проводилось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker Discover D8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Осаждение из сплавной мишени

Как уже было сказано выше, данный способ роста тонкопленочных интерметаллидов является наиболее распространенным. Дифрактограмма образца № 1, синтезированного из сплавной мишени Fe_3Si, представлена на рис. 1.

Наблюдаемая картина дифракции не характерна для фазы Fe_3Si. Из этого можно сделать вывод об отсутствии переноса стехиометрического состава мишени в образец. Данные Резерфордовского обратного рассеяния подтверждают данный вывод – соотношение железа к кремнию в образце достигает 10 к 1.

Данная ситуация могла возникнуть по двум причинам:

1. Так называемый эффект селективного испарения. При абляции с поверхности мишени происходит неравномерное испарение элементов. То есть происходит постепенное изменение элементного состава как на поверхности мишени,

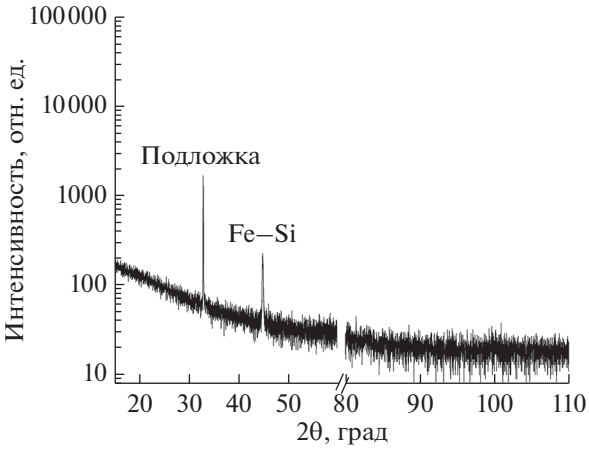

Рис. 1. Дифрактограмма образца № 1, осажденного из сплавной мишени.

так и в самом образце. Таким образом, качество получаемых образцов недостаточно для получения высококачественных эпитаксиальных структур.

2. Следующей ключевой особенностью метода импульсного лазерного осаждения является высокая энергия частиц в плазменном факеле. Это дает уникальные возможности для формирования не только эпитаксиальных пленок, но и других наноструктур, например, нановискеров. Однако, для роста интерметаллидов данная особенность может иметь негативные последствия. В случае, если в составе сплава имеется материал с высоким коэффициентом ионного распыления, то энергий частиц плазменного факела может быть достаточно для начала перераспылений, т.е. распыления материала с поверхности подложки частицами осаждаемого материала. Это приводит к существенной разнице в соотношении элементов в образце и мишени.

Данная проблема может быть решена двумя путями. Во-первых, изготовлением новой мишени с подбором иного соотношения элементов. Однако такой способ решения проблемы может оказаться достаточно трудоемким. Вторая возможность – введение в камеру роста высокого давления буферного инертного газа во время осаждения. Буферный газ предназначен для снижения скорости высокоэнергетической части плазменного факела. Недостатком такой методики является возможность окисления элементов и внесения примесей в образец из-за высокой реакционной способности железа и кремния и крайне низких скоростей осаждения.

2. Последовательное соосаждение из мишеней чистых металлов

Как отмечалось выше, данный подход состоит в последовательном цикличном осаждении из мишеней чистого железа и кремния небольшого количества вещества (несколько монослоев). Кристаллизация тонкопленочного интерметаллида происходит вследствие термообработки, т.е. образец либо осаждается на разогретую подложку, либо отжигается в течение некоторого времени после завершения осаждения. Формирование тонких пленок силицидов железа таким образом позволяет отказаться от использования сплавных мишеней и формировать образцы любого стехиометрического состава.

Однако данный подход имеет некоторые особенности.

Неправильный подбор параметров осаждения может приводить к неполному перемешиванию слоев материала и, как следствие, к стехиометрической и структурной неравномерности сплава как по толщине, так и по площади тонкой пленки.

Для калибровки скоростей осаждения и получения необходимой концентрации элементов на подложке высокоориентированного пиролитического графита были осаждены тонкие пленки Fe–Si. Калибровка скоростей роста пленок и концентраций элементов проводилась путем последовательного формирования тонких пленок Fe–Si и анализа их структурных свойств методами РОР и ЭДС.

Дифрактограммы образцов № 2 и 3, сформированных методом последовательного осаждения, продемонстрированы на рис. 2. Картина дифракции образца № 2 (рис. 2а) полностью соответствует фазе Fe_3Si [9]. Несмотря на более низкую температуру термообработки (T_s = 150°C), образец № 3 демонстрирует достаточно хорошую для тонкой поликристаллической пленки кристаллизацию (рис. 2б). Демонстрируемые положения пиков в этом случае гораздо ближе к чистому железу из-за изменения соотношения импульсов между мишенями кремния и железа. Параметры формирования образца № 4 полностью повторяли параметры роста образца № 2.

Полученная картина дифракции (не приведена) полностью совпадает с результатами, полученными для образца № 2, что позволяет говорить о хорошей повторяемости данного подхода к формированию тонкопленочных силицидов железа.

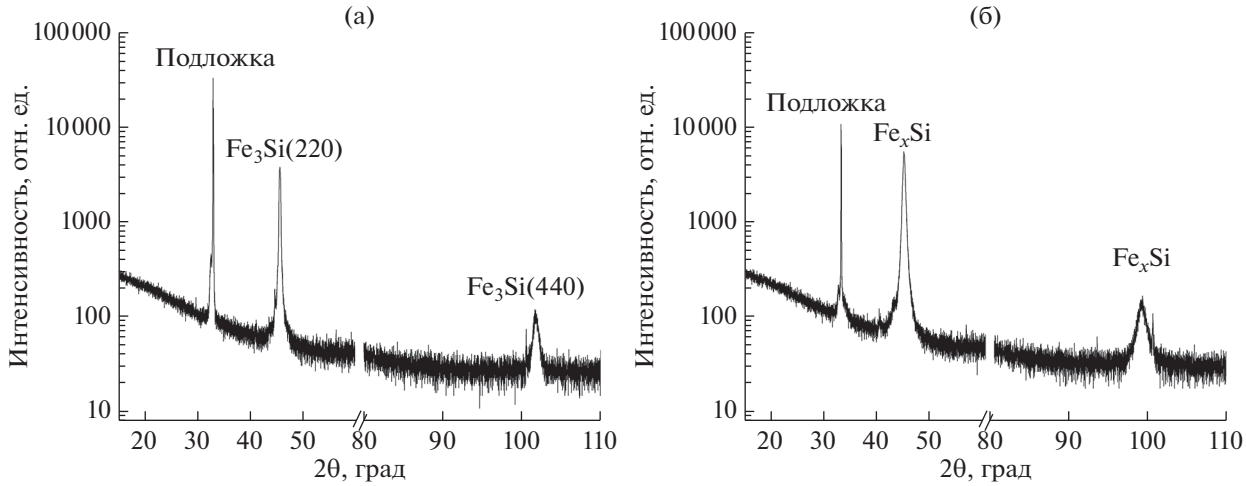

Рис. 2. Дифрактограмма образцов сформированных методикой последовательного осаждения: а – образец № 2 (температура подложки 25°C, температура отжига 500°C), б – образец №3 (температура подложки 150°C).

3. Одновременное двухлазерное соосаждение из мишеней чистых металлов

Следующим подходом, использованным для формирования тонкопленочных образцов интерметаллида Fe_3Si, было одновременное осаждение из мишеней Fe и Si с использованием двух независимо работающих лазеров. Данная методика лишена недостатков предыдущих и уже применялась коллективом авторов для формирования высококачественных тонких пленок интерметаллидов [5, 8, 9].

На рис. 3 представлена дифрактограмма образца, полученного путем одновременного двухлазерного соосаждения из мишеней Fe и Si. На дифрактограмме наблюдаются картина, характерная для фазы Fe_3Si. Как и в предыдущем случае, образец демонстрирует достаточно хорошую кристалличность.

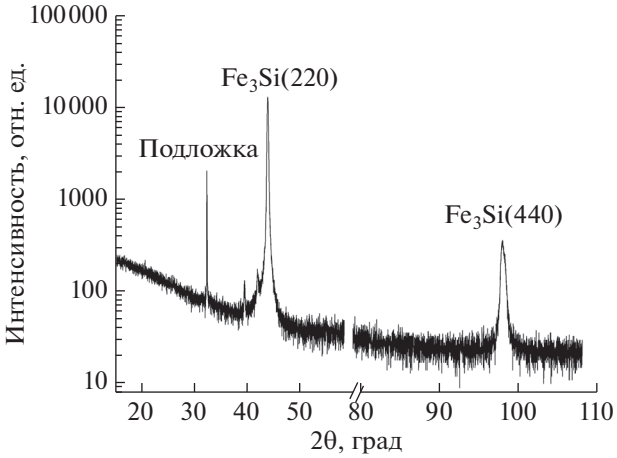

Рис. 3. Дифрактограмма образца № 5, осажденного методикой одновременного двухлазерного соосаждения.

ВЫВОДЫ

Проведена отработка трех различных подходов к формированию тонких пленок силицидов железа Fe_xSi – осаждение из сплавной мишени, последовательное соосаждение из мишеней чистых металлов и одновременное двухлазерное соосаждение. Методами РОР и ЭДС изучались зависимости соотношения элементов в образцах в зависимости от параметров эксперимента. Показано, что при осаждении из сплавной мишени при выбранных условиях не происходит переноса стехиометрии мишени в образец – концентрация кремния в тонкопленочном образце оказалась более чем в три раза ниже, чем в использованной мишени. Оставшиеся два подхода к формированию тонкопленочных силицидов железа – последовательное и одновременной двухлазерное соосаждение – позволяют достаточно прецизионно регулировать соотношения элементов в образцах в широком диапазоне концентраций. Показано, что обе методики подходят для управления соотношением элементов и получения необходимой структурной фазы. При помощи обеих методик были получены тонкие пленки сплава Fe_3Si. Синтезированные тонкие пленки демонстрируют высокую степень однородности и кристаллизации. При этом данные подходы позволяют избежать возможного разброса по соотношению элементов в толщине тонких пленок и могут быть использованы для синтеза эпитаксиальных структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Госзаданием (проект № 3 5421.2017.8.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sun Y., Zhuo Z., Wu X., Yang J.* // Nano Letters. 2017. V. 17. № 5. P. 2771.
2. *Chen W., Li R., Liu Y.* // Advances in Materials Science and Engineering. 2017. V. 2017. P.460.
3. *Odkhuu D., Yun W.S., Hong S.C.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. № 23. P. 8218.
4. *Fang Y., Ran S., Xie W., Wang S., Meng Y.S. et al.* // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2018. V. 115. № 34. P. 8558.
5. *Yakovlev I.A., Varnakov S.N., Belyaev B.A.E., Zharkov S.M., Molokeev, M.S. et al.* //JETP Letters. 2014. V. 99. № 9. P. 527.
6. *Варнаков С.Н., Яковлев И.А., Лященко С.А., Овчинников С.Г., Бондаренко Г.В.* // Сибирский журнал науки и технологий. 2010. V. 30. №. 4. С. 45.
7. *Volochaev M.N., Tarasov I.A., Loginov Y.Y., Cherkov A.G., Kovalev I.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publish. 2017. V. 857. № 1. P. 012053.
8. *Nakagauchi D., Yoshitake T., Nagayama K.* // Vacuum. 2004. V. 74. № 3–4. P. 653.
9. *Lin F., Jiang D., Ma X., Shi W.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 13. P. 5353.
10. *Liew S.L., Seng D.H.L., Tan H.R., Chi D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. №. 10. P. 105006.
11. *Liew S.L., Seng D.H.L., Tan H.R., Chi D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 10. P. 105006.

Structural Properties of Fe_3Si Thin Films at Different Pulsed Laser Deposition Regimes

N. G. Barkovskaya[1], A. I. Grunin[1], E. S. Clementyev[1, 2, *], A.Y. Goikhman[1]

[1]REC "Functional nanomaterials", I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016 Russia

[2]Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia

**e-mail: clement@inr.ru*

We are reporting on the formation and investigation of Fe_3Si thin films by pulsed laser deposition. Structural properties depending on formation parameters were investigated. Three different approaches of iron silicides thin films synthesis by pulsed laser deposition were explored – deposition from stoichiometric alloy target, simultaneous two lasers co-deposition of pure Fe and Si targets and one laser cyclic co-deposition of pure targets.

Keywords: ferromagnetic silicides, thin films, pulsed laser deposition, X-ray diffraction, Rutherford backscattering.

УДК 539.219.3

ВЫХОД ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ИЗ Pd ПРИ РАДИАЦИОННОМ, ДЖОУЛЕВОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2020 г. Ю. И. Тюрин[a], В. С. Сыпченко[a, *], Н. Н. Никитенков[a], Чжан Хунжу[a], И. П. Чернов[a]

[a] *Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия*

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

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.
После доработки 17.02.2020 г.
Принята к публикации 20.02.2020 г.

Исследован выход изотопов водорода (H, D) из Pd при линейном нагреве: а) пучком ускоренных электронов; б) джоулевым теплом переменного тока (50 Гц), пропускаемого через образцы; в) во внешних коаксиальных печах в металлической (нержавеющая сталь) и г) кварцевой вакуумной ячейках. Использовалось катодное насыщения образцов Pd водородом и дейтерием. Исследования выполнены на высоковакуумной установке регистрация газов, выходивших из материалов, с помощью масс-спектрометрии. Максимальное смещение положения максимумов термогазовыделения водорода и дейтерия из палладия в низкотемпературную область наблюдается при нагреве образцов электрическим током и нагреве в кварцевой вакуумной ячейке. Рассмотрены механизмы выхода изотопов водорода из металлов за счет аккумуляции энергии пучка электронов и электромагнитного поля водородной подсистемой кристаллов.

Ключевые слова: водород, поверхность, неравновесные процессы, диффузия, атомная миграция, адсорбция и рекомбинация, стимулированная десорбция.

DOI: 10.31857/S1028096020100179

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проведен ряд экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению стимуляции миграции изотопов водорода в металлах и неметаллах ускоренными электронами, электрическим полем (электромиграция), рентгеновским и инфракрасным излучением.

Эти исследования показали, что переход в неравновесное состояние в системах “водород–конденсированное вещество” при внешнем воздействии сопровождается следующими эффектами [1–6]:

а) увеличивается подвижность адсорбированного и поглощенного водорода и ускоряется выход атомарного водорода из объема на поверхность [3];

б) увеличиваются скорости рекомбинации атомов водорода на поверхности и десорбции молекул H_2, D_2 [4];

в) происходит выход водорода из металлов в атомной и ионной формах под действием ионизирующего излучения [5];

д) отмечено гигантское увеличение подвижности водорода в рутиле под действием ИК-излучения [6].

В работе изучено влияния ускоренных электронов и динамических составляющих электромагнитных полей на активацию выделения водорода из Pd.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проводились в высоковакуумной установке с безмасляной откачкой (остаточный вакуум: $P < 10^{-6}$ Торр). Газы, выделяющиеся из Pd, регистрировались масс-спектрометром. Использовался линейный нагрев образцов внешней кварцевой коаксиальной печью. Печь выполнена в виде соленоида, намотанного (10 см$^{-1}$) на кварцевой трубке (10 см). Образцы помещались в вакуумируемые кварцевые или металлические (из нержавеющей стали) ячейки. Интервал линейного нагрева образцов составлял от 20 до 1000°C, скорость нагрева 1 град/с.

Для радиационно-стимулированного нагрева образцов использовался пучок ускоренных электронов. Энергия электронов составляла 35 кэВ, ток пучка на поверхности образца – 75 мА/см^2, диаметр пятна электронного пучка на образце – 20 мм.

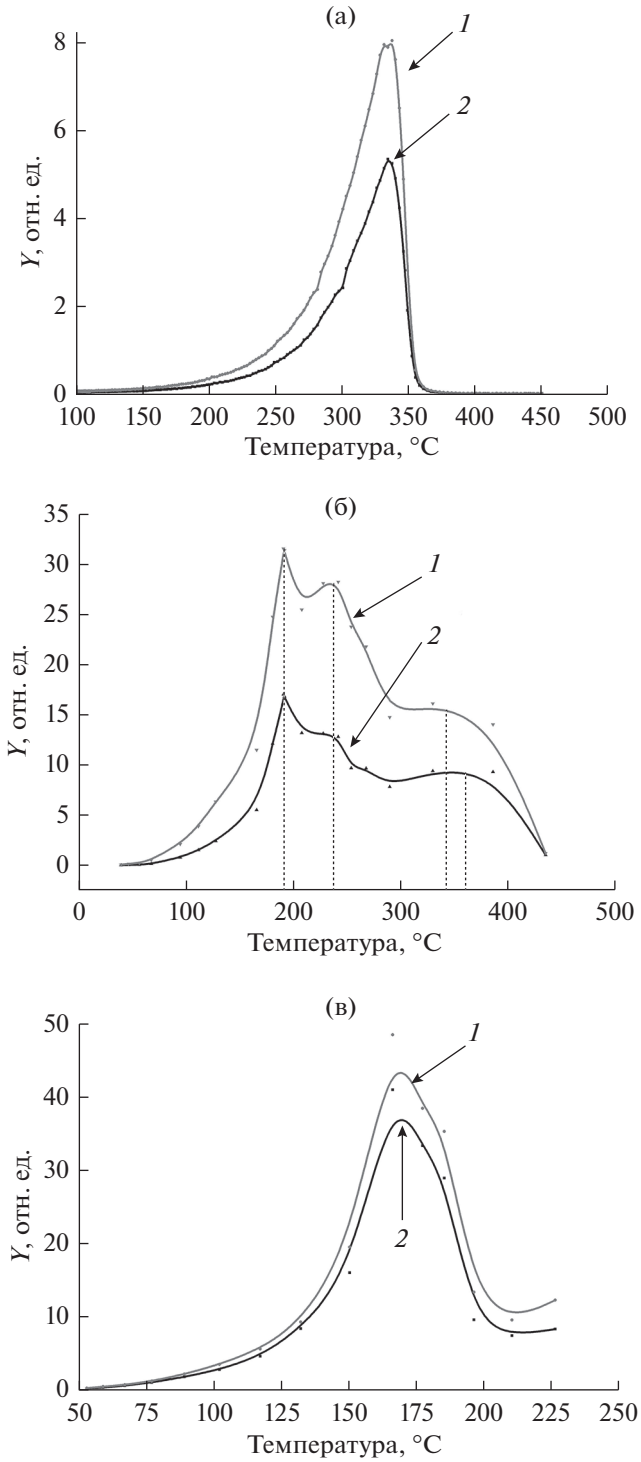

Рис. 1. Выход изотопов водорода (*1* – H_2, *2* – D_2) из Pd в режиме линейного нагрева: а – нагрев в вакуумной ячейке из нержавеющей стали: T_{max} (H_2) = 350°C, T_{max} (D_2) = 345°C; б – нагрев в кварцевой вакуумной ячейке: T_{max1} (H_2) = 190°C, T_{max2} (H_2) = 240°C, T_{max3} (H_2) = 345°C, T_{max1} (D_2) = 190°C, T_{max2} (D_2) = 245°C, T_{max2} (D_2) = 355°C; в – нагрев переменным электрическим током – джоулево тепло: T_{max} (H_2) = 160°C, T_{max} (D_2) = 165°C.

Использовался линейный нагрев, при пропускании электрического тока (переменный ток 50 Гц) через образец (джоулево тепло).

Геометрия образцов была выбрана в виде плоскопараллельных пластинок Pd размером 0.05 × 3 × × 25 мм и кольцевых замкнутых образцов той же длины. Образцы иных размеров, (0.2 × 10 × 10 мм) могли использоваться в случае нагрева пучком электронов, что обсуждается дополнительно. Скорость термического и джоулево нагрева составляла 1 град/с, радиационного достигала 15 град/с.

Для насыщения образцов Pd водородом и дейтерием использовалось электролитическое (катодное) насыщение в 1-М растворе $H_2SO_4 + H_2O$ или $D_2SO_4 + D_2O$ в течение 30 мин при плотности тока 100 мА · см$^{-2}$ при нормальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а–в приведены зависимости интенсивности выхода водорода и дейтерия в режиме линейного нагрева палладия. Время электролитического насыщения составляло 30 мин, ток насыщения 100 мА · см$^{-2}$.

Смещение положения температурных максимумов плотности потока выхода изотопов водорода при термическом нагреве в металлической из нержавеющей стали и нагреве переменным электрическим током (50 Гц) составляет для палладия $\Delta T = 190 \pm 5$°C. Сдвиг в положении максимумов при нагреве электрическим током и нагреве в кварцевой ячейке внешней коаксиальной печью составляет для первого максимума $\Delta T_{max1} = 25 \pm 5$°C. Положение низкотемпературного пика 190 ± 5°C термогазовыделения водорода и дейтерия при нагреве палладия в кварцевой ячейке (рис. 1б) коррелирует с положением пика 165 ± 5°C (рис. 1в) при нагреве палладия джоулевым теплом, а высокотемпературный пик 350 ± 5°C (рис. 1б) коррелирует с пиком 355 ± 5°C при нагреве палладия коаксиальной печью в металлической ячейке. Эта корреляция служит проявлением воздействия электромагнитных полей на диффузионные процессы в металлах, где водород не закреплен сильной химической связью, а находится в междоузлья в близких к ионным состояниям H^+, D^+.

Сразу три пика наблюдаются в эксперименте с замкнутым кольцевым образцом Pd–D, H, нагреваемом коаксиальной кварцевой печью в кварцевой ячейке (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности выхода водорода из сплава палладия с серебром ($Pd_{0.6}Ag_{0.4}$) в режиме радиационного нагрева ускоренным пучком электронов (РСГВ).

Максимум термодесорбции (рис. 1а) приходится на температуру 355 ± 5°C, максиму РСГВ

соответствует температура 40 ± 5°C. Смещение в положении максимумов термодесорбции и РСГВ составляет $\Delta T = 315 \pm 5$°C, высокотемпературный пик в области 275°C соответствует серебру.

МОДЕЛЬ УСКОРЕННОЙ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА

Рассмотрим возможность стимуляции движения легкой водородной подсистемы в металле при воздействии электромагнитного поля. Предполагаем, что водород занимает в металле связанные упорядоченные состояния с глубиной потенциальной ямы порядка энергии активации диффузии протонов в металле. В Pd это 0.23 эВ, при этом водород находится в ионизированном состоянии H^+ с эффективным зарядом Z^*e ($0 < Z^* < 1$).

Частоту колебаний ω протонов и дейтронов в металле оценим из условия сохранения подводимой заряженными частицами или электромагнитным полем энергии в объем V. Подводимая при внешней стимуляции энергия вызывает флуктуации заряда и появление электромагнитного поля в объеме V, содержащим изотопы водорода с концентрацией n_p [3]). Эти флуктуации сопровождаются коллективными колебаниями протонов в объеме V:

$$2\frac{E^2\varepsilon_0}{2}V = 2\left(\frac{n_p e^*}{\varepsilon_0}A\right)^2\frac{\varepsilon_0}{2}V = \frac{n_p m_p(\omega A)^2}{2}V,$$
$$\omega = \sqrt{\frac{2(e^*)^2 n_p}{\varepsilon_0 m_p}}. \quad (1)$$

Величина ω соответствует “плазменной” частоте изоэнергетических колебаний протонов в решетке металла. При $n_p \approx 10^{23}$ см$^{-3}$ (один протон на один атом Pd) $\hbar\omega \approx 0.2$ эВ, что близко к экспериментальным значениям энергии эффективной миграции водорода в Pd при облучении электронами [3]. Формула (1) – одно из модельных предположений, которое позволяет количественно описать процессы миграции H, D в условиях воздействия пучка электронов. Вместе с тем есть и первопринципные расчеты неравновесного выхода водорода из металлов под действием электронного пучка [2, 7–9]. Но в нашем случае были выбраны иные условия эксперимента (температура образца, подводимая плотность энергии, концентрации введенного водорода). Рассматривались коллективные (плазменные) колебания изотопов водорода в поликристаллическом палладии.

В условиях внешней стимуляции локальные частоты неравновесных колебаний H-, D-состояний в металлах лежат вне фононного спектра кристаллов и определяют эффективную температуру водородной подсистемы:

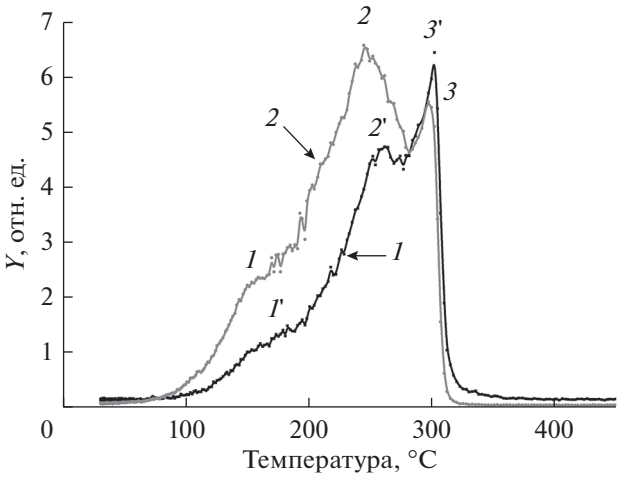

Рис. 2. Выход изотопов водорода (*1* – D_2, *2* – H_2) из замкнутого кольцевого Pd в режиме линейного нагрева в кварцевой вакуумной ячейке: пики *1*, *1'* – вклад индуцируемого электрического тока: T_{max1} (D_2), $T_{max1'}$ (H_2) = 160°C. Пики *2*, *2'* – вклад электромагнитного поля: T_{max2} (D_2) = 246°C, $T_{max2'}$ (H_2) = 262°C; пики *3*, *3'* – вклад термической стимуляции T_{max3} (D_2), $T_{max3'}$ (H_2) = 300°C.

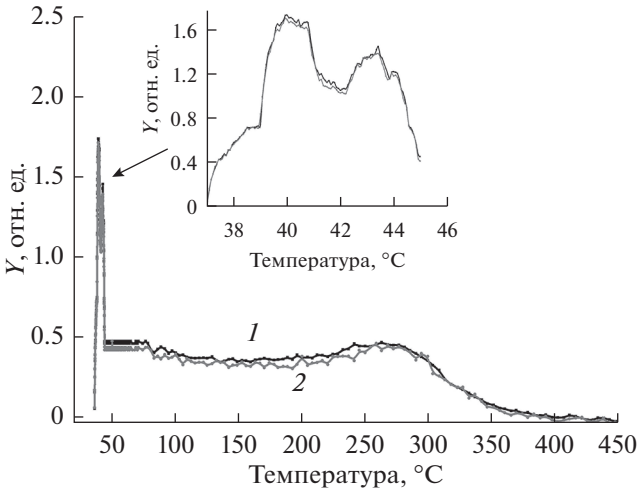

Рис. 3. Интенсивность выделения изотопов водорода (*1* – D_2, *2* – H_2) из сплава $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ при нагреве пучком ускоренных (35 кэВ) электронов. На врезке показана развертка начального участка (36–46°C) интенсивности выхода изотопов водорода из $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$.

$$T_{eff}(t) = T_0 + \beta t + \frac{\hbar\omega}{k} + \frac{\hbar}{k}\sqrt{\frac{2n_p(x,t)(e^*)^2}{m_p\varepsilon_0}}. \quad (2)$$

Неравновесное состояние внутренней водородной атмосферы создает благоприятные условия для колебательно-поступательного обмена (V–T-обмена), неравновесного перераспределения и выхода водорода из твердого тела. Обладая

колебательными квантами с энергией, достигающей ~0.1–0.2 эВ, H-, D-содержащие связи в процессе релаксации вынуждены генерировать сразу три–пять фононов, что затрудняет их быструю релаксацию. Поэтому даже в металлах с быстрой релаксацией в электронной подсистеме ($\tau \le 10^{-13}$–10^{-14} с) наличие атомов H, D создает условия для аккумуляции, подводимой из вне энергии и проявляется в смещении положения температурного максимума термогазовыделения изотопов водорода в низкотемпературную область (рис. 1–3).

Для оценки эффективности генерации колебательно-возбужденных H-, D-состояний в слое толщиной L_{ex} (L – sign of the lattice) рассмотрим кинетический механизм процесса:

$e + (\mathrm{H} + L) \xrightarrow{\sigma j_{ex} K L_{ex}} K(\mathrm{H} - L)^{\upsilon}$ – возбуждение водородной подсистемы электронным пучком в объеме металла;

$(\mathrm{H} + L)^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma} (\mathrm{H} - L)$ – релаксация возбужденных водородных связей;

$(\mathrm{H} + L)^{\upsilon} + (\mathrm{H} - L) \xrightarrow{\left(1 - \frac{n^{\upsilon}}{n_0}\right)\Gamma_{ex}} (\mathrm{H} - L)^{\upsilon - 1} + (\mathrm{H} - L)^{\upsilon_1}$ – обмен колебательными квантами в объеме;

$(\mathrm{H} + L)^{\upsilon} \xrightarrow{\upsilon_D^{\upsilon}/L_{ex}} (\mathrm{H} - S)^{\upsilon}$ – неравновесный диффузионный выход атомов H на поверхность S металла из слоя толщиной L_{ex};

$S_e + (\mathrm{H} + L) \xrightarrow{\sigma j_{ex}} K(\mathrm{H} - S)^{\upsilon}$ – возбуждение водородной подсистемы потоком электромагнитного поля на поверхности металла;

$(\mathrm{H} + S)^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma_S} (\mathrm{H} - S)$ – релаксация возбужденных H-связей на поверхности металла;

$(\mathrm{H} + S)^{\upsilon} + (\mathrm{H} - S) \xrightarrow{\left(1 - \frac{n_S^{\upsilon}}{n_{0S}}\right)\Gamma_{ex}} (\mathrm{H} - S)^{\upsilon - 1} + (\mathrm{H} - S)^{\upsilon_1}$ – обмен колебательными квантами на поверхности;

над стрелками указаны скорости процессов, c^{-1}.

Введем обозначения для объемных и поверхностных, концентраций в момент времени t:

$$(\mathrm{H} - L) \to n(t), \quad (\mathrm{H} - L)^{\upsilon} \to n^{\upsilon}(t),$$

$$(\mathrm{H} - S) \to n_s(t), \quad (\mathrm{H} - S)^{\upsilon} \to n_s^{\upsilon}(t),$$

$$SL_{ex}\frac{dn^{\upsilon}}{dt} = (n_0 - n^{\upsilon})\sigma j_{ex} K L_{ex} S + \frac{(n_0 - n^{\upsilon})}{n_0} n^{\upsilon}\Gamma_{ex} L_{ex} S - S\upsilon_D^{\upsilon} n^{\upsilon} - n^{\upsilon}\Gamma L_{ex} S,$$

$$\frac{dn_S^{\upsilon}}{dt} = (n_{0S} - n_S^{\upsilon})\sigma j_{ex} K + \frac{(n_{0S} - n_S^{\upsilon})}{n_0} n_S^{\upsilon}\Gamma_{ex} + j_D^{\upsilon}\sigma(n_{0S} - n_S^{\upsilon}) - \Gamma_S n_S^{\upsilon},$$

$$\frac{dn_S}{dt} = \Gamma_S n_S^{\upsilon} - \frac{1}{\tau} n_S.$$

Эффективность генерации возбужденных состояний в приповерхностной области и на поверхности:

$$\eta = \frac{n^{\upsilon}}{n} \approx \left[1 + \frac{\upsilon_D^{\upsilon} + (\Gamma - \Gamma_{ex})L_{ex}}{\sigma j_{ex} K L_{ex}}\right]^{-1},$$

$$\eta_s^{\upsilon} = \frac{n_s^{\upsilon}}{n_{0s}} \approx \left[1 + \frac{(\Gamma - \Gamma_{ex})}{\sigma j_{ex} K + j_D^{\upsilon}\sigma n_{0S}}\right]^{-1}.$$

При больших коэффициентах размножения K, увеличении сечения рассеяния электронов за счет вклада T_{eff} в a^2 и эффективном резонансном обмене энергией в водородной подсистеме кристалла Γ, $\Gamma_S \approx \Gamma_{ex} \approx 10^{10}$–$10^{13}$ c^{-1} возможно достижение высоких уровней стимуляции $\eta^{\upsilon} \approx 10^{-2}$–$10^{-5}$ и выхода водорода при воздействии электронным пучком $\sigma j_{ex} K \approx 10^{1}$–$10^{-2}$ c^{-1}. Это обеспечит выход водорода из приповерхностной области образца за время 200–300 с.

Концентрация возбужденных H-связей в объеме металла, как правило, значительно меньше числа невозбужденных связей, $n^{\upsilon}(x, t) \ll n(x, t)$, поэтому задача определения $n(x, t)$ сводится к решению одного диффузионного уравнения с переменным по глубине эффективным коэффициентом диффузии [7]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{\mathrm{eff}}(x) n(x,t) = 0. \tag{3}$$

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t: $\mathrm{H}_S \to N_1(t)$, $(\mathrm{H}_2)_S \to N_2(t)$, $(\mathrm{H}_2^{\upsilon})_S \to N_2^{\upsilon}(t)$. Изменение концентраций адсорбата со временем описывается системой дифференциальных кинетических уравнений (учтены выходы атомов и десорбция молекул только с возбуждаемой стороны образца):

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= \upsilon_D^{\upsilon} n^{\upsilon}(0,t) + \upsilon_D n(0,t) - 2\nu N_1^2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= \Gamma_3 N_2^{\upsilon} - (\Gamma_2 + \nu_3')N_2, \\ \frac{dN_2^{\upsilon}}{dt} &= \Gamma_2 N_2 + \nu N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4)N_2^{\upsilon}. \end{aligned} \tag{4}$$

Данная система позволяет определить концентрации адсорбированных молекул N_2 и N_2^{υ} на поверхности и вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода:

$$I = \Gamma_4 N_2^{\upsilon} + \nu_3' N_2. \tag{5}$$

Численные расчеты с использованием (3)–(5) позволяют достаточно корректно аппроксимировать полученные экспериментальные результаты (рис. 3).

Таблица 1. Диффузионные и адсорбционно-рекомбинационные параметры для описания ТСГВ с поверхности Pd

Pd			$n_0 = 8 \times 10^{22}$ см$^{-3}$
$D_0 = 1.7 \times 10^{-3}$, см$^2 \cdot$ с$^{-1}$ $E_a = 0.23$ эВ	$\sigma_1 = 10^{-17}$ см^2 $E_1 = 0.38$ эВ	$\nu_0 = 10^{-8}$ см$^2 \cdot$ с$^{-1}$ $E_\nu = 0.47$ эВ	$\nu_{-30} = 10^6$ с$^{-1}$ $E_{-3} = 0.25$ эВ

Для палладия, (рис. 1–3) следует учесть момент отсутствия квазиравновесия между выходом водорода из объема металла на поверхность и десорбцией молекул H_2 с поверхности:

$$\frac{dN_1}{dt} = \upsilon_D \sigma_1 N n\left(\pm\frac{d}{2}, t\right) + \upsilon_D n(0,t) - 2\nu N_1^2,$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \nu N_1^2 - \nu_{-3} N_2,$$

$$\pm D \frac{\partial n}{\partial x}\bigg|_{x=\pm\frac{d}{2}} = \upsilon_D \sigma_1 N n\left(\pm\frac{d}{2}, t\right), \quad J_{H_2} = \nu_{-3} N_2,$$

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{10,20} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad \nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_\nu}{kT}\right),$$

$$\upsilon_{dif} = \frac{D}{l_D} = \frac{l_D}{\tau}, \quad \frac{1}{\tau} = 10^{13}\ \text{с}^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

$$\sigma_{10,20} \approx 10^{-17}\ \text{см}^2, \quad \nu_{-3} = \nu_{-30} \exp\left(-\frac{E_{-3}}{kT}\right).$$

Величины минимально необходимого набора диффузионных и адсорбционно-рекомбинационных параметров приведены в табл. 1.

Для РСГВ D, H из сплава $Pd_{0.6}Ag_{0.4}$ (толщина образца $d = 0.2$ мм) при нагреве электронным пучком (15 К/с) на начальном участке наблюдается два низкотемпературных максимума (36 и 46°С) и обычный высокотемпературный (275°С) (рис. 3). Параметры, определенные из экспериментальной кривой методом численного моделирования: коэффициент диффузии следующие: $D_0 = 2.9 \times 10^{-3}$ см^2/с, энергия активации диффузии $E_0 = 0.32$ эВ, концентрация водорода $9 \times \times 10^{21}$ см$^{-3}$, энергия активации адсорбции $E_1 = 0.30$ эВ, энергия активации ударной рекомбинации $E_2 = 0.27$ эВ, энергия активации диффузионой рекомбинации $E_k = 0.37$ эВ.

Локализация энергии в водородной подсистеме проявляется в активации каталитических реакций [10], возбуждении свечения твердых тел [11], испускании ионов и электронов с поверхности [12]. ускорении выхода изотопов водорода из твердых тел [10, 13] и диффузии примесей в твердых телах [14, 15].

На неметаллах это приводит к возможности возбуждения широкого спектра локализованных электронных и ионных состояний и проявляется в люминесцентных и электрофизических эффектах. На металлах из-за эквивалентности состояний введенного водорода при высоких концентрациях H-содержащих связей между ними будет происходить быстрый резонансный перенос энергии, стимулирующий процессы неравновесной миграции, выброса на поверхность, ускоренной рекомбинации и десорбция изотопов водорода и примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен выход водорода и дейтерия из Pd при линейном нагреве образцов (1–15 град/с), насыщенных изотопами водорода:

а) внешней кварцевой коаксиальной печью в металлической и кварцевой вакуумируемых ячейках;

б) джоулевым теплом переменного электрического тока, проходящего через металл (плотность тока через образец в режиме линейного нагрева (40–120) А $\cdot$ см$^{-2}$);

в) ускоренными электронами (энергия > 10 кэВ, плотность тока электронного пучка 1–75 мкА $\cdot$ см$^{-2}$);

Показано, что температура положения максимума скорости выхода водорода и дейтерия при сравнимых скоростях нагрева Pd падает в ряду: нагрев внешней электрической печью образцов в металлической ячейке, нагрев металлов внешней электрической печью в кварцевой ячейке, нагрев электрическим током, проходящим через образцы, нагрев пучком ускоренных электронов.

Рассмотрены механизмы неравновесного выхода изотопов водорода из металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sykes E.C.H., Fernandez-Torres L.C., Nanayakkara S.U., Mantooth B.A., Nevin R.M., Weiss P.S.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2005. V. 102. P. 17907. https://doi.org/10.1073/pnas.0506657102
2. *Blanco-Rey M., Alducin M., Juaristi J.I., de Andres P.L.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 115902. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.115902
3. *Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N., Larionov V.V., Sigfusson T.I., Tyurin Y.I.* // J. Eng. Thermophys. 2011. V. 20. P. 360. https://doi.org/10.1134/S1810232811040059
4. *Silkin V.M., Chernov I.P., Koroteev Y.M., Chulkov E.V.* // Phys. Rev. B 2009. V. 80. P. 245114. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.245114
5. *Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson I.T., Hashhash A., Yaomin V., Dolgov A.S.* // Vacuum 2016. V. 131. P. 73. https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2016.06.001

6. *Spahr E.J., Wen L., Stavola M., Boatner L.A., Feldman L.C., Tolk N.H.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 205901.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.205901

7. *Johonson A.D., Manynard K.J., Daley S.P., Yang Q.Y., Ceyer S.T.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 927.

8. *Ladstädter F., de Pablos P.F., Hohenester U., Puschnig P., Ambrosch-Draxl C., de Andrés P.L.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 085107.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085107

9. *Gao S., Persson M., Lundqvist B.I.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 4825.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.4825

10. *Menzel D.* //J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 091702.
https://doi.org/10.1063/1.4746799

11. *Tyurin Y.I., Nikitenkov N.N., Sigfusson T.I., Hashhash A., Van Y., Tolmacheva N.D.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 12448.
https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.03.058

12. *Grankin D.V., Bazhin A.I., Grankin V.P.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 159.
https://doi.org/10.3103/S1062873818020132

13. *Ikeya M., Miki T., Touge M.* // Nature. 1981. V. 292. P. 613.
https://doi.org/10.1038/292613a

14. *Gorban A.N., Yanovsky A.S., Kolomoets S.V.* // Phys. Low Dimensional Struct. // 1998. V. 9. P. 65.

15. *Mitsui T., Fomin E., Ogletree D.F., Salmeron M., Nilekar A.U., Mavrikakis M.* // Angew Chemie. 2007. V. 119. P. 5859.
https://doi.org/10.1002/ange.200604498

The Hydrogen Isotopes Release from Pd under Radiation at Joule and Thermal Exposure

Yu. I. Tyurin[1], V. S. Sypchenko[1, *], N. N. Nikitenkov[1], Zhang Hongzhu[1], I. P. Chernov[1]

[1]Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

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

The hydrogen isotopes (H, D) release from Pd was studied under linear heating at: a) an accelerated electron beam, b) AC joule heat (50 Hz) passed through the samples, c) in external metal (stainless steel) coaxial furnaces and d) in quartz vacuum cells. The cathodic saturation of Pd samples with hydrogen and deuterium was used. The studies were performed in a high-vacuum installation. The registration of gases leaving the materials was carried out by mass spectrometry. The maximum shift in the temperature maxima position in the thermogas hydrogen and deuterium release from palladium to the low-temperature region is observe when the samples are heated by electric current and heated in a quartz vacuum cell compared to heating in a metal vacuum cell. The mechanisms of the hydrogen isotopes release from metals due to the accumulation of electron beam energy and the electromagnetic field by the hydrogen subsystem of crystals are considered.

Keywords: hydrogen, surface, nonequilibrium processes, diffusion, atomic migration, adsorption and recombination, stimulated desorption.

УДК 539.22.082.79

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

© 2020 г. Г. Р. Дрмеян*

Институт прикладных проблем физики НАН Республики Армении, Ереван, 0014 Армения

**e-mail: drm-henrik@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.01.2020 г.
После доработки 20.03.2020 г.
Принята к публикации 22.03.2020 г.

Приведены результаты исследования влияния постоянного магнитного поля на динамическое поведение дислокаций в кристаллическом блоке интерферометра, побывавшего в магнитном поле, который в дальнейшем подвергался одноосному механическому растягивающему напряжению вдоль кристаллографической оси [110]. Экспериментально доказано, что в кристаллах кремния, которые прошли предварительную магнитную обработку, наблюдается эффект упрочнения. Показано, что магнитная память, появляющаяся у образцов кремния с дислокациями после выдерживания в магнитном поле, носит кратковременный характер.

Ключевые слова: движения дислокаций, магнитная обработка, сдвиг, плотность дислокации, механическое деформирование.

DOI: 10.31857/S1028096020120109

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что поле механических напряжений, созданное дефектами кристаллической решетки, влияет на физические и механические свойства монокристалла. В частности, плотность дислокаций в кристаллах в значительной мере определяет пластичность и прочность материала. Например, модуль упругости кристалла, содержащего дислокации, уменьшается. Причина уменьшения модуля упругости объяснена в [3]. Известно также [4–6], что поведение дислокаций в кристаллах в магнитном поле имеет ряд особенностей. Опыты показывают, что наложение магнитного поля способно существенно изменить пластические свойства кристаллов. Это явление получило название магнитопластического эффекта. Обнаружен как положительный, так и отрицательный магнитопластический эффект, т.е. поле может вызывать как упрочнение, так и разупрочнение кристаллов. В [7, 8] отмечается, что постоянное магнитное поле влияет на подвижность дислокаций как в металлах, так и в кристаллах кремния *n*- и *p*-типа проводимости, легированных, соответственно, фосфором и бором. В [9] экспериментально установлено, что само по себе действие магнитного поля не приводит к перемещению дислокаций в исходных кристаллах кремния. Четкие изменения в динамическом поведении дислокаций фиксировали только в том случае, когда после магнитной обработки образцы деформировались механически.

Известно [10, 11], что рентгеновские интерферометрические методы чрезвычайно чувствительны к структурным нарушениям и имеют большое разрешение. Метод рентгеновского дифракционного муара является единственным прецизионным методом, позволяющим проводить прямые экспериментальные исследования структуры полей напряжений дислокационных ансамблей, возникающих в кристаллических блоках рентгеновского интерферометра, подвергнутых разным внешним воздействиям. В связи с изложенным выше представляется целесообразным исследование влияния постоянного магнитного поля на динамическое поведение дислокаций в кристаллах кремния методом рентгеновской интерферометрии. В качестве индикатора и меры такого влияния была избрана средняя длина свободного пробега дислокации в кристалле.

Что касается класса простых полупроводниковых кристаллов, в частности кристаллов кремния, то следует указать на практическое отсутствие в литературе работ по исследованию влияния магнитного поля на подвижность дислокаций в ука-

занных кристаллах методом рентгеновской интерферометрии. Следовательно, изучение указанного влияния этим методом, безусловно, является актуальным для современной физики полупроводников, поскольку приближает к установлению физических механизмов, которые определяют свойства пластичности и прочности полупроводниковых кристаллов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Из теории муаровых картин известно, что относительная деформация $\varepsilon_0 = \Delta d/d$ и период полос дилатационного муара Λ_D связаны соотношением:

$$\varepsilon_0 = \left|\frac{\Delta d}{d}\right| = \frac{d}{\Lambda_D}, \quad (1)$$

где d – расстояние между отражающими плоскостями, Δd – абсолютное изменение периода отражающих плоскостей.

Известно [12], что под действием небольших напряжений дислокационный отрезок длиной $\Delta\ell$ перемещается на малое расстояние L. Из-за такого малого перемещения возникает дополнительная относительная деформация. Эта деформация обусловлена только дислокационной деформацией. Следовательно, деформация состоит из упругой (ε_0) и дислокационной (ε_d) частей:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_d. \quad (2)$$

Известно также [3], что дислокационная относительная деформация определяется выражением:

$$\varepsilon_d = \Delta\ell b_{\text{В}} L\rho, \quad (3)$$

где $\Delta\ell$ – длина дислокационной петли, $b_{\text{В}}$ – модуль вектора Бюргерса дислокаций, L – средняя длина свободного пробега дислокации в кристалле, ρ – плотность дислокации. Поставив (3) в (2), получим:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \Delta\ell b_{\text{В}} L\rho. \quad (4)$$

Исходя из вышеизложенных обсуждений получим для периода дилатационной муаровой картины [3]:

$$\Lambda_D = \frac{d(1-\nu)}{\rho(\varepsilon_0 + \Delta\ell b_{\text{В}} L)}. \quad (5)$$

В [13] показано, что период дилатационной муаровой картины, полученной от трехкристального рентгеновского кремниевого интерферометра, подвергнутого действиям постоянных магнитных полей, определяется выражением:

$$\Lambda_D = \frac{d(1-\nu)}{B(\mu - b_M)}, \quad (6)$$

где ν – коэффициент Пуассона, B – модуль вектора индукции магнитного поля, μ – магнитная проницаемость кристалла, b_M – константа, подлежащая определению (b_M выражает приращение μ вдоль поля). Ее можно найти из выражения [13]:

$$\frac{\sigma}{E} = (\mu - b_M)\frac{B}{1-\nu} = \frac{d}{\Lambda_D}. \quad (7)$$

Из (5) и (6) получим:

$$L = \frac{B(\mu - b_M) - \rho\varepsilon_0}{\rho\Delta\ell b_{\text{В}}}. \quad (8)$$

Подставляя (1) в (8), получим:

$$L = \frac{B(\mu - b_M) - \rho\dfrac{\Delta d}{d}}{\rho\Delta\ell b_{\text{В}}}. \quad (9)$$

Как видно из (9), средняя длина свободного пробега дислокации в кристалле обратно пропорциональна плотности дислокации. Нетрудно найти связь между средней длиной свободного пробега дислокации и величиной сдвига в кристалле. Так, пусть на единицу длины по нормали приходится n_1 действующих плоскостей скольжения, на каждой из которых имеется n_2 дислокаций. Плотность дислокаций в таком случае будет $\rho = n_1 n_2$. При движении дислокаций вдоль плоскостей скольжения произойдет смещение отдельных пачек скольжения. Пусть L – средняя длина свободного пробега дислокации в кристалле. При перемещении всех дислокаций в данной плоскости скольжения пачка скольжения сместится на $\Delta\ell = an_2L$, a – межатомное расстояние. Так как толщина пачки равна $\frac{1}{n_1}$, величина сдвига в кристалле будет:

$$\lambda = \Delta\ell n_1 = an_1n_2L = a\rho L. \quad (10)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния постоянного магнитного поля на динамическое поведение дислокаций в кристаллах кремния был изготовлен специальный трехкристалльный интерферометр из высокосовершенного монокристалла кремния (рис. 1). Толщина каждого блока интерферометра приблизительно равна 0.8 мм, использовано излучение CuK_α. Интерферометр был изготовлен из слитка кремния, от пластин которого на топограммах не наблюдались дислокационные петли. Затем вводили 60-градусные дислокации в блоке-расщепителе трехкристального интерферометра. Источником для генерации дислокаций служила царапина, нанесенная на поверхность кристаллического блока. Для получения однородной по

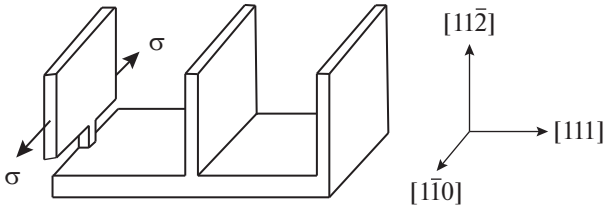

Рис. 1. Трехкристальный рентгеновский интерферометр с выбранной кристаллографической ориентацией.

глубине царапины (от степени ее однородности зависят плотность и распределение генерируемых дислокаций) было изготовлено специальное устройство и использована методика введения дислокаций в блок рентгеновского интерферометра [14]. После нанесения царапины кристаллический блок интерферометра подвергался механическому нагружению при температуре 600–700°C четырехточечным изгибом.

После введения дислокаций в блоке интерферометра проводили его магнитную обработку: блок интерферометра с предварительно введенными дислокациями помещали в постоянное магнитное поле с индукцией $B = 0.17$ Тл. Выдерживание в магнитном поле составляло семь суток. После экспозиции в магнитном поле блок-расщепитель интерферометра подвергался одноосному механическому растягивающему напряжению вдоль оси [1$\bar{1}$0] (рис. 1). Влияние магнитной обработки на длину пробега дислокаций изучали при механическом напряжении $\sigma = 3.16 \times 10^3$ Па (σ вычисляли с точностью 0.5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Муаровую топограмму снимали в начале (до внесения дислокации) (рис. 2а) и после внесения дислокаций в блок интерферометра, его магнитной обработки и механического растягивания (рис. 2б). По измеренным периодам муаровых картин вычисляли абсолютное изменение периода отражающих плоскостей Δd и относительную деформацию $\varepsilon = \dfrac{\Delta d}{d}$, а также модуль упругости $E = \sigma/\varepsilon$, для которого получено значение $E = 16.89 \times 10^{10}$ Па. Далее, учитывая, что $E_{[1\bar{1}0]} = 1.689 \times 10^{11}$ Н/м^2, $\nu_{[1\bar{1}0]} = 0.262$ [15], $d(2\bar{2}0) = 1.92013$ Å (для кремния), $\mu = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м, оценили параметр b_M при индукции $B = 0.075$ Тл и экспериментальную относительную деформацию $|\Delta d/d_{\text{эксп}}| \approx 3.64 \times 10^{-7}$. Тогда с помощью (10) получим: $b_M = -2.3257 \times 10^{-6}$ Гн/м. Подставляя в (7) значение b_M и оценивая $|\Delta d/d|$ при величине магнитной индукции $B = 0.125$ Тл, получим $|\Delta d/d| \approx 4.37 \times 10^{-7}$, что неплохо согласуется с экспериментальным результатом $|\Delta d/d_{\text{эксп}}| \approx 4.15 \times 10^{-7}$. Учитывая, что $b_B = 2d(2\bar{2}0) = 3.84$ Å, $\Delta\ell = 1$ см (из эксперимента), $|\Delta d/d| = 4.15 \times 10^{-7}$, $\mu = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м, $B = 0.17$ Тл, $b_M = -2.3257 \times 10^{-6}$ Гн/м, из (9) получим $L \approx (5–25) \times 10^{-4}$ см.

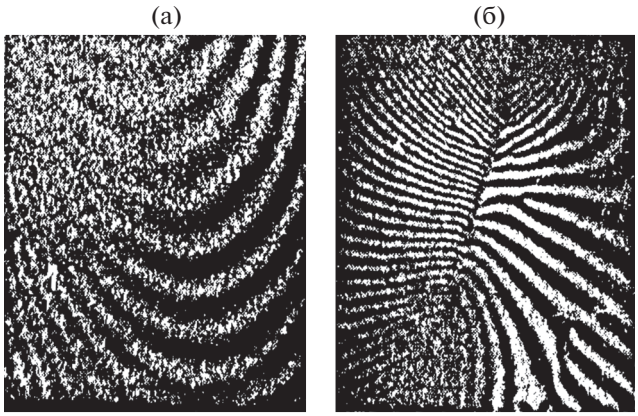

Рис. 2. Муаровая топограмма: а – до внесения дислокаций (×8); б – после внесения дислокаций в блок интерферометра, его магнитной обработки и механического растягивания (×8).

Средняя плотность дислокации была определена с помощью металлографического микроскопа. Так, в центре царапины плотность дислокации составляла $(1.1–1.4) \times 10^6$ см$^{-2}$. При удалении от центра, на расстоянии 2 мм $\rho = (2.1–2.4) \times 10^4$ см$^{-2}$, а на расстоянии 4 мм $\rho \sim 5.6 \times 10^2$ см$^{-2}$. Для расчетов взяли $\rho = 4.02 \times 10^3$ см$^{-2}$. Поскольку межатомное расстояние для кремния, $a = 2.35$ Å, с помощью выражения (10) определена величина сдвига в кристалле при перемещении всех дислокаций в данной плоскости скольжения для λ 1.1–6.1 Å. Результаты приведены в табл. 1.

Эффект “магнитного” влияния на подвижность дислокаций в диамагнитном кремнии, обнаруженный в работе, может быть связан с действием целого ряда факторов. В частности, изменение динамического поведения дислокаций в исходных кристаллах кремния в результате их обработки магнитным полем можно объяснить перестройкой системы точечных дефектов и дефектных комплексов, которые взаимодействуют с упругими полями дислокаций. Одним из возможных объяснений может быть изменение зарядового состояния дислокаций и окружающей их атмосферы, в результате чего уменьшается кулоновская составляющая взаимодействия дислокаций с центрами захвата и понижается высота барьеров, которые удерживают дислокации в старто-

Таблица 1. Длины пробегов дислокаций и величина сдвига при разных расстояниях от центра царапины X, плотности дислокации ρ и значениях магнитной индукции

№	B, Тл	σ, 10^3 Н/м^2	X, мм	ρ, см$^{-2}$	$\varepsilon = \left\|\frac{\Delta d}{d}\right\| \times 10^{-7}$	L, 10^{-4} см	λ, 10^{-9} см
1	0.075	5.3	0.0	1.25×10^6	3.64	1.10	61.3
2	0.125	5.1	2.0	2.25×10^4	4.15	2.30	50.1
3	0.175	4.7	3.0	4.02×10^3	4.41	2.50	32.6
4	0.225	4.5	4.0	5.61×10^2	2.63	0.39	11.3

вых положениях. Эффект может быть обусловлен также влиянием дополнительной энергии, которая локально выделяется в области дислокации при рекомбинации носителей в процессе механического деформирования кристалла. Эта энергия облегчает образование и движение заряженных двойных перегибов на дислокации. Вероятно, в экспериментах действие магнитного поля приводит к изменению поляризации парамагнитного спинового центра и к уменьшению вероятности захвата. В результате уменьшается вероятность рекомбинации носителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты позволили установить, что после выдерживания образцов кремния в магнитном поле и при дальнейшем механическом нагружении наблюдается возрастание стартовых напряжений и времени задержки начала движения дислокаций, а также уменьшение скорости дислокации, возникает эффект упрочнения. Характеристики подвижности дислокаций оказались чувствительными только к действию магнитного поля, индукция которого достигает некоторого порогового значения $B = 0.17$ Тл. Свойства, приобретенные в результате магнитной обработки, не исчезают сразу же после прекращения действия магнитного поля. Магнитная память, появляющаяся у образцов кремния с дислокациями после выдерживания в магнитном поле, носит кратковременный характер. В обработанных магнитным полем и подвергающимся механическому напряжению кристаллах кремния изменяется скорость дислокаций и практически не изменяется энергия активации их движения. Все перечисленные экспериментальные результаты еще требуют более глубокого теоретического осмысления. Однако уже сейчас можно говорить об их практической значимости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА (проект № 18T-1C395).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов Г.С.* // Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1962. С. 451.
2. *Тимошенко С.П.* Теория упругости. М.: Изд-во АН СССР, 1976. 473 с.
3. *Дрмеян Г.Р.*// Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 24.
4. *Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А.* // Изв. вузов. Черн. металлургия. 1990. Т. 10. С. 85.
5. *Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Иванов В.Е. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. С. 400.
6. *Darinska E.V., Petrzhik E.A., Erofeeva S.A., Kisel V.P.* // Sol. Stat. Phenom. A. 1999. V. 503. P. 69.
7. *Спицын В.И., Троицкий О.А.* // Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. С. 17.
8. *Макара В.А., Стебленко Л.П., Горидько Н.Я. и др.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 462.
9. *Макара В.А., Стебленко Л.П., Горидько Н.Я. и др.* // Вестн. Киев. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 1999. Т. 4. 316 с.
10. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 245 с.
11. *Пинскер З.Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 389 с.
12. *Коттрелл А.Г.* Теория дислокаций в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1958. 268 с.
13. *Дрмеян Г.Р., Абоян А.А., Мовсисян А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 11. С. 43.
14. А.с. № 3222А (РА). Способ генерации дислокаций в монокристалле. / Агентство интеллектуальной собственности Республики Армения. *Дрмеян Г.Р.* // 2018.
15. *Wordman I.J., Evans R.A.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 153.

X-ray Interferometric Study of a Constant Magnetic Field Influence on the Dynamic Behavior of Dislocation in Silicon Crystals

H. R. Drmeyan*

Institute of Applied Problems of Physics, NAS of the Republic of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia
**e-mail: drm-henrik@mail.ru*

The results of studying the influence of a constant magnetic field on the dynamic behavior of dislocation in the crystal block of an interferometer, which was in a magnetic field and subsequently subjected to uniaxial mechanic tensile stress along crystal axis [110], are presented. It has been experimentally proved that in silicon crystals that have undergone preliminary magnetic treatment, a hardening effect is observed. The magnetic memory that appears in silicon samples with dislocations after exposure in a magnetic field is shown to be of short duration.

Keywords: dislocation movement, magnetic treatment, shift, dislocation density, mechanical deformation.

УДК 54.084,620.79.15

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДВУХЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ МАТЕРИАЛОВ В РАДИОГРАФИИ

© 2020 г. С. М. Осадчий[a], А. А. Петухов[a], *, В. Б. Дунин[b]

[a] *Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Московская область, 141570 Россия*

[b] *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская область, 141980 Россия*

**e-mail petukhov@vniiftri.ru*

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.
После доработки 22.02.2020 г.
Принята к публикации 25.02.2020 г.

Рассмотрена возможность применения кремниевых pin-детекторов для регистрации рентгеновских квантов в радиографии в диапазоне значений энергии 25–150 кэВ при реализации двухэнергетического метода. Предложен способ оценки разрешающей способности метода при определении состава материалов. Проведена количественная оценка разрешающей способности при определении атомных номеров шести химических элементов для двух пар значений энергии. Установлены ограничения и факторы, влияющие на разрешающую способность метода.

Ключевые слова: радиография, атомный номер, детектор рентгеновского излучения, двухэнергетический метод.

DOI: 10.31857/S1028096020120225

ВВЕДЕНИЕ

В современных рентгеновских сканерах используется метод регистрации рентгеновского излучения в двух областях энергетического спектра [1–5]. Осуществляется это с помощью детектора, в конструкцию которого входят два сцинтиллятора с различной чувствительностью в низко- и высокоэнергетических областях спектра, например, Gd_2O_2S: Tb и CsI, или системы мелкокристаллических сцинтилляторов ZnSe(Al) и LGSO(Ce) [6], либо путем двукратного сканирования при разном напряжении на аноде рентгеновской трубки. В сканерах, применяемых при досмотре багажа, эта опция позволяет выделить в изображении контролируемого объекта органические и неорганические материалы по среднему атомному номеру, а также разделить материалы по группам. Предмет с атомным номером, превышающим 18, считается неорганическим и выделяется на экране монитора синим цветом. Предметы с атомным номером меньше 10 считаются органическими, и их изображение окрашивается в желтые тона, а смешанные предметы и предметы с атомным номером от 10 до 18 изображаются зеленым цветом. Предметы, атомный номер которых установить невозможно (например, в случае системы с недостаточно проникающей способностью для просвечивания предмета), отображаются более темными. Регистрация рентгеновского излучения в двух энергетических диапазонах с помощью компьютерной обработки изображения позволяет также выделить в контролируемом объекте опасные предметы. В медицине этот метод регистрации более известен как двухэнергетическая рентгеновская абсорбциометрия и широко применяется в рентгеновских денситометрах для определения плотности костной ткани.

К недостаткам двухэнергетического метода можно отнести ошибки при идентификации материалов, особенно сложных веществ с близким коэффициентом поглощения, тонких предметов, когда поглощение в материале невелико, и другие ограничения [7]. Таким образом, технологии досмотра нуждаются в дальнейшем развитии.

РЕНТГЕНОВСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВОГО ДЕТЕКТОРА

Исследования проводились на установке, схема которой показана на рис. 1. Она включала источник рентгеновского излучения “РАПАН”, рентгеновскую трубку с вольфрамовым анодом, напряжение на аноде трубки $U = 150$ кэВ, ток $I = 0.16–1$ мА. Для регистрации рентгеновских квантов использовали кремниевый pin-детектор [8] в геометрии, когда излучение направлено

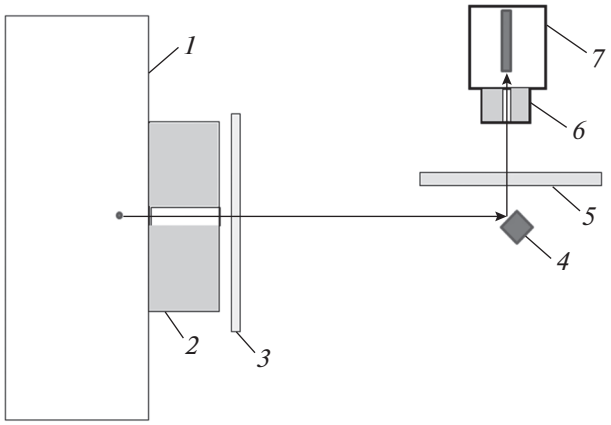

Рис. 1. Схема рентгеновской установки: *1* – "РАПАН"; *2* – коллиматор; *3* – фильтр; *4* – мишень; *5* – образец; *6* – коллиматор детектора; *7* – детектор.

вдоль слоя. Характеристики детектора: энергетическое разрешение 1.67 кэВ на линии источника ^{241}Am 59.5 кэВ в режиме работы без принудительного охлаждения при комнатной температуре 22°C, что в пересчете в относительное разрешение составляет 2.8% [8]. Размер входного окна детектора составляет 0.5 × 3 мм. Конструкция линейки из кремниевых детекторов, предназначенная для использования в сканерах, показана на рис. 2. На *p–i–n*-переход необходимо подавать напряжение смещения порядка 80 В. При указанном на рис. 2 способе подачи напряжения смещения толщина изолятора может быть менее 0.1 мм, а шаг линейки может быть уменьшен до 0.6 мм.

Пространственное разрешение при такой геометрии, когда излучение направлено вдоль слоя, вполне достаточно для эффективной работы сканеров и может быть сравнимо с разрешением традиционных линейных детекторов с сцинтилляторами, в которых при малом шаге 0.2 мм наблюдается засветка в сцинтилляторах соседних элементов детектора. В предлагаемой линейке детекторов можно задавать индивидуальную ориентацию каждого элемента, что улучшит пространственное разрешение детектора и позволит изготавливать детекторы любой конфигурации. Энергетическое разрешение такой линейки заметно выше разрешения типовой линейки с сцинтилляторами даже в отсутствие принудительного охлаждения и достаточно для выделения энергетических диапазонов, соответствующих K_α- и K_β-линиям в спектре излучения мишени или рентгеновской трубки. Для оптимального подбора соотношений значений энергии можно сделать анод рентгеновской трубки биметаллическим и настроить детектор для регистрации наиболее подходящих характеристических линий *K*-серии материалов анода. Предложенный детектор технологичен, достаточно эффективен, обладает хорошей разрешающей способностью и поэтому перспективен

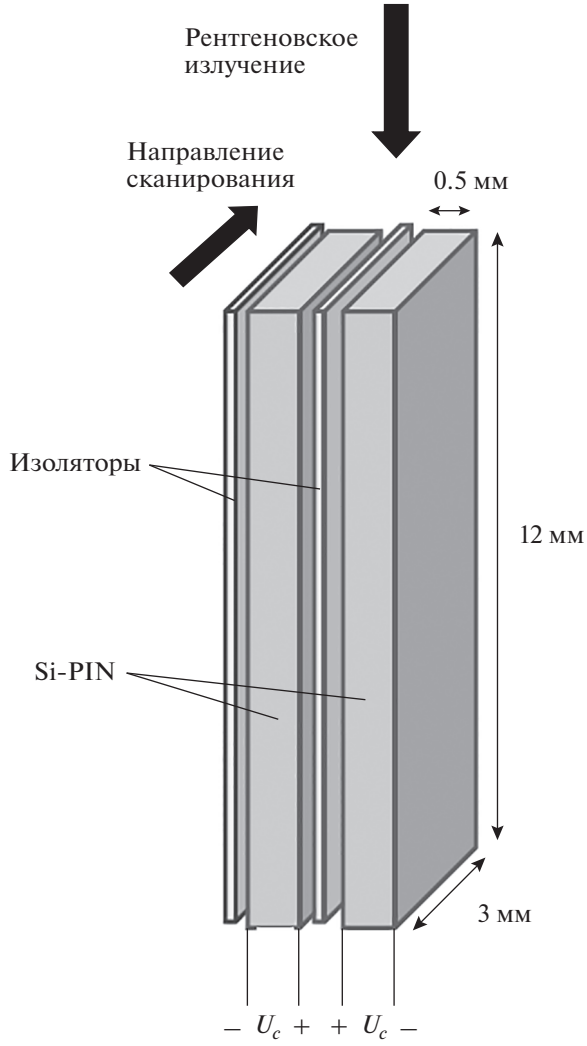

Рис. 2. Линейка из кремниевых детекторов.

для применения в досмотровой и медицинской технике.

Спектры, полученные в результате просвечивания излучением рентгеновской трубки образцов из алюминия, показаны на рис. 3. Для того чтобы избежать перегрузки детектора, фильтр низких энергий из стали толщиной 3 мм помещали возле коллиматора рентгеновской трубки.

Интегральная интенсивность рентгеновских квантов уменьшается экспоненциально с координатой *x* вдоль распространения рентгеновского излучения:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad (1)$$

где I_0 и I – интенсивности падающих и прошедших образец рентгеновских квантов соответственно, μ – коэффициент линейного поглощения, x – координата вдоль распространения луча. Относительная погрешность измерения μ, оцененная по спектрам алюминия (рис. 3), порядка

1%. Эта погрешность обусловлена нестабильностью напряжения на аноде рентгеновской трубки, напряжения смещения и зависимостью μ от E. Такого значения погрешности достаточно для реализации двухэнергетического метода и оценки его разрешающей способности.

ДВУХЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД И СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Как и в [9], разрешающую способность метода оценивали при определении Z образцов известного состава. Для исследований были выбраны восемь образцов, состоящих из элементов Al, Si, Ti, Fe, Cu, Ge. Эксперименты проводились на рентгеновской установке, показанной на рис. 1. Эталонные образцы просвечивали квантами с энергией, соответствующей энергии характеристических линий $K_{\alpha1}$ и $K_{\alpha2}$ K-серии элементов Sn, Er, Pb [10] (табл. 1), из которых было сделано три мишени.

Значения энергии характеристических линий $K_{\alpha1}$ и $K_{\alpha2}$ мишеней близки, разрешение детектора не позволяет их разделить [11], поэтому аппаратуру настраивали для их совместной регистрации, а при расчете брали средние значения энергии (табл. 1). Для подсчета импульсов использовали аналого-цифровой преобразователь АЦП-8К-В1. Определив согласно (1) $\mu(E_{l,h}) = \ln(I/I_0)_{l,h}/x_0$ для образца толщиной x_0 с атомным номером Z, по измеренному отношению $(I/I_0)_{l,\,h}$ получаем функциональную зависимость:

$$R(Z, E_l, E_h) = \mu(E_l)/\mu(E_h), \qquad (2)$$

индексы h и l относятся к более высокой и низкой энергии соответственно. Двухэнергетический метод основан на индивидуальной зависимости, определяемой формулой (2), для различных веществ, эта зависимость, по существу, является градуировочной зависимостью для рентгеновской установки: по измеренному R можно определить Z материала. С учетом того, что погрешность Δ_Z определения Z и погрешность Δ_R определения R связаны соотношением:

$$\Delta_Z = \Delta_R/(dR/dZ), \qquad (3)$$

для анализа погрешности Δ_Z и разрешения δ был предложен следующий способ.

Определение градуировочной зависимости для рентгеновской установки – функции $R_{выч}(Z)$

Это может быть сделано для рентгеновских установок путем расчета или экспериментально путем анализа стандартных образцов веществ с известным Z без примесей. Поскольку разрешение детектора высокое, в качестве исходной градуировочной зависимости $R_{выч}(Z)$ может быть принята зависимость, рассчитанная по табличным значениям $\mu_z(E)$ – справочным данным NIST [10]. Для $Z = 1–35$ по справочным данным NIST для $\mu_z(E)$ определяли коэффициенты поглощения $\mu_z(E)$ при трех значениях энергии $E = 25.16$, 48.67, 73.89 кэВ и строили зависимости $R_{выч}(Z)$ для двух пар значений энергии: 25.16/73.89 и 48.67/73.89 кэВ (рис. 4).

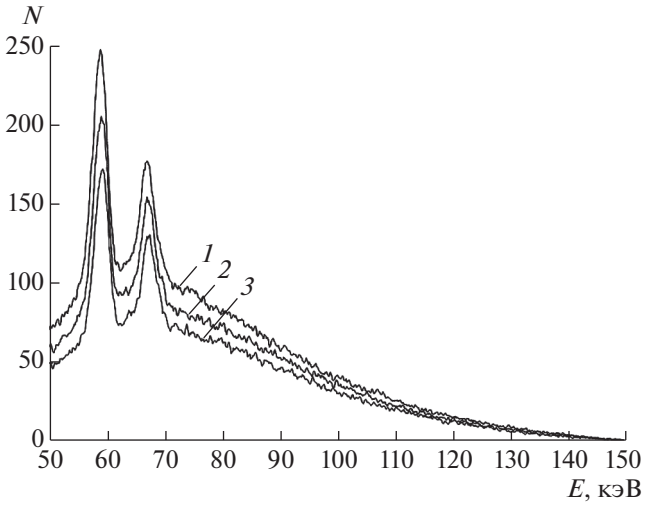

Рис. 3. Спектры просвечивания алюминиевого листа, полученные с использованием рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом: *1* – без образца; *2* – толщина листа 2 мм; *3* – толщина листа 4 мм. N – количество отсчетов в канале спектрометра.

Вычисление производной $dR_{выч}/dZ$

С помощью полиномов пятой степени подбирали аппроксимационную функцию для $R_{выч}(Z)$ и вычисляли ее производную. Зависимости производной dR/dZ от Z для $Z = 1–35$ по справочным данным NIST приведены на рис. 4.

Вычисление среднеквадратичного отклонения по результатам измерений

Для каждого из выбранных образцов выполнена серия измерений R (рис. 4). При многократных измерениях среднеквадратичное отклонение измеряемой величины вычисляется по формуле [12]:

Таблица 1. Энергия характеристических линий мишеней

	Sn	Er	Pb
$K_{\alpha1}$	25.27	49.12	74.97
$K_{\alpha2}$	25.04	48.22	72.80
Средняя	25.16	48.67	73.89

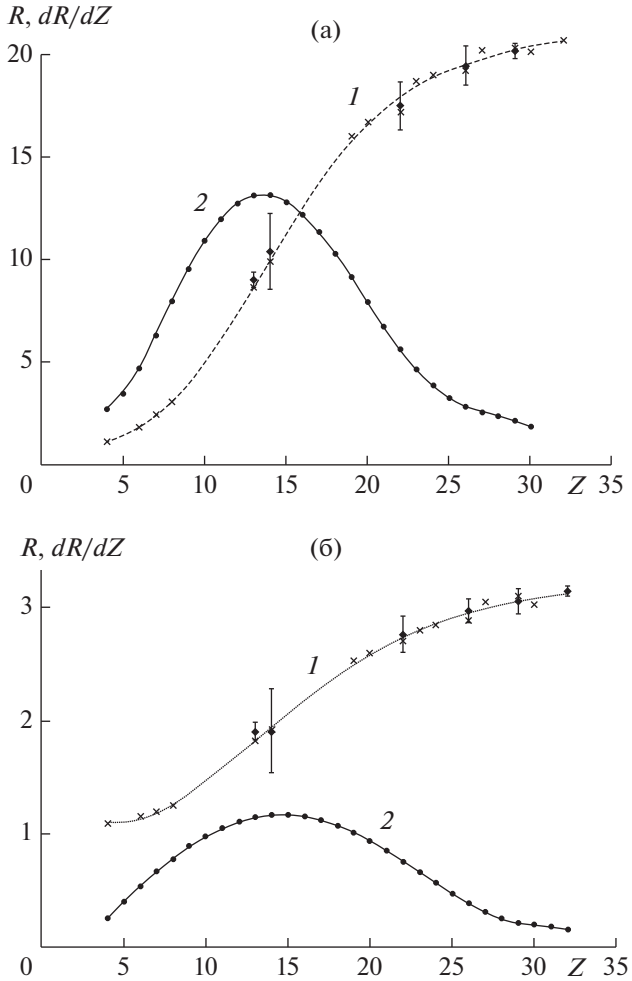

Рис. 4. Зависимости R (*1*) и производной dR/dZ (*2*) от Z для пары значений энергии: а – 25.16/73.89; б – 48.67/73.89 кэВ. Ромбы – экспериментальная зависимость $R(Z)$, вертикальными линиями показаны среднеквадратичные отклонения; крестики – расчет $R_{выч}(Z)$ по справочным данным NIST; штриховая линия – аппроксимация $R_{выч}(Z)$ полиномом пятой степени; точки – зависимости производной $dR/dZ(Z) \times 10$, полученные с использованием данных NIST.

$$s_{\bar{R}}^2 = \frac{1}{(n-1)n}\sum_{i=1}^{n}\left(R_i - \bar{R}\right)^2, \qquad (4)$$

где $\bar{R}$ – среднее значение, i – номер измерения, n – количество измерений в серии. Многократные измерения в сканерах могут быть реализованы либо путем обработки результатов соседних элементов линейки, либо результатов последовательных измерений с помощью одного элемента, либо многократного сканирования. Последовательные измерения с помощью одного элемента и многократное сканирование требуют затрат времени и снижают скорость работы сканера. Первый путь более предпочтителен, так как размеры анализируемых предметов, как правило, больше, чем размеры входного окна детектора. Можно предположить, что анализ состава важен для образцов предметов площадью ~1 см^2, тогда n в (4) может достигать порядка 50. В дальнейших расчетах использовали значения $S_{\bar{R}}$ для эталонных образцов, рассчитанные по формуле (5) при $n = 50$. Для наглядного примера было рассчитано также среднеквадратичное отклонение в случае n измерений [12], $S_R^2 = \frac{1}{(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(R_i - \bar{R})^2$, которое на рис. 4 показано вертикальными линиями.

Определение неисключенной систематической погрешности

Способ определения неисключенной систематической погрешности Θ индивидуален для каждой установки. На эту погрешность влияют примеси в образцах, изменение со временем характеристик детектора и рентгеновской трубки и другие факторы. Так как зависимость $R_{выч}(Z)$ рассчитана по табличным значениям $\mu_z(E)$, заметный вклад в неисключенную систематическую погрешность дает погрешность аппроксимации $\mu_z(E)$ при выполнении расчетов. Для оценки погрешности применяли следующую процедуру. Для эталонных образцов с известным Z измеряли $R_i(Z)$, находили среднее $\bar{R}$ по серии измерений каждого образца, вычисляли отклонение среднего от значения $R_{выч}$, полученного по градуировочной характеристике $\bar{R} - R_{выч}$, затем находили неисключенную систематическую погрешность $\Theta = (\bar{R} - R_{выч})/2$.

Вычисление погрешности Δ_R

Погрешность Δ_R вычисляли по формуле [12]:

$$\Delta_R = KS, \;\; S = \sqrt{s_R^2 + \Theta^2/3}. \qquad (5)$$

В приближении $\Theta > S_R$ можно считать, что коэффициент $K \approx \sqrt{3}$ [12].

Разрешение

Разрешение определяют, как $\delta = 2\Delta_Z$, где Δ_Z находят по формулам (3), (4). В табл. 2 приведена погрешность Δ_Z многократных измерений Z для эталонных образцов, рассчитанная по формулам (2)–(5). Разрешение, определенное по наименьшему Δ_Z для пары значений энергии 25.16/73.89 кэВ, составило $\delta = 0.3$, а для пары 48.67/73.89 кэВ $\delta = 0.9$. Поскольку погрешность измерения коэффициента поглощения мала (погрешности измерения μ 1% для алюминия, 2% для меди меньше, чем средняя относительная погрешность измерения Z 3.4% для пары 25.16/73.89 кэВ, 5.0% для пары

Таблица 2. Погрешность ΔZ определения Z для пар значений энергии 25.16/73.89 кэВ (первая строка) и 48.67/73.89 кэВ (вторая строка)

Z	13	14	22	26	29	32	Среднее
ΔZ	0.15	0.6	0.8	1.4	0.7	–	0.7
	0.4	1.2	1.0	1.6	1.9	0.4	1.2

48.67/73.89 кэВ), а энергетическое разрешение детектора существенно меньше разности значений энергии в выбранных парах (1.67 кэВ меньше, чем 48.73, 25.22 кэВ), полученное разрешение является по существу разрешающей способностью метода для выбранных пар значений энергии.

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПОГРЕШНОСТЬ ДВУХЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Из рис. 4 следует, что для каждой пары имеется область в середине диапазона, в которой зависимость $R(Z)$ максимальна, и области по краям, в которых зависимость слабая и определение Z затруднено. Как следует из рис. 4 и табл. 2, можно однозначно определить, например, $Z = 13$ для пары значений энергии 25.16/73.89 кэВ. В этом случае погрешность минимальна $\Delta Z \approx 0.15$ и достигается разрешение метода $\delta = 0.3$. Для других образцов с $Z = 14$, 22, 26, 29 погрешность оказалась больше: $\Delta_Z \approx 0.9$. Для образцов с $Z = 14$, 26 относительная погрешность больше, чем для остальных. Это связано с тем, что образец с $Z = 14$ тонкий, и велик вклад случайной составляющей в расчет погрешности, и с тем, что в случае $Z = 26$ еще сказывается малость dR/dZ. Для другой пары 48.67/73.89 кэВ разрешение оказалось хуже $\delta = 0.8$.

Выбор пары значений энергии существенно влияет на разрешающую способность. С одной стороны, чем больше разность в значениях энергии, тем лучше разрешение (табл. 2). С другой стороны, большая разность ограничивает выбор материалов, у которых коэффициент поглощения и толщина материала должны соответствовать рабочему диапазону для двух значений энергии одновременно. Рабочий диапазон определяется из условий: $(I - I_0)$, $I_0 \gg I_{ш}$, где $I_{ш}$ – составляющая сигнала, обусловленная шумом детектора.

Приведенные в табл. 2 погрешности измерений Z обусловлены следующими факторами: погрешностью аппроксимации при определении μ_z при рабочих значениях энергии для расчета $R_{табл}$, примесями в материалах исследуемых образцов и погрешностью измерений аналого-цифрового преобразователя. Эти погрешности могут быть существенно уменьшены, если исходная градуировочная зависимость $R(Z)$ будет получена экспериментально, с использованием эталонных образцов без примесей, и если эта градуировка будет проводиться непосредственно перед сканированием. В этом случае может быть достигнута предельная разрешающая способность метода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрированы результаты применения кремниевых pin-детекторов для регистрации квантов излучения рентгеновской трубки с напряжением на аноде 150 кВ. Предложен способ оценки погрешности определения атомного номера двухэнергетическим методом в радиографии. По экспериментальным данным проведена оценка разрешающей способности для двух пар значений энергии. Найдены условия, при которых возможно определение атомного номера с разрешением 0.3. Способ может быть применен для рентгеновских установок, используемых как в технологиях безопасности, так и в медицине, что дает возможность проводить корректную оценку их технических характеристик. Результаты могут быть полезны при решении задач разделения материалов простых и сложных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Удод В.А., Ван Я., Осипов С.П., Чахлов С.В., Усачев Е.Ю., Лебедев М.Б., Темник А.К.* // Дефектоскопия. 2016. № 9. С. 11.
2. *Найденов С.В., Рыжиков В.Д.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 9. С. 6.
3. *Осадчий С.М.* Двухэнергетический метод определения веществ в рентгеновской интроскопии // Тез. VII Нац. конф. “Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии”. Москва: РСНЭ-НБИК, 2009. С. 506.
4. *Бокун Р.Ч., Осадчий С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 50.
5. *Osipov S.P., Udod V.A., Van Ya.* // Russ. J. Nondestructive Testing. 2017. V. 53. № 8. P. 568.
6. *Литичевский В.А., Ополонин А.Д., Галкин С.Н., Лалаянц А.И., Воронкин Е.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 2013. № 4. С. 74.
7. *Osipov S.P., Chakhlov S.V., Osipov O.S., Li S., Sun X., Zheng J., Hu X., Zhang G.* // Int. J. Appl. Engin. Res. 2017. V. 12. № 23. P. 13127. http://www.ripublication.com
8. *Осадчий С.М., Петухов А.А., Дунин В.Б.* // Измерительная техника. 2019. № 5. С. 62.
9. *Ryzhikov V.D., Naydenov S.V., Onyshchenko G.M., Lecoq P., Smith C.F.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 349.
10. National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). https://www.nist.gov
11. *Осадчий С.М., Петухов А.А., Дунин В.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 17.

12. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

The Resolution of the Dual-Energy Method for Detecting Materials in Radiography

S. M. Osadchii[1], A. A. Petukhov[1, *], V. B. Dunin[2]

[1]*All-Russian Research Institute of Physical-Technical and Radiotechnical Measurements, Mendeleevo, Moscow region, 141570 Russia*

[2]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow region, 141980 Russia*

**e-mail petukhov@vniiftri.ru*

The possibility of using silicon PIN detectors for registration of X-ray quanta in radiography in the energy range of 25–150 keV, when implementing the dual-energy method, is considered. An approach for estimating the method resolution in determining the composition of materials is proposed. In the case of determining the atomic numbers of six chemical elements for two energy pairs, the resolution is quantitatively estimated. Limitations and factors affecting the method resolution are established.

Keywords: radiography, atomic number, X-ray detector, dual-energy method.

УДК 57.084.1:548.4

ГИБРИДНЫЙ ДЕВЯТИПОЛЮСНЫЙ ВИГГЛЕР КАК ИСТОЧНИК “ЖЕСТКОГО” РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УСКОРИТЕЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ ВЭПП-4

© 2020 г. Г. Н. Баранов[a, b, *], К. Э. Купер[a], П. А. Пиминов[a], П. Д. Воблый[a], А. А. Легкодымов[a], Л. И. Шехтман[a], А. Н. Шмаков[c], Е. Б. Левичев[a]

[a] *Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия*

[b] *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073 Россия*

[c] *Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: g.n.baranov@inp.nsk.su*

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.
После доработки 14.03.2020 г.
Принята к публикации 17.03.2020 г.

В институте ядерной физике был разработан и успешно установлен на ускорительный комплекс ВЭПП-4 гибридный девятиполюсный вигглер. Девять полюсов вигглера представляют собой электромагниты с железными сердечниками. Для достижения наибольшего поля в зазоре между полюсами вигглера установлены постоянные магниты с остаточной индукцией 1.2 Тл. Такая комбинация из электромагнитов и постоянных магнитов позволила добиться максимальной магнитной индукции 1.9 Тл при межполюсном зазоре 30 мм. В настоящее время в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения аттестованы несколько методик выполнения измерений с использованием жесткого рентгеновского диапазона (50–250 кэВ) на основе излучения из девятиполюсного вигглера. Так, например, с использованием этого излучения проводят исследования по рентгеновской визуализации быстрых процессов, рентгеновской компьютерной томографии, рентгенофлуоресцентному анализу, а также рентгенографические исследования. Приводится краткий обзор этих исследований.

Ключевые слова: синхротронное излучение, вигглер, ондулятор, пучки заряженных частиц, источники синхротронного излучения.

DOI: 10.31857/S1028096020120080

ВВЕДЕНИЕ

На накопительном кольце ВЭПП-4М в 2017 г. был смонтирован и запущен в эксплуатацию девятиполюсный вигглер [1, 2]. Новый гибридный девятиполюсный вигглер с магнитной индукцией 1.9 Тл был сконструирован и создан для замены старого семиполюсного вигглера с индукцией 1.2 Тл. В табл. 1 представлены характеристики старого и нового вигглеров. Новый вигглер генерирует более жесткий спектр излучения, что значительно увеличивает поток фотонов в области энергии от 50 до 250 кэВ. На рис. 1 представлены результаты расчета для энергии пучка 4.5 ГэВ при токе 20 мА. Данный вигглер позволяет значительно расширить научные исследования в этом энергетическом диапазоне. Синхротронное излучение (СИ), генерируемое новым вигглером, широко используется в различных экспериментах, например, в исследовании быстро протекающих процессов, в экспериментах по микропучковой лучевой терапии и рентгенофлуоресцентному анализу, в рентгенографических исследованиях [3, 4].

КОНСТРУКЦИЯ ВИГГЛЕРА

Полюса вигглера изготовлены из цельного куска электротехнической стали 10, обработанной на станке с числовым программным управлением. Вигглер содержит семь основных полюсов

Таблица 1. Параметры старого и нового вигглеров для ВЭПП-4М

Параметр	Старый	Новый
B_{max}, Тл	1.2	1.905
Период, см	40	30
Основные полюса	5	7
Количество полюсов	7	9
Межполюсный зазор, см	4	3

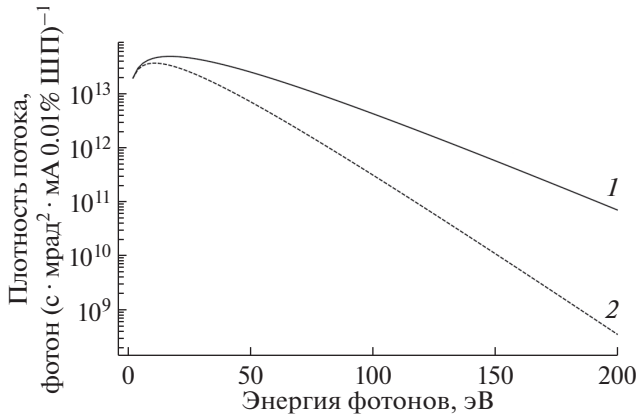

Рис. 1. Плотность потока фотонов из нового (*1*) и старого (*2*) вигглеров. ШП – ширина полосы.

и два полюса с катушками коррекции (структура поля: 1/2; –1; 1; –1, 1, –1, 1; –1, 1/2). Общий вид вигглера показан на рис. 2. Катушка основного полюса состоит из 16 витков, уложенных в два слоя. Медный проводник имеет прямоугольное поперечное сечение 13.5 × 13.5 мм с внутренним отверстием диаметром 7.5 мм. Проводник наматывают непосредственно на полюс. На боковые полюса наматывают восемь витков основного проводника и восемь витков коррекции размером 10 × 10 мм с внутренним диаметром 5 мм (рис. 3). Постоянные магниты изготовлены из сплава ниобия, железа и бора (NbFeB) и имеют остаточную индукцию 1.2 Тл. Магниты NbFeB были выбраны, потому что они имеют бóльшую остаточную намагниченность, чем самарий-кобальтовые (SmCo) или керамические постоянные магниты, а также имеют хорошие прочностные характеристики. Эти магниты устанавливают между полюсами, как показано на рис. 4 [5].

Результаты магнитных измерений вигглера приведены в [6]. Для моделирования магнитных полей применяли программное обеспечение COMSOL [7], которое использует метод конечных элементов для расчетов. Моделирование проводили для максимального тока (2 кА). При изготовлении катушек использовали метод вакуумной заливки смолы. Смола должна быть дегазирована в вакууме (менее 1 мбар при температуре 65–70°C), пока смесь не будет свободна от пузырьков воздуха и примесей с низкой температурой кипения. Для дегазации пресс-форму с собранными катушками нагревают до 65–70°C и вакууют до давления менее 1 мбар в течение нескольких часов. Затем катушки полностью заливают эпоксидной смолой. Во время процесса пропитки температура смолы и формы должна быть постоянной.

Расчет одного периода представлен на рис. 5, где показано распределение магнитного потока с

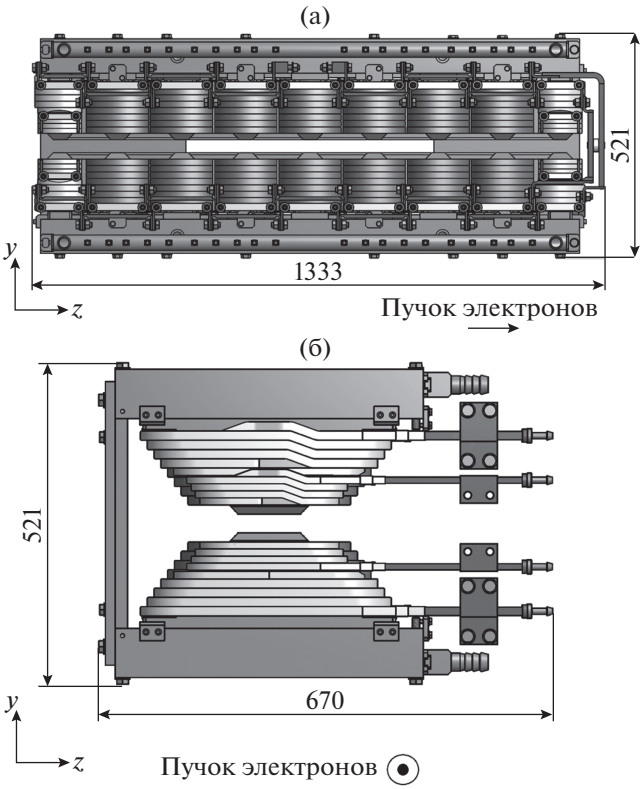

Рис. 2. Общий вид гибридного вигглера: а – вдоль оси *x*; б – вдоль оси *z*.

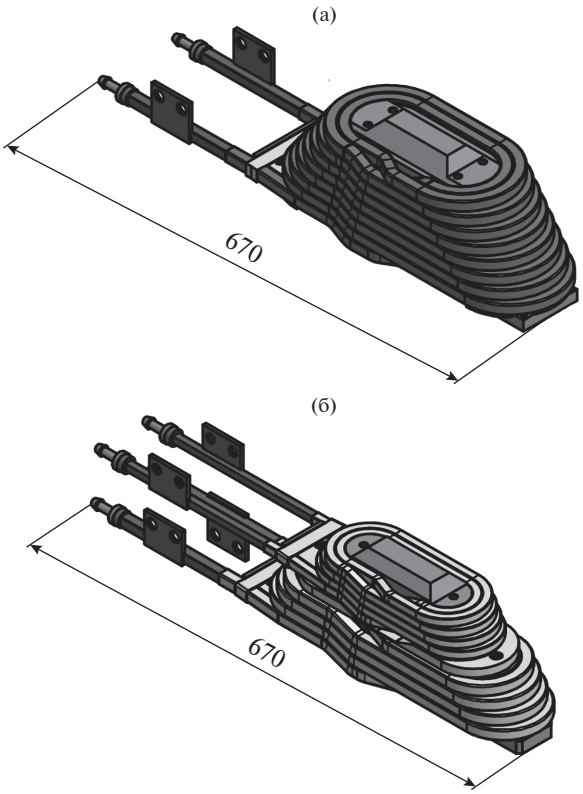

Рис. 3. Полюсы вигглера: а – центральный; б – боковой с катушкой коррекции.

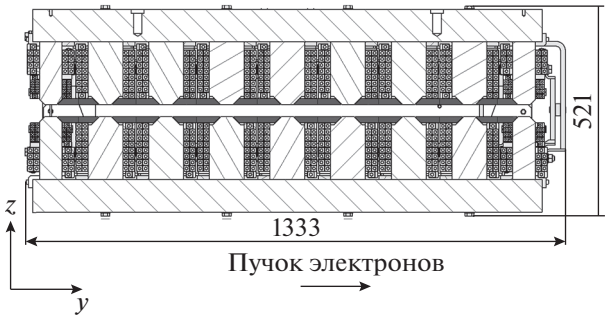

Рис. 4. Сечение вигглера.

постоянными магнитами и без них. Постоянные магниты имеют индукцию 1.2 Тл. Намагниченность внутри постоянных магнитов параллельна продольному направлению вигглера, что позволяет перераспределять часть магнитного потока и разгружать полюса.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИ

Высокоэнергетический диапазон СИ наиболее востребован при исследованиях, посвященных разработке метода микропучковой лучевой терапии, проводимых на экспериментальном стенде для радиационного воздействия на онкологические ткани лабораторных животных. Лучевая терапия, основанная на технике микропучкового облучения, является одним из передовых средств в борьбе с нейроонкологическими заболеваниями [8]. Использование массивов высокоинтенсивных микропучков рентгеновского излучения позволяет уменьшить негативное влияние радиации на здоровые ткани, окружающие злокачественные образования. В настоящее время при непосредственном участии биологов из Института цитологии и генетики СО РАН проводятся эксперименты по облучению мышей с имплантированными злокачественными опухолями головного мозга [9]. В дальнейшем полученные результаты позволят значительно улучшить качество лучевой терапии сложных онкологических заболеваний.

Одной из наиболее важных работ, проводимых в настоящее время в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ), является исследование механизмов возникновения напряжений, возникающих в вольфраме при высокодинамических тепловых нагрузках [10]. Исследования, ведущиеся в этой области, обусловлены в первую очередь проектированием защиты первой стенки термоядерного реактора, создающегося на базе проекта ИТЭР. Использование СИ в области 60 кэВ позволяет определять напряжения, возникающие в вольфрамовой мишени, по смещению дифракционного пика, обусловленного изменением межплоскостных расстояний. Высокая интенсивность СИ обеспечивает проведение таких измерений с временным разрешением на уровне 0.1 мс, что невозможно при использовании стандартных рентгеновских установок.

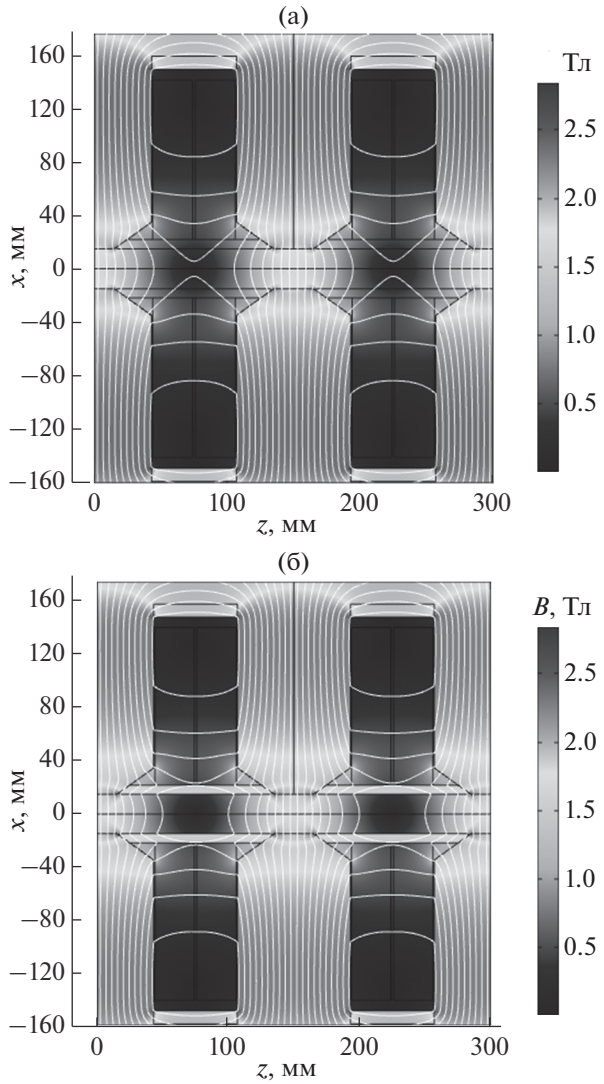

Рис. 5. Распределение магнитного потока одного периода: а – без постоянных магнитов; б – с постоянными магнитами.

Еще одним классом задач, решаемых в СЦСТИ и требующих высокоэнергетического излучения, является рентгенофлуоресцентный анализ редкоземельных элементов (РЗЭ). Определение сверхмалых концентраций РЗЭ (на уровне 1 г на тонну и ниже) в геологических пробах имеет большое значение при проведении разведывательных мероприятий по поиску новых месторождений [11, 12]. Кроме того, концентрация РЗЭ позволяет получать ценную информацию о породообразующих геологических процессах, которую используют в

геохимических исследованиях. Актуальность применения рентгенофлуоресцентного анализа с использованием СИ для этих целей обусловлена высокой чувствительностью экспресс-метода, а также отсутствием сложных работ по пробоподготовке. Использование СИ с энергией более 50 кэВ, возбуждающего линии *K*-серии РЗЭ, позволяет решить проблему наложения полезного сигнала с флуоресцентными линиями основных элементов. Кроме того, уменьшается поглощение рентгеновского излучения в матрице образца, что сильно упрощает расчет при проведении количественного элементного анализа.

Высокопроникающая способность СИ в диапазоне от 30 до 200 кэВ позволяет проводить рентгенографические исследования структуры крупных образцов. Особенно это актуально при изучении уникальных археологических и палеонтологических находок, так как данный метод позволяет получать трехмерное изображение структуры объекта без его разрушения. В настоящее время в СЦСТИ проводятся исследования сульфидных окаменелостей, позволивших реконструировать структуру древних растений, существовавших на нашей планете более миллиона лет назад.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-50-00080) с использованием уникальной научной установки “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61917X0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левичев Е.Б.* // Письма в ЭЧАЯ. 2016. Т. 13. С. 1365.
2. *Anashin V.V., Aulchenko V.M., Baldin E.M. et al.* // Phys. Part. Nucl. 2013. V. 44. P. 657.
3. *Алешаев А.Н., Зубков П.И., Кулипанов Г.Н. и др.* // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. С. 104.
4. *Motz H., Thon W., Whiterhurst R.N.* // J. Appl. Phys. 1953. V. 7. P. 826. https://doi.org/10.1063/1.1721389
5. *Vobly P., Baranov G., Levichev E. et al.* // IEEE Trans. Appl. Superconduct. 2018. V. 28. № 3. P. 4101403. https://doi.org/10.1109/TASC.2018.2791921
6. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // Phys. Proced. 2016. V. 84. P. 26.
7. *Comsol Application*. www.comsol.ru.
8. *Grotzer M., Schultke E., Bräuer-Krisch E. et al.* // Phys. Med. 2015. V. 31. № 6. P. 564.
9. *Kuper K.E., Zavjalov E.L., Razumov I.A. et al.* // Phys. Proced. 2016. V. 84. P. 252.
10. *Аракчеев А.С., Шмаков А.Н., Шарафутдинов М.Р. и др.* // Ж. структурн. химии. 2016. № 7. С. 1389. https://doi.org/10.15372/JSC20160703
11. *Легкодымов А.А., Купер К.Э., Назьмов В.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 1. С. 116. https://doi.org/10.3103/S1062873815010207
12. *Tsuji K., Injuk J., van Grieken R.* // X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Chichester: John Wiley &Sons, 2004. P. 355.

Hybrid Nine-Pole Wiggler as a Source of “Hard” X-ray Radiation at the VEPP-4 Accelerator Complex

G. N. Baranov[1,2,*], K. E. Kuper[1], P. A. Piminov[1], P. D. Vobly[1], A. A. Legkodymov[1], L. I. Shekhtman[1], A. N. Shmakov[3], E. B. Levichev[1]

[1]*Budker Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, 630090 Russia*

[2]*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia*

[3]*Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: g.n.baranov@inp.nsk.su*

At the Institute of Nuclear Physics, a nine-pole hybrid wiggler was developed and successfully installed on the VEPP-4 accelerator complex. The nine poles of the wiggler are electromagnets with iron cores. To achieve the largest field, permanent magnets with a residual induction of 1.2 T were installed between the wiggler poles. Such a combination of electromagnets and permanent magnets made it possible to achieve a maximum magnetic induction of 1.9 T, with an interpolar gap of 30 mm. Currently, the Siberian Center of Synchrotron and Terahertz Radiation, several research methods using the “hard” X-ray range (50–250 keV) based on radiation from a nine-pole wiggler were certified. For example, using this radiation, X-ray imaging of fast processes, X-ray computed tomography, X-ray fluorescence analysis, and X-ray diffraction studies were carried out. A brief review of these studies is provided.

Keywords: synchrotron radiation, wigler, undulator, charged particle beams, synchrotron radiation sources.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2020, № 12, с. 54–63

УДК 616-073.756.8,539.217.1,004.932

МИКРОТОМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ АЛГОРИТМОВ ФИЛЬТРАЦИИ И БИНАРИЗАЦИИ

© 2020 г. М. В. Григорьев[a], И. Г. Дьячкова[b, *], А. В. Бузмаков[b], М. А. Поволоцкий[c], В. В. Кохан[d], М. В. Чукалина[b, c], В. И. Уваров[e]

[a]*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, 142432 Россия*

[b]*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия*

[c]*Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, 127051 Россия*

[d]*Смарт Энджинс Сервис, Москва, 117312 Россия*

[e]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, 142432 Россия*

**e-mail: sig74@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2019 г.
После доработки 14.01.2020 г.
Принята к публикации 17.01.2020 г.

В работе представлены результаты томографических исследований пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия. Для развития технологии создания металлокерамических мембран с заданными свойствами методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза важным является наличие информации о внутренней морфологической структуре, которая определяет такие характеристики как пористость, удельная поверхность и пр. Это позволит контролировать влияние параметров технологического процесса на морфологию мембраны и тем самым на ее свойства. Томографические измерения мембраны были проведены с использованием лабораторной установки. Впервые показано, что однопиксельные поры и "висячие камни" влияют на расчетные характеристики мембран. Мы использовали этот факт в нашей стратегии обработки данных. Расчет морфологических характеристик проводился по результатам томографической реконструкции после фильтрации шумов и бинаризации методом Оцу (Otsu). При сравнении рассчитанных по бинаризованному реконструированному изображению значений характеристик с результатами измерений другими методами было обнаружено хорошее совпадение по величине пористости и размерам пор и найдено отличие значений по удельной поверхности, которое мы объясняем несовпадением пространственного разрешения использованных методов.

Ключевые слова: пористые структуры, высокотемпературный синтез, компьютерная томография, пористость, фильтрация, бинаризация методом Оцу, стереологический подход.

DOI: 10.31857/S1028096020120134

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие активно ведутся работы по созданию и промышленному освоению неорганических пористых мембран или гетеросистем с весьма развитой поверхностью раздела твердое тело (матрица)– газ. Пористые мембраны используются для разделения молекул и частиц, различных по размеру. Селективность таких процессов (микрофильтрация, ультрафильтрация) в основном определяется соотношением размера разделяемых частиц и пор, а не материалом мембраны.

По химическому составу их разделяют на керамические, стеклянные, графитовые, металлические и композиционные. К керамическим и металлокерамическим мембранам проявляется повышенный интерес, так как они обладают преимуществами, которые позволяют использовать их в специфических технологических условиях [1–3]. Отметим несколько основных преимуществ таких объектов. Первое преимуществом является их высокая химическая стойкость в химически и биологически агрессивных средах. Следует отметить, что наиболее высокую химическую стойкость имеют керамические и металлокерамические мембраны на основе оксидов алюминия. Вторым преимуществом является их высокая термическая стойкость. Керамические и металлокерамические мембраны сохраняют свои свойства при нагреве до 1000°C, могут периодически прокаливаться при температуре 500°C для удаления загрязнений или подвергаться стерили-

зации паром при температуре 120°С. Третье свойство, выделяющее керамические и металлокерамические мембраны, это возможность получения данных мембран со специальными свойствами, например, каталитическими, или обладающими повышенной механической прочностью, а также возможность создания гидрофобных или гидрофильных мембран. Быстрая окупаемость за счет высоких эксплуатационных показателей и длительного срока службы является четвертым преимущественным показателем. Керамические мембраны для микрофильтрации получают спеканием дисперсных порошков (в основном, оксидов) с добавками силикатов, гидроксидов, карбонатов, и др. с целью формирования ячеистой структуры. В работе [4] описан способ формирования каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Метод рентгеновской томографии (РТ), применяемый в данной работе в качестве основного метода исследования пористых мембран, позволяет восстанавливать внутреннюю морфологическую 3*D*-структуру изучаемых объектов без их разрушения. Метод используется для изучения морфологической структуры образцов нефтегазоносных отложений и горных пород [5, 6], снега [7], пористых материалов для биологических и медицинских применений [8, 9], пористых керамических материалов [10–13] и т.д. Метод является аппаратно-программным и состоит в том, что измеряется набор угловых томографических проекций, результаты измерения передаются в вычислительный блок комплекса на реконструкцию, итогом которой является воксельное описание внутренней структуры. Качество реконструкции определяется условиями измерения, способностью томографируемого объекта ослаблять рентгеновское излучение и использованным методом реконструкции [14].

В настоящей работе представлены результаты исследований пористой металлокерамической мембраны на основе крупнозернистого оксида алюминия с размером частиц до 600 мкм методом рентгеновской томографии. Образец для исследований был изготовлен в Институте Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (Черноголовка) [4]. Раздел 2 данной работы содержит описание различных методик исследования пористых металлокерамических мембран. Раздел 3 содержит описание исследуемого образца, его состава и технологии изготовления. Описание томографического эксперимента представлено в разделе 4.1. Томографические измерения выполнены на аппаратно-программном комплексе ТОМАС, созданном и функционирующем во ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” [15]. Расчет характеристик исследуемого образца проводился после коррекции измеренных данных на эффект “ужесточения пучка” [14], реконструкции 3*D*-изображения, его последующей фильтрации и бинаризации методом Оцу (раздел 4.2). Были рассчитаны такие характеристики мембраны, как пористость и удельная поверхность. Для расчета пористости по бинаризованному объему был использован метод прямого подсчета элементарных объемов. Удельная поверхность была рассчитана с помощью как стереологического подхода, так и вычислением площади после построения поверхности методом марширующих кубов. Возможности открытого программного обеспечения PoreSpy [16] были использованы для расчета распределения пор по размерам. Описание методик расчета представлено в разделе 4.3. При сравнении полученных значений с результатами альтернативных измерений характеристик мембраны мы обнаружили хорошее совпадение по величине пористости и отличие значений по удельной поверхности, которое объясняем несовпадением пространственного разрешения двух методов. Полученные результаты обсуждаются в части заключения (раздел 5).

2. ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН

Для оптимизации технологического процесса изготовления пористых мембран с целью получения требуемых свойств последних, проводят количественную оценку их характеристик, таких как пористость, удельная поверхность, размер пор, репрезентативный объем. При этом используются различные методы исследования. Например, методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии позволяют получить информацию о морфологии, кристаллической структуре и элементном составе приповерхностного слоя [17]. Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет определить размеры порядка 10–100 Å и выше, но связан с большой сложностью подготовки образцов. Чтобы получить информацию о разных частях объема, из объемного образца готовят набор тонких срезов, которые изучаются последовательно. Для оценки общего объема сквозных пор применяют метод “точка пузырька” [18]. Это способ капиллярного вытеснения, в котором выдавливание смачивающей жидкости из пор происходит за счет давления газа. Обычно используют в области радиусов пор $r > 10^4$ Å. Метод ртутной порометрии позволяет дополнительно изучить распределение пор по размерам [19, 20]. Обычно используют в области радиусов пор r от 20 до 10^6 Å. Способ является токсичным из-за ртути, кроме того при измерении малых размеров пор необходимы большие давления, что может разрушать образцы. 4-х точечный метод БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) применяется для измерения удельной поверхности пористых материалов [4]. В методе БЭТ по экспериментальной зависимости адсорбции от давления при постоянной температуре (изотерма адсорбции), используя уравнение, связывающее величину давления и величину адсорбции (уравнение БЭТ),

рассчитывают суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и пористости.

В данной работе в процессе создания мембран используемые порошки были исследованы при использовании растрового электронного микроскопа LEO 1450 с энергодисперсионной системой INCA Energy 300. Фазовый анализ готовых образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Морфология среза исследована методом РЭМ. Величина среднего диаметра открытых пор определялась с помощью ртутного порозиметра и методом "точка пузырька" согласно ГОСТ 26849-86. Пористость образцов определялась методом гидростатического взвешивания, регламентированного ГОСТ 18898-89. Удельная поверхность порошков и готовых образцов измерялась методом БЭТ на приборе Sorbi-M. В качестве газа-носителя использован газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 60, объемная доля не менее 99.9999%).

3. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА, ЕГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Образец для исследования, представляющий собой мембрану для различных нужд, был изготовлен методом СВС и предоставлен Институтом Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (Черноголовка). В работе для изготовления каталитически активных мембран с заданными параметрами использовался порошок Al_2O_3 крупной фракции "Электрокорунд" с частицами размером до 600 мкм. Из этих частиц был сформирован каркас мембраны с порами размером около 30 мкм. Для спекания прочного образца в исходный порошок Al_2O_3 вводились порошкообразные добавки эвтектического состава окиси магния производства завода "Красный химик" ГОСТ 4526-75 и карбида кремния, получаемого методом СВС, а также, кремнийорганическая связка, которая при увеличении температуры образует мелкодисперсную активную для спекания фазу в виде SiO_2. Последняя добавка введена для увеличения прочности мембраны. Добавки введены в следующих весовых соотношениях: Al_2O_3 – 225 г, MgO – 7.5 г, SiC – 15 г, SiO_2 – 7.5 г. Порошки смешивали в шаровой мельнице с шарами из Al_2O_3 в течение 1 ч. Компактирование смеси порошков проводилось методом одностороннего прессования с последующим спеканием в вакууме.

При температурах спекания порошков в области 1300–1450°C образовывалась жидкая фаза эвтектического состава, содержащая оксид магния и карбид кремния в виде клиноэнстатита, которая смачивает частицы Al_2O_3, образуя прочный пористый каркас. Результаты рентгенофазового анализа излома полученных образцов четко демонстрируют рефлексы от фазы α-Al_2O_3, структуры шпинели $MgAl_2O_4$ и смешанного оксида гексагональной структуры инделита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

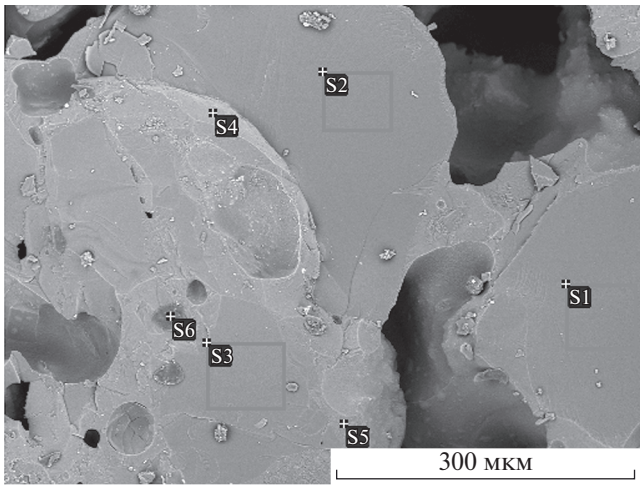

Рис. 1. РЭМ-изображение образца на основе Al_2O_3.

РЭМ-изображения и результаты рентгеноспектрального микроанализа образца на основе Al_2O_3 представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как следует из рис. 2, максимальный размер частиц Al_2O_3составляет 600 мкм. Плотность полученного материала – 3.4 г/см^3. Значение пористости синтезированного образца, измеренное методом гидростатического взвешивания – 30.5%. Диаметр открытых пор образца, определенный с помощью ртутного порозиметра и методом "точка пузырька" составил ~30 мкм. Измерение удельной поверхности исследуемого пористого образца на приборе Sorbi-M методом БЭТ дало значение 0.2 ± 0.01 м^2/г (4.7×10^5 м$^{-1}$).

4. РТ-ИЗМЕРЕНИЯ И МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ ХАРАКТЕРИСТИК

4.1. Описание томографического эксперимента

Для исследования пространственной структуры объекта, представляющего собой пористую металлокерамическую мембрану, было проведено его измерение на разработанном во ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН лабораторном микротомографе с размером пикселя 9 мкм [15]. Схема микротомографа представлена на рис. 3. Измерения проводились в параллельной схеме и полихроматическом излучении. Получение томо-

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца (нормированные)

Спектр	C	O	Mg	Al	Si
S1	8.00	50.99	–	41.01	–
S2	7.10	50.37	–	42.53	–
S3	5.27	53.16	–	41.57	–
S4	19.37	53.91	–	24.73	1.99
S5	8.09	51.15	2.39	12.89	25.48
S6	64.14	24.12	–	9.28	2.46

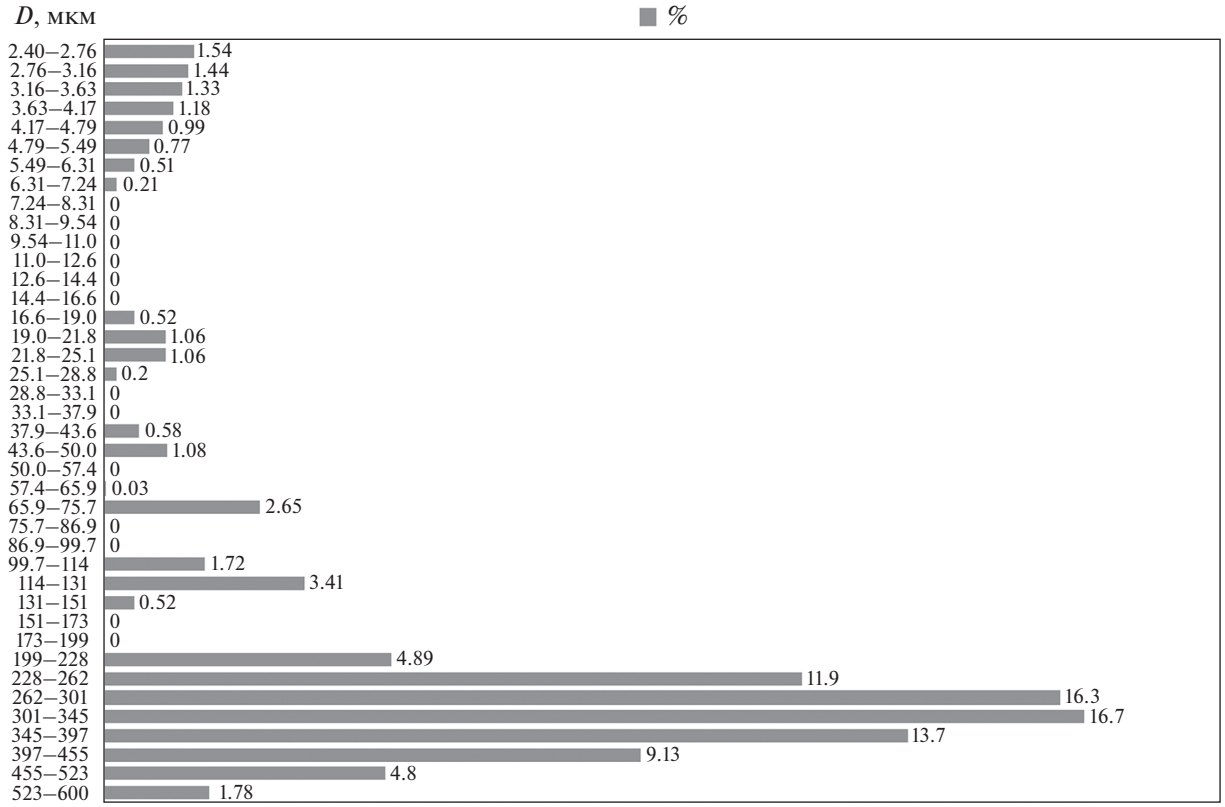

Рис. 2. Распределение частиц по размерам.

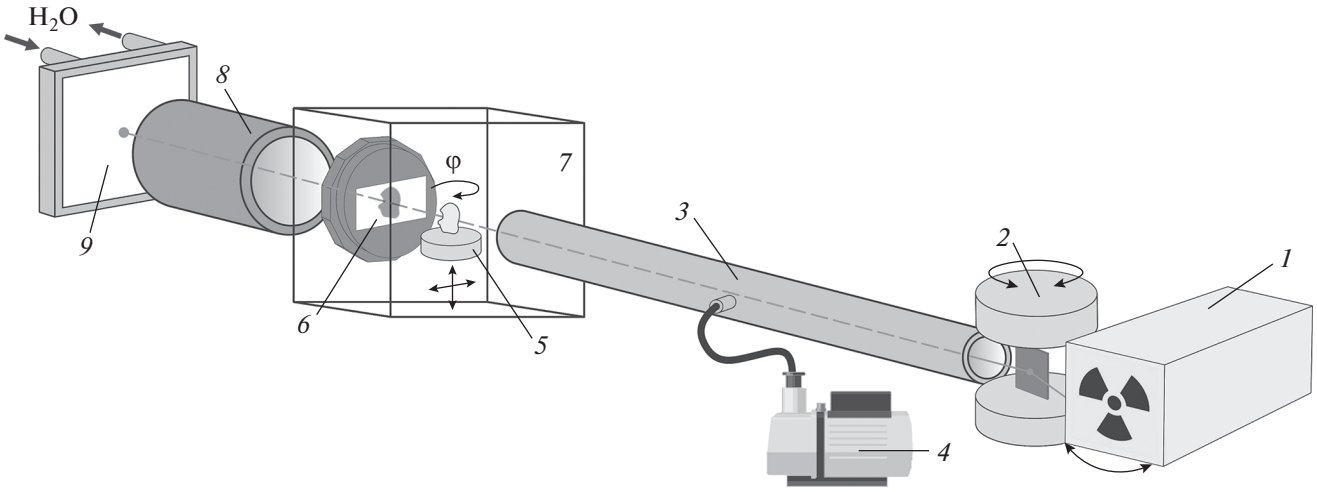

Рис. 3. Схема рентгеновского микротомографа: *1* – источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), *2* – блок монохроматора, *3* – вакуумный путь (коллиматор), *4* – вакуумный насос, *5* – изучаемый образец на системе позиционирования, *6* – рентгеновский детектор XIMEAxiRAY11, *7* – зона локальной радиационной защиты, *8* – сцинтиллятор и оптическая система формирования изображения, *9* – сенсор рентгеновского излучения с системой считывания и охлаждения.

графических данных происходит в 3 этапа: сканирование исследуемого образца, укрепленного на специальном держателе, в камере томографа и регистрация набора 2*D*-проекций, томографическая реконструкция полученных результатов после их коррекции на эффект “ужесточения пучка”, визуализация и обработка результатов реконструкции. В использованном лабораторном томографе источник излучения и детектор неподвижны, образец вращается вокруг своей оси.

Шаг поворота образца – 0.5 градуса. Полный угол поворота 200 градусов. Была использована следующая геометрия: расстояние источник–образец составляло 1.2 м, расстояние образец–детектор – 0.05 м. Напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку, составило 40 кэВ, ток – 20 мА. Время экспозиции – 5 секунд на кадр. Материал анода – Mo. Детектор XIMEA-xiRay11 применялся для регистрации ослабленного в образце излучения.

В ходе эксперимента было измерено 400 томографических проекций. После коррекции на эффект “ужесточения пучка” массив проекций передавался в блок реконструкции. Данная коррекция проводится для того, чтобы избежать появления артефакта типа “чаша” на реконструированном изображении при полихроматическом зондировании. Артефакт данного типа – это появление вогнутого участка вместо ожидаемого прямолинейного на профиле сечения изображения.

Метод обратного проецирования с фильтрацией [21] применялся к переданным данным. Результатом томографической реконструкции является воксельный объем, описывающий морфологическую структуру объема. Вертикальное и горизонтальное сечения восстановленного объема представлены на рис. 4.

Для расчета интегральных характеристик измеренного образца, таких как пористость, удельный объем и распределение пор по размерам, к результату реконструкции предварительно применялись описанные ниже операции фильтрации шумов и бинаризации.

4.2. Описание метода бинаризации

Поскольку величина пористости рассчитывается как отношение величины пустого объема к величине полного объема измеряемого образца, целью операции бинаризации является разбиение всех вокселей серого восстановленного 3*D*-изображения на два класса: материал и пустота. Метод Оцу для случая несбалансированных классов [22] применялся для поиска глобального порога бинаризации по гистограмме восстановленного изображения (рис. 5). Положение красной линии, согласно критерию Оцу, является решением следующей оптимизационной задачи:

$$\sum_{j=1}^{2}\omega_j(k)\lg(\omega_j(k)) - \lg\left(\sigma_W^2(k)\right) \underset{k}{\rightarrow} \max \qquad (1)$$

где k – значение порога, $\omega_1(k)$ и $\omega_2(k)$ – объемные доли классов, $\sigma_W^2(k)$ – внутриклассовая дисперсия, вычисляемая как взвешенное среднее дисперсий яркостей вокселей внутри двух классов $\sigma_1^2(k)$ и $\sigma_2^2(k)$:

$$\sigma_W^2(k) = \sum_{j=1}^{2}\omega_j(k)\sigma_j^2(k) \qquad (2)$$

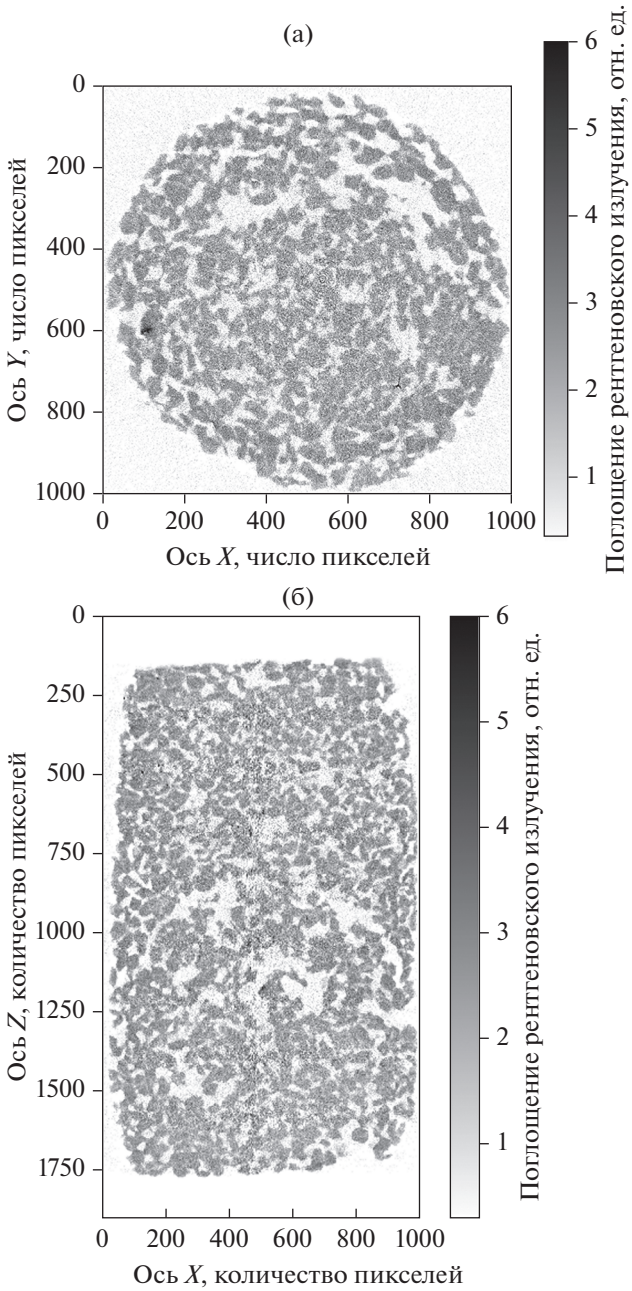

Рис. 4. Горизонтальное (а) и вертикальное (б) сечение восстановленного объема.

Результатом бинаризации является 3*D*-изображение $A(x, y, z)$, совпадающее по размеру с входным изображением $I(x, y, z)$, для которого значения в каждом вокселе рассчитываются согласно выражению:

$$A(x,y,z) = \begin{cases} 1, \text{ if } I(x,y,z) > k^* \\ 0, \text{ else} \end{cases}, \qquad (3)$$

где k^* – оптимальное значение порога. Таким образом, на бинаризованном изображении материалу соответствуют белые воксели, пустотам – черные. Участок горизонтального сечения, вырезанный из наиболее неоднородной области вос-

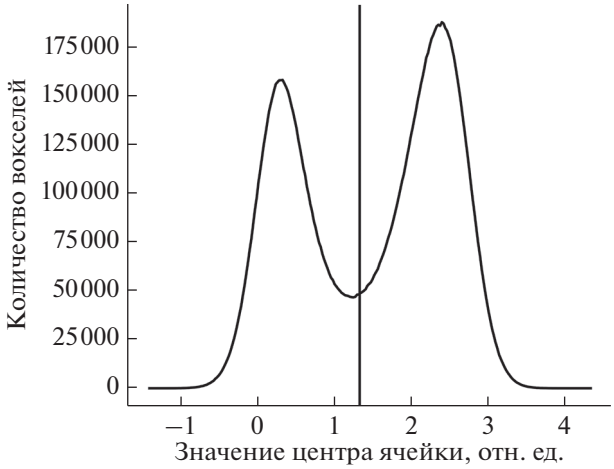

Рис. 5. Гистограмма восстановленного объема в серых тонах.

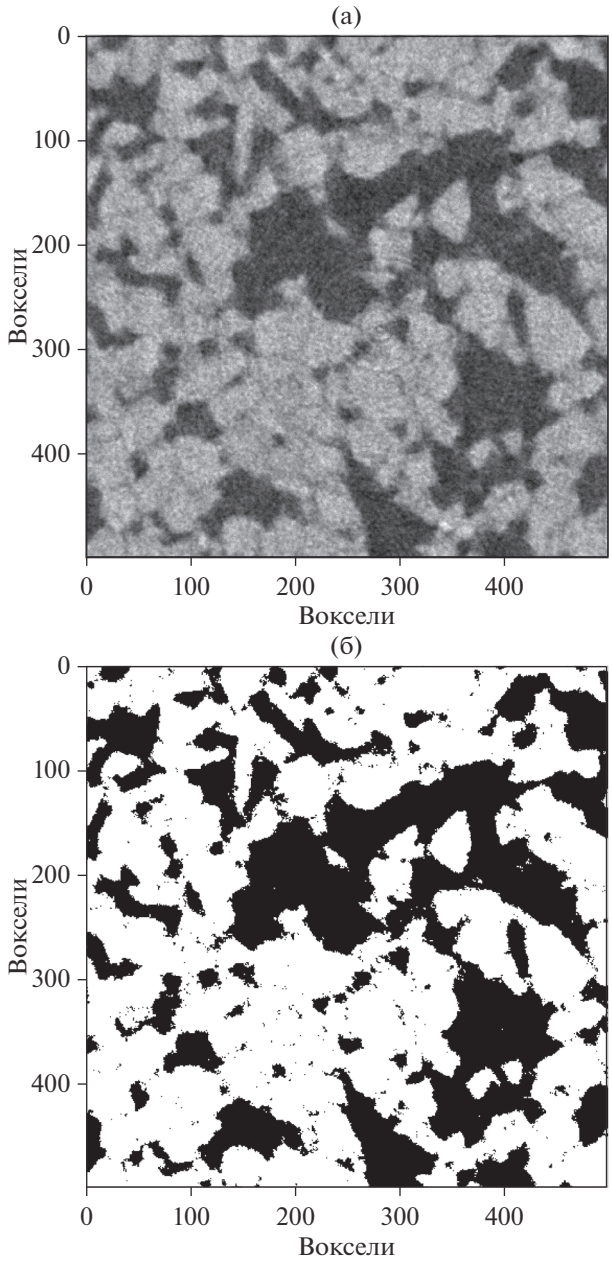

Рис. 6. Участок горизонтального сечения восстановленного изображения (а). Результат применения операции бинаризации (б).

становленного объема, и результат его бинаризации представлены на рис. 6. Размер и положение выбранного участка в координатах рис. 4 (x от 250 до 750, y от 250 до 750, $z = 950$).

Следует обратить внимание, что на рис. 6б в области изображения (350 : 450, 150 : 250) просматриваются так называемые “висячие камни”. Т.е. наблюдаются вкрапления материала объемом несколько вокселов в области поры, не соединенные со стенками объекта. Ситуация с наличием “висячих камней” в объеме рассматривается нами, как нефизичная. Также следует отметить большое количество наблюдаемых одновоксельных закрытых пор. Оба этих артефакта (“висячие камни” и одновоксельные поры) проявляются в результате бинаризации изображения и являются следствием шума на исходной картинке. Чтобы сократить количество “висячих камней” и уменьшить количество одновоксельных закрытых пор, мы добавили этап послойной фильтрации шумов результата реконструкции. Так как для дальнейших исследований было важно сохранить на изображении границы объектов, нами был использован билатеральный фильтр, комбинирующий пространственную и яркостную фильтрацию:

$$B(x,y) = \frac{\sum_{x'=x-w_x}^{x+w_x}\sum_{y'=y-w_y}^{y+w_y} A(x',y')\left[\left|A(x',y')-A(x,y)\right|<\Delta\right]}{\sum_{x'=x-w_x}^{x+w_x}\sum_{y'=y-w_y}^{y+w_y} \left[\left|A(x',y')-A(x,y)\right|<\Delta\right]}. \quad (4)$$

Здесь $B(x, y)$ – результат фильтрации, $A(x, y)$ – фильтруемое сечение, w_x – размер окна в направлении X, w_y – размер окна в направлении Y, Δ – порог по интенсивности.

Поскольку процедуры фильтрации и последующей бинаризации полного объема являются затратными по времени вычислений, мы выполняли расчеты для выбора оптимальных значений параметров фильтра на репрезентативном объеме, варьируя величины окна и порога билатерального фильтра. Размер репрезентативного объема определялся единожды перед началом расчетов с окнами разных размеров. Мы считаем репрезентативным такой размер объема, начиная с которого отклонение от среднего значения удельной поверхности не сильно варьируется при увеличении размера объема. Значение удельной поверхности рассчитывалось стереологическим методом. После нескольких вычислений, стартующих в разных направлениях и из разных начальных то-

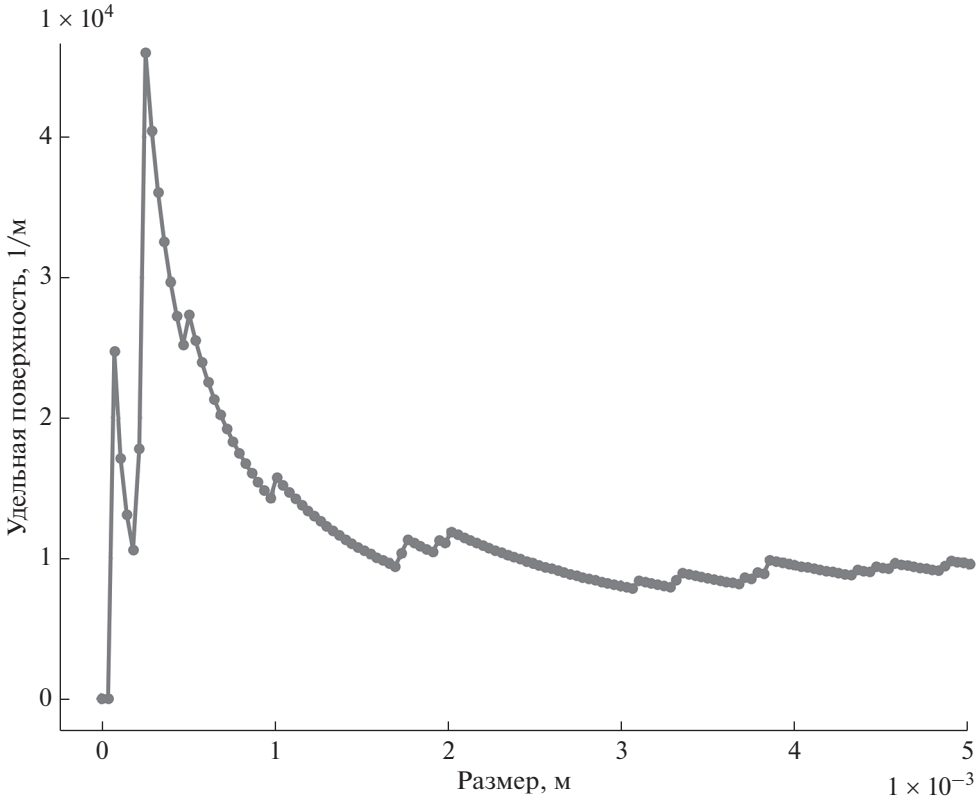

Рис. 7. Динамика поведения величины удельной поверхности в зависимости от размера анализируемого объема.

чек, в качестве репрезентативного был выбран размер 0.0025 м, что примерно соответствует объему 250 × 250 × 250 вокселей. Характерный пример динамики поведения величины удельной поверхности приведен на рис. 7.

После определения размера репрезентативного объема все эксперименты, связанные с определением оптимальных параметров билатерального фильтра, выполнялись на этом объеме. Оптимальным был выбран такой размер окна, при котором наблюдается минимальное количество “висячих камней” и фантомных закрытых пор, а для оптимального порога по интенсивности значение критерия Оцу должно быть максимально. Этим требованиям в нашем случае соответствуют значения: $w_x = w_y = 5$, $\Delta = 0.65$. После применения операции бинаризации на полном (не репрезентативном) объеме количество “висячих камней” сократилось с 0.013% (без фильтрации) до 0.001% (выполнена фильтрация с выбранными параметрами). Изменение количества закрытых пор одновоксельного размера (9 мкм) до фильтрации и после фильтрации с выбранными параметрами проиллюстрировано на рис. 8.

На рис. 9 приведен участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (9а) и бинаризации (9б). На бинаризованном изображении хорошо заметно исчезновение “висячих камней” и значительное уменьшение количества одновоксельных пор по сравнению с неотфильтрованным изображением (рис. 6б).

Описанные далее методики расчета пористости, удельной поверхности и распределения пор по размерам применялись к полному (не репрезентативному) бинарному объему, участок которого представлен на рис. 10.

4.3. Расчет пористости, удельной поверхности и распределения пор по размерам

Для расчета пористости мы использовали метод прямого подсчета элементарных объемов. Величина пористости рассчитывается как отношение объема пор к суммарному объему пор и материала. Объем материала определяется подсчетом числа белых вокселей V_m, в то время как для подсчета объема пор необходимо разделить черные воксели пор и внешнего (окружающего восстановленный объем образца) пространства. Для этих целей к бинарному изображению применялась операция морфологического замыкания [11] с размером окна, много большим характерного размера пор. В результате этой операции все поры “закрашиваются”, в то время как внешняя пустота сохраняется. Количество белых вокселей V_t на замкнутом изображении определяет суммарный объем материала и пор, т.е. пористость рассчитана как

$$porosity = (V_t - V_m)/V_t. \quad (5)$$

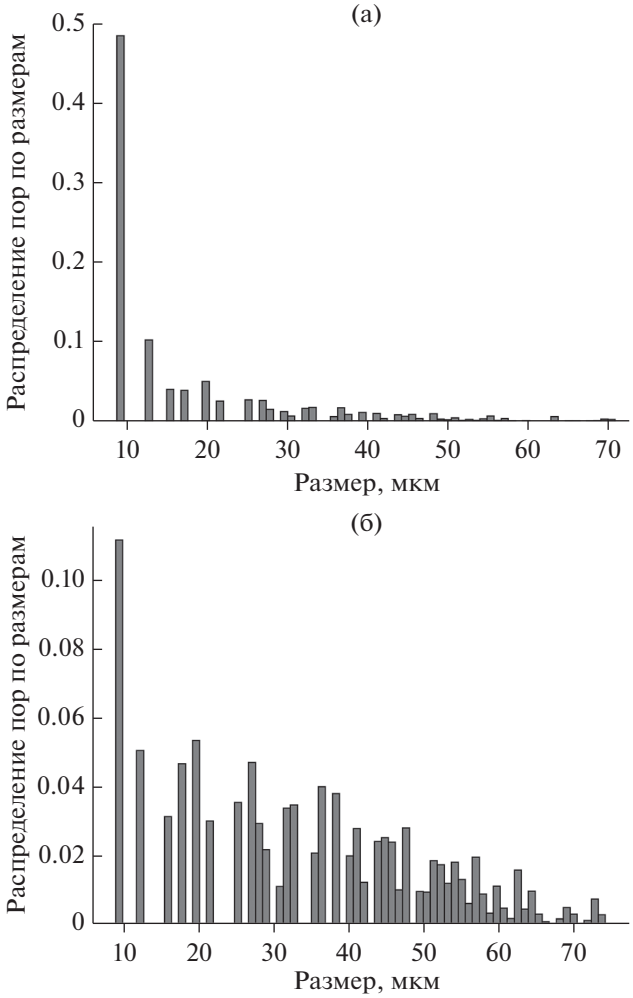

Рис. 8. Распределение закрытых пор по диаметру поры (в вокселах), (а) – исходное, (б) – после применения билатерального фильтра.

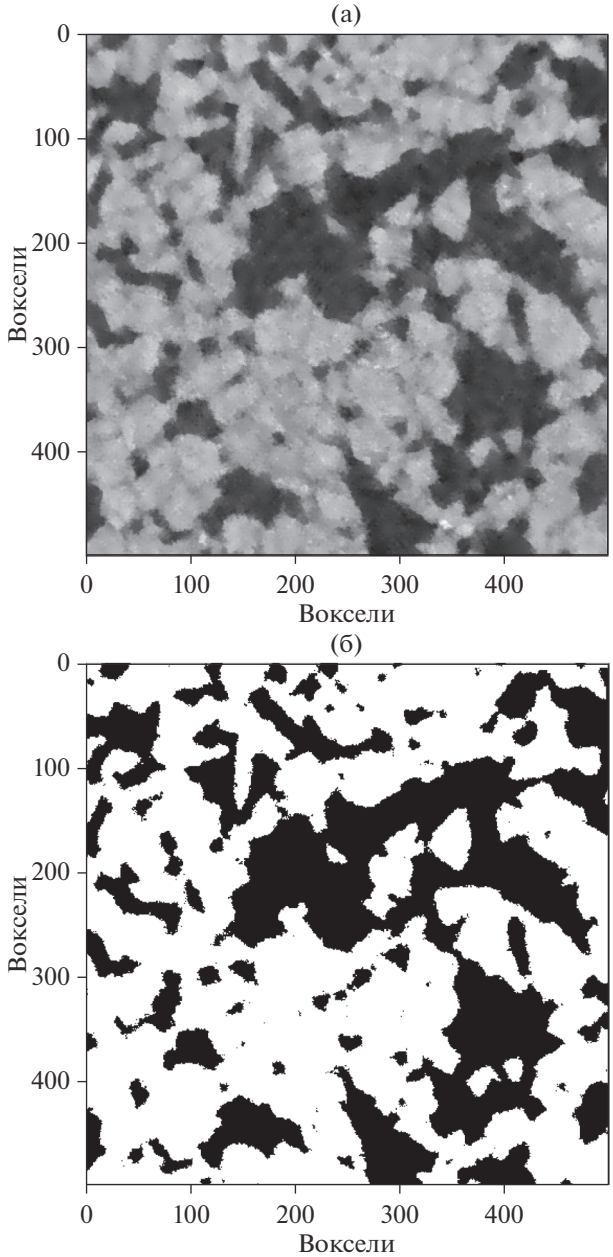

Рис. 9. Участок горизонтального сечения восстановленного изображения после фильтрации (а) и соответствующее бинаризованное изображение (б).

Рассчитанное значение пористости составило 31.4%, что находится в хорошем соответствии со значением, полученным методом гидростатического взвешивания (30.5%).

Для расчета удельной поверхности нами были использованы стереологический подход и метод марширующих кубов [23]. В стереологическом подходе согласно второму основному стереометрическому соотношению [12, 13], значение удельной поверхности в 2 раза больше среднего числа пересечений пространственных поверхностей случайной секущей на единице длины. Рассчитанные значения удельной поверхности лежат в диапазоне 0.35×10^{-2}–0.56×10^{-2} м^2/г (0.8×10^4–1.3×10^4 м$^{-1}$). Значение удельной поверхности, рассчитанное с привлечением метода марширующих кубов (использована реализация из библиотеки обработки изображений scikit-image), составило 0.35×10^{-2} м^2/г (0.8×10^4 м$^{-1}$). Полученные значения не совпали с результатом измерения удельной поверхности методом БЭТ. Рассчитанная нами величина оказалась в 50 раз меньше. Мы объясняем это различием пространственного разрешения данных методов. При использовании прибора Sorbi-M речь идет об атомном разрешении, в то время как пространственное разрешение томографического метода в нашем случае составляло 9 мкм. Как указывают авторы работы [24], параметр удельная поверхность предпочтителен для анализа мезопористых структур, и независимые методы показывают хорошую воспроизводимость результатов при их сопоставлении, в то время как в микропористых системах размеры

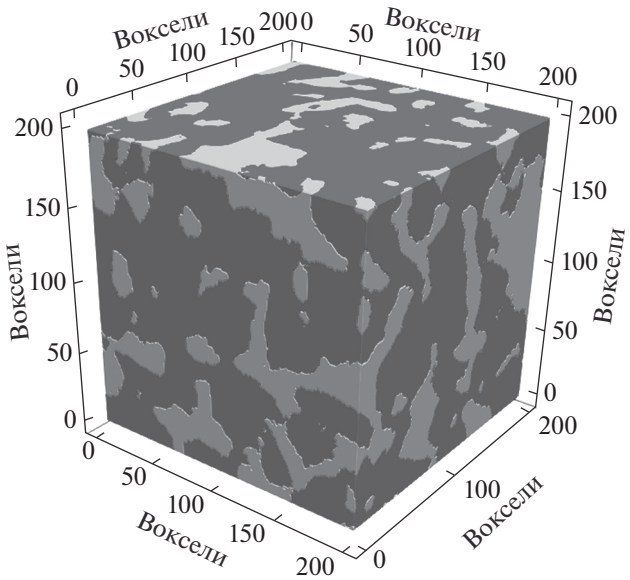

Рис. 10. Участок восстановленного объема после выполнения операций фильтрации и бинаризации, темным обозначен материал пористого фильтра, светлым– поры.

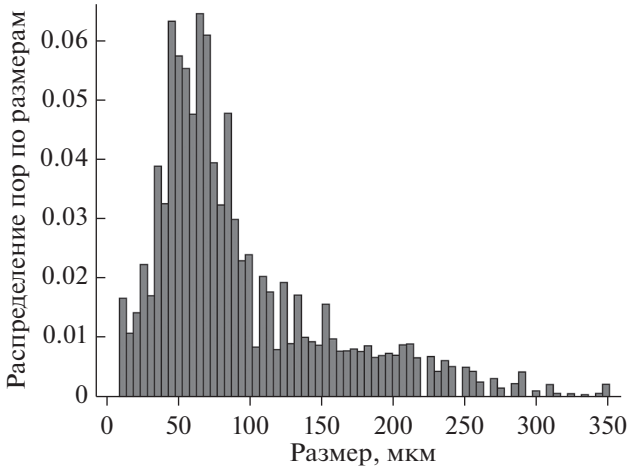

Рис. 11. Распределение пор по размерам.

элементов структуры и пор могут быть соизмеримы с размерами молекул, и определение данного параметра бывает сопряжено с неприемлемыми допущениями.

Распределение пор по размерам, представленное на рис. 11, получено с помощью программного обеспечения PoreSpy [16]. Основное количество пор имеет размер от 35 до 90 микрон.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к металлокерамическим мембранам, применяемым в фильтровальном оборудовании, обусловлен их устойчивостью в химически и биологически агрессивных средах. Их важной характеристикой является пористость. Это совокупная характеристика размеров и количества пор. Изменение параметров технологического процесса создания мембран влечет за собой изменение их морфологической структуры, что, в свою очередь, меняет пористость. Метод рентгеновской томографии позволяет контролировать внутреннюю локальную структуру мембраны без ее физического разрушения. Визуализация результата технологического процесса предоставляет возможность оценивать, как изменение того или иного параметра технологического процесса влияет на внутреннюю структуру мембраны, и таким образом, оптимизировать процесс создания. В дополнение к этому, появляется возможность расчета интегральных параметров структуры, таких как пористость, удельная поверхность и распределение пор по размерам.

В данной работе представлены результаты томографического исследования металлокерамической мембраны, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Томографическая реконструкция проводилась методом обратного проецирования с фильтрацией и коррекцией на эффект “ужесточения пучка”. Впервые показано, что однопиксельные поры и “висячие камни” влияют на расчетные характеристики мембран. Мы использовали этот факт в нашей стратегии обработки данных. Дополнительная математическая обработка (билатеральная фильтрация и бинаризация методом Оцу для несбалансированных классов) применялась к результату реконструкции, чтобы оценить пористость изучаемого образца, его удельную поверхность и построить распределение пор по размерам. Следует отметить, что продемонстрированные методы и полученные результаты позволяют изучать влияние параметров синтеза на качество получаемых мембран и рассматривать метод рентгеновской томографии как кандидата для включения в комплекс методов для исследования мембран.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (гранты № 18-29-26019 и 18-29-26028) и частично при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук в части томографических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Papadias D.D., Ahmed S., Kumar R.* // Energy. 2012. V. 44. № 1. P. 257. https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.031
2. *Jiang Z., Xiao T., Kuznetsov V.L. et al.* // Philos. Trans. Roy. Soc. A. 2010. V. 368. P. 3343. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0119
3. *Стрижак П.Е.* Влияние размера наночастиц металлов и оксидов на их каталитические свойства // Российский конгресс по катализу “РОСКАТАЛИЗ”, 3–7 октября 2011 г., Москва. С. 121.

4. *Уваров В.И., Лорян В.Э., Боровинская И.П. и др.* // Новые огнеупоры. 2018. № 4. С. 133. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-4-133-135
5. *Arns C.H., Bauget F., Sakellariou A. et al.* // Petrophysics. 2005. V. 46. № 04. P. 260.
6. *Надеев А.Н., Казак А.В., Варфоломеев И.А. и др.* // Нефть. Газ. Новации. 2013. № 4. С. 23.
7. *Flin F., Lesaffre B., Dufour A. et al.* // In: Physics and Chemistry of Ice 2010. Eds. by Furukawa Y., et al. Sapporo: Hokkaido University Press, 2011. P. 321.
8. *Chukalina M., Nikolaev D., Gulimova V. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 3. P.693. https://doi.org/10.1107/S1600576715006214
9. *Hayashi K., Wataru S., Yogo T.* // J. Asian Ceram. Soc. 2014. V. 2. № 4. P. 429. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.09.003
10. *Jörg P., Meier F., Friess H. et al.* // Int. J. Heat and Fluid. 2008. V. 29. № 1. P. 315. https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2007.09.001
11. *Tariq F., Haswell R., Lee P.D. et al.* // Acta Mater. 2011. V. 59. № 5. P. 2109. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.012
12. *Petrasch J., Wyss P., Steinfeld A.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2007. V. 105. № 2. P. 180. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2006.11.002
13. *Petrasch J., Wyss P., Stämpfli R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 8. P. 2659. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02308.x
14. *Chukalina M.V., Ingacheva A., Buzmakov A.V. et al.* // In: Zoltay-Paprika Z, editor. Proceedings of the 31st European Conferenceon Modellingand Simulation ECMS; 2017 May 23–26; Budapest, Hungary. Digitaldruck Pirrot GmbHP Dudweiler, Germany. 2017. P. 270.
15. *Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е., Золотов Д.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 980. https://doi.org/10.1134/S0023476118060073
16. *Gostick J.T., Khan Z.A., Tranter T.G. et al.* // J. Open Source Softw. 2019. V. 4. № 34. P. 1275. https://doi.org/10.21105/joss.01275
17. *Тиунова О.В., Задорожная О.Ю., Непочатов Ю.К. и др.* // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 719.
18. ГОСТ Р 50516-93 Мембраны полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран / Госстандарт России. М., 1993.
19. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
20. *Klobes P., Meyer K., Munro R.G.* Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. NIST Recomm. Prat. Guid, 2006. 960 p.
21. *Чукалина М.В., Бузмаков А.В., Николаев Д.П. и др.* // Измерительная техника. 2008. № 2. С. 19. https://doi.org/10.1007/s11018-008-9015-3
22. *Kurita T., Otsu N., Abdelmalek N.* // Patternrecognition.1992. V. 25. № 10. P. 1231. https://doi.org/10.1016/0031-3203(92)90024-D
23. *Lorensen W.E., Cline H.E.* // ACM Siggr. Comput. Gr. 1987. ACM21. № 4. P. 163. https://doi.org/10.1145/37401.37422
24. *Фандеев В.П., Самохина К.С.* // Науковедение. 2015. Т. 7. № 4 (июль–вгуст 2015). С. 1. http://naukovedenie.ru.

μCT Analysis of Porous Cermet Membranes Using Enhanced Filtering and Binarization Algorithms

M. V. Grigoriev[1], I. G. Dyachkova[2, *], A. V. Buzmakov[2], M. A. Povolotsky[3], V. V. Kokhan[4], M. V. Chukalina[2, 3], V. I. Uvarov[5]

[1]*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

[2]*Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

[3]*Institute for Information Transmission Problems (Kharhevich Institute) of Russian Academy of Sciences, Moscow, 127051 Russia*

[4]*Smart Engines, Moscow, 117312 Russia*

[5]*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: sig74@mail.ru*

In this article, we present the results of tomography studies of the porous cermet membrane based on coarse aluminum oxide. It is important to have information about the internal morphological structure of the membrane to progress the metal-ceramic technology to manufacture the membranes with desired properties using the self-propagating high-temperature synthesis method. Closer look at X-ray Computed microtomography (μCT) data allow inspect the influence of the technology process parameters on the membrane morphology and thus on its properties. The tomographic measurements of the membrane have been carried out using a laboratory set-up. Complementary to 3D volume we have calculated porosity, pore size distribution and specific surface area using the binarized images. For the first time we have shown that, one-pixel size pores and "floating solids" affect the calculated values. We used the fact in our strategy of data treatment. The software that includes noise filtering and Otsu binarization has been developed for that. The obtained results validation has been done via comparison with other morphological characteristics evaluation methods. A good agreement has been found on the magnitude of porosity and pore sizes and the difference in values on the specific surface area.

Keywords: porous structures, high-temperature synthesis, computed tomography, porosity, filtration, Otsu binarization, stereological approach.

УДК 537.534.9

ВКЛАД АВТОИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОННЫЕ ТОРМОЗНЫЕ ПОТЕРИ

© 2020 г. А. Н. Зиновьев[a], *, П. Ю. Бабенко[a], А. П. Шергин[a]

[a]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

**e-mail: Zinoviev@inprof.ioffe.ru*

Поступила в редакцию 18.01.2020 г.
После доработки 24.02.2020 г.
Принята к публикации 26.02.2020 г.

При столкновениях ионов кэВ-энергий вследствие выдвижения молекулярных орбиталей происходит возбуждение автоионизационных состояний. Показано, что значения сечения электронного торможения можно оценить, используя связь между сечением возбуждения автоионизационного состояния и сечением ионизации. Для случаев, когда сечения ионизации неизвестны, для расчета сечений ионизации при возбуждении оболочек *L* и *M* предлагается использовать разработанную нами универсальную зависимость сечения ионизации от параметров партнеров соударения. Модель обосновывает доминирующий вклад образования автоионизационных состояний в величину сечения электронного торможения в рассматриваемом диапазоне энергий и предсказывает пороговую зависимость сечения от энергии бомбардирующих ионов.

Ключевые слова: электронные тормозные способности, сечения ионизации, внутренние вакансии, атомные столкновения, неупругие потери энергии.

DOI: 10.31857/S1028096020110187

ВВЕДЕНИЕ

Обзор современного состояния работ по теории торможения частиц предоставлен в [1, 2]. Как правило, теория удовлетворительно описывает потери при высоких энергиях частиц и вблизи максимума сечения торможения. Фирсов О. Б. [3] предложил подход для описания тормозных потерь при медленных столкновениях. Однако имеются значительные расхождения теории с экспериментом. На наш взгляд, это связано с тем, что при медленных столкновениях игнорируется ионизация вследствие образования и распада автоионизационных состояний.

Общепризнанной для описания неупругих потерь энергии при столкновении ионов кэВ-энергий является модель выдвигающихся молекулярных орбиталей [4]. При сближении частиц до межъядерных расстояний R_c, сравнимых с размерами *L*-оболочек, молекулярная орбиталь $4f\sigma$, формирующаяся из $2p$-уровней сталкивающихся атомов и содержащая 2 электрона, резко выдвигается и пересекает несколько верхних вакантных уровней. В связи с переходами электронов с рассматриваемой орбитали на свободные уровни при разлете частиц может образоваться одна или две вакансии на рассматриваемой орбитали, при этом возникает автоионизационное состояние. Оно распадается путем оже-перехода, что приводит к ионизации частиц. Таким образом, формирование автоионизационного состояния приводит к последующей ионизации. Выдвижение $4f\sigma$-орбитали происходит при сравнительно больших межъядерных расстояниях и вследствие большого геометрического фактора вносит наибольший вклад в сечение ионизации, при меньших расстояниях следует учитывать и выдвижение $3d\sigma$-орбитали.

При возбуждении *M*-оболочек в спектрах потерь энергии появляются дискретные линии с разными порогами возбуждения. В случае возбуждения *M*-оболочки несколько орбиталей ($5f\sigma$, $5g\sigma$, $6h\sigma$ и т.д.) выдвигаются, что также приводит к образованию автоионизационных состояний. Таким образом, основным механизмом неупругих потерь при столкновениях между частицами кэВ-энергий является механизм выдвижения молекулярных орбиталей с последующим образованием автоионизационных состояний, а их оже-распад приводит к ионизации партнеров столкновения.

Следует отметить, что при скоростях соударения, сравнимых со скоростью электронов в наружных оболочках, может происходить опустошение выдвигающейся орбитали за счет прямых переходов электронов в континуум, что приводит

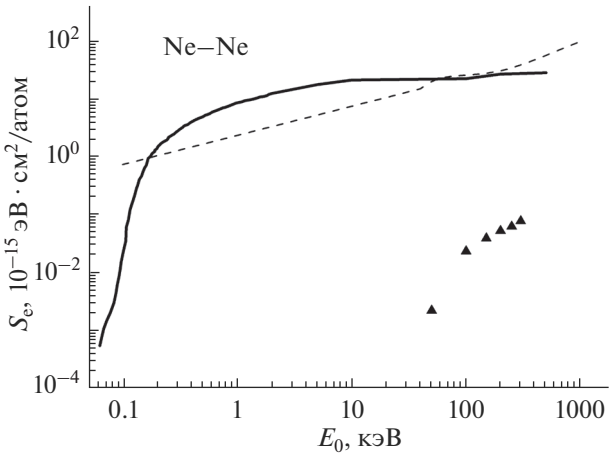

Рис. 1. Сечение электронного торможения S_e для Ne–Ne (твердая фаза). Сплошная линия – оценка авторов работы, основанная на сечении ионизации. Штриховая линия – SRIM [6]. Треугольниками показана проведенная авторами оценка вклада ионизации K-оболочки в случае Ne–Ne.

к дополнительному росту потерь энергии, связанному с энергиями образующихся электронов.

Электронная тормозная способность dE/dx и неупругие потери энергии при столкновениях связаны как

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi}{V_0}\int [Q_0 + Q_1] W(b)\, b db. \qquad (1)$$

Здесь V_0 – объем одного атома в твердой мишени, b – параметр удара, член Q_0 обусловлен возбуждением плазмонов и другими возбуждениями при прохождении частицы через мишень, а член Q_1 отражает вклад от ионизации частиц. $W(b)$ является вероятностью неупругого перехода. Соотношение между сечением образования автоионизационного состояния σ_v и сечением ионизации σ^{ion} имеет вид $\sigma_v = 1/N\sigma^{ion}$, где N – число электронов, образующихся при распаде автоионизационного состояния. Наконец, уравнение (1) можно переписать так:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{NV_0}\sum_{nlj} Q_{1nlj}\sigma^{ion}_{nlj}. \qquad (2)$$

Здесь суммирование производится по всем выдвигающимся молекулярным орбиталям с квантовыми числами n, l, j. Поэтому для оценки вклада процессов автоионизации в dE/dx необходимо знать значения Q_{1nlj} и сечений ионизации σ^{ion}_{nlj}. Предварительные результаты по апробации указанного подхода были опубликованы в нашей работе [5].

Электронная тормозная способность dE/dx и сечение электронного торможения S_e связаны соотношением: $(-dE/dx) = nS_e$, где n – число атомов мишени в единице объема.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1 проведено сравнение сечения электронного торможения S_e для случая столкновений ионов Ne с Ne, рассчитанных по формуле (2), со значениями из базы данных SRIM [6]. Сечение ионизации для случая столкновений Ne^+–Ne получено из данных [7–10]. Значение $Q = 45$ эВ авторы взяли из работы [11]. Как следует из рис. 1, наблюдается удовлетворительное согласие наших расчетов со значениями из базы данных SRIM. Автоионизационная модель дает значения, превышающие значения из базы данных SRIM. Примечательно, что предлагаемая модель предсказывает пороговый характер зависимости сечения электронного торможения S_e, поскольку неупругие потери энергии резко возрастают при достижении межъядерных расстояний, необходимых для формирования автоионизационных состояний. На рис. 1 также представлена оценка вклада ионизации K-оболочки. В настоящее время, экспериментальные данные для рассматриваемой системы Ne^+–Ne и диапазона энергий соударения отсутствуют.

Имеется возможность оценки сечения ионизации L-оболочки для различных неизученных комбинаций ион–твердое тело. Неизвестное сечение ионизации можно оценить с помощью масштабирования, предложенного в нашей работе [12]. Вероятность образования L-вакансии на межъядерном расстоянии R_0 можно описать выражением

$$W(R_0) = \frac{1}{\beta + \exp\left[\gamma\left(\frac{R_0}{R_c} - 1\right)\right]}, \qquad (3)$$

где $\beta = 1.02$, $\gamma = 22.8$, а параметр R_c определяется из условия $W(R_c) = 0.5$ и близок к межъядерному расстоянию, на котором $4f\sigma$-орбиталь пересекает незаполненные верхние уровни. На рис. 2 приведена зависимость параметра R_c от суммы зарядов ядер сталкивающихся частиц. Эта зависимость была получена в [12] путем обработки существующих экспериментальных данных о порогах возбуждения L_{23}-оболочки при столкновениях атомных частиц как в газовой (открытые символы), так и в твердой фазах (сплошные символы). Полученная зависимость хорошо согласуется с расчетами положения точки пересечения молекулярных орбиталей для различных систем (пунктирная линия) и применима при $Z_1 + Z_2 \geq 20$. На рис. 2 приведены также значения параметра R_c при выдвижении орбитали $3d\sigma$, полученные из

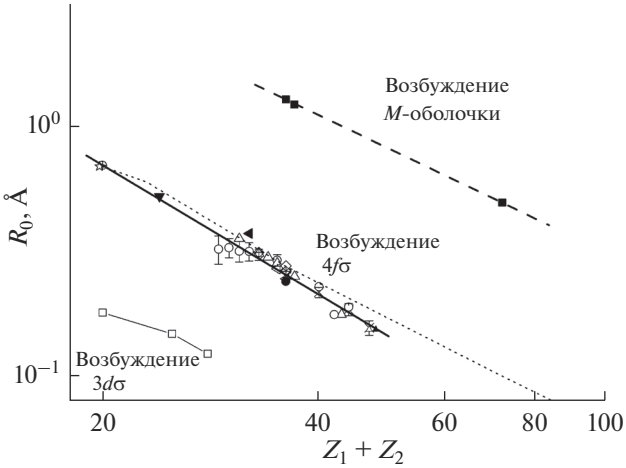

Рис. 2. Параметр R_c в зависимости от суммы $Z_1 + Z_2$ зарядов ядер сталкивающихся партнеров [12]. Сплошная линия – универсальная зависимость для случая образования L-вакансий из-за выдвижения $4f\sigma$-орбитали, линия с пустыми квадратами – зависимость для $3d\sigma$-орбитали. Штриховая линия – аналогичная зависимость для возбуждения M-оболочек. Пунктир – расчетные положения точки пересечения молекулярных орбиталей.

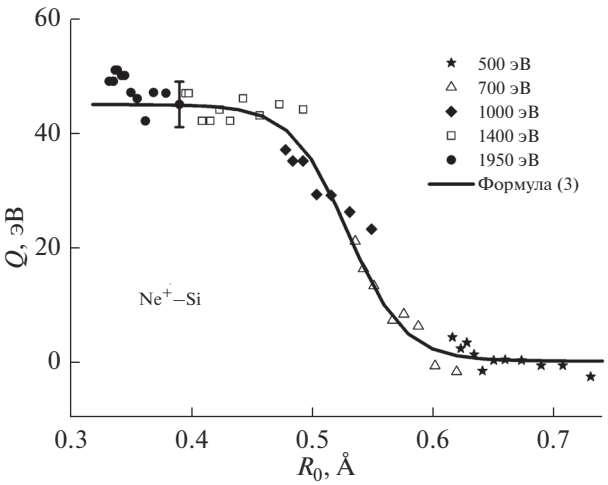

Рис. 3. Зависимость неупругих потерь энергии Q для системы Ne^+–Si от расстояния наибольшего сближения R_0, измеренная в работе [11] для разных энергий соударения. Зависимость, предсказанная формулой (3), показана сплошной линией.

анализа поведения неупругих потерь энергии и заряда рассеянной частицы от достигнутого межъядерного расстояния для систем Ne–Ne [13], N–Ar и Ne–Ar [14] (сплошная линия с пустыми квадратами).

Как показано на рис. 3, предложенная формула (3) хорошо описывает экспериментальные данные для столкновений в твердом теле [11].

Таким образом, сечение ионизации, связанное с возбуждением L_{23}-оболочки, может быть получено следующим образом: сначала определяется параметр R_c по данным, показанным на рис. 2, а затем сечение ионизации рассчитывается путем интегрирования $W[R_0(b)]$ (3) по всем параметрам удара. Зависимость R_0 от b может быть рассчитана с использованием потенциала взаимодействия [15]. Энергии образования вакансии L_{23} можно получить из измерений [14–17].

Имеется и другой способ: в нашей работе [12] было показано, что сечение ионизации для случая возбуждения оболочки L_{23} в диапазоне $20 \leq Z_1 + Z_2 \leq 42$ описывается универсальной кривой (рис. 4) с нормализацией сечений на фактор NR_c^2 и с нормализацией шкалы энергий на фактор $U(R_c)/E_{cms}$, где $U(R_c)$ – величина потенциала взаимодействия при межъядерном расстоянии R_c, а E_{cms} – энергия столкновения в системе центра масс. Универсальная зависимость, получена интегрированием зависимости $W(R_0)$ (3) по параметрам удара:

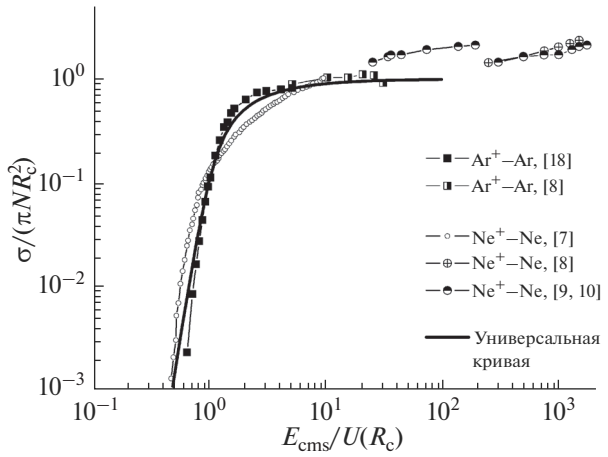

Рис. 4. Сечения образования L-вакансий в столкновениях Ar^+–Ar, измеренные в [17], и сечения ионизации для системы Ne^+–Ne [7–10], нормированные на коэффициент $\pi N R_c^2$, как функция $E_{cms}/U(R_c)$. Сплошная линия – сечение, полученное с помощью интегрирования зависимости $W(R_0)$ (3) по параметрам удара [12].

$$\sigma_{nlj}^{\text{ion}} = 2\pi N \int_0^{d/2} W_{nlj}(R_0)\, b db. \quad (4)$$

Как видно из рис. 4, универсальная кривая хорошо описывает как случай ионизации наружных L-оболочек в системе Ne–Ne [7–10], так и случай образования внутренних L_{23}-вакансий при столкновениях Ar–Ar [18]. С помощью этого метода

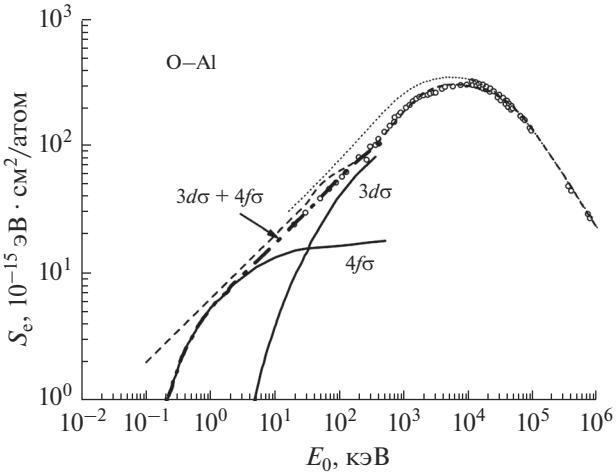

Рис. 5. Зависимость сечения электронного торможения S_e для случая O–Al от энергии соударения. Точки – эксперимент [20], штриховая линия – данные SRIM [6], пунктир – расчет [22]. Полученные авторами оценки вклада от выдвижения 3*d*σ- и 4*d*σ-орбиталей показаны тонкими сплошными линиями, штрихпунктирная линия – суммарная кривая.

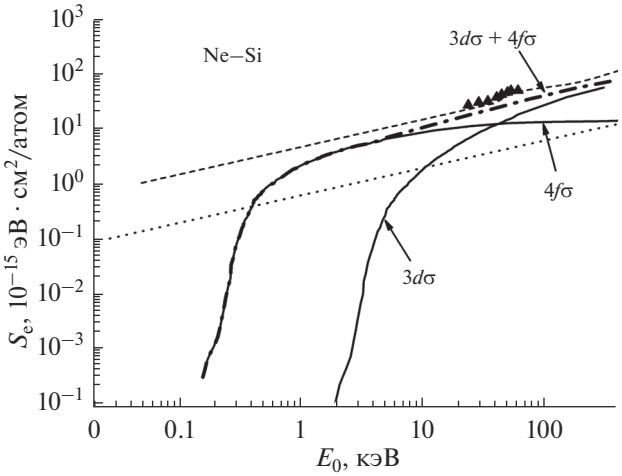

Рис. 6. Зависимость сечения электронного торможения для случая Ne–Si от энергии соударения. Точки – эксперимент [21], штриховая линия – данные SRIM [6]. Полученные авторами оценки вклада от выдвижения 3*d*σ- и 4*d*σ-орбиталей показаны тонкими сплошными линиями, пунктирной линией – оценка вклада торможения на электронах проводимости, штрихпунктирной – суммарная кривая.

были сделаны оценки вклада ионизации *L*-оболочек для систем O–Al и Ne–Si (рис. 5, 6). Возбуждение L_{23}-оболочки в легком партнере соударения связано с выдвижением 4*f*σ-орбитали, а в более тяжелом партнере – с выдвижением 3*d*σ-орбитали. Величина неупругой потери энергии в канале, связанном с выдвижением 4*f*σ составляла 35 и 45 эВ для систем O-Al и Ne–Si соответственно. Величина *Q* для 3*d*σ-орбитали зависит от рассматриваемой энергии и оценивалась нами из экспериментально измеренной зависимости *Q* от межъядерного расстояния [19].

Как видно из рис. 5 и 6, при небольших энергиях доминирует вклад ионизации, связанной с образованием автоионизационных состояний при выдвижении 4*f*σ-орбитали, затем необходимо учитывать вклад выдвижения 3*d*σ. Имеется хорошее согласие суммарной кривой как с экспериментальными данными [20, 21], так и с базой данных SRIM [6] и с результатами расчетов Зигмунда и др. [22] при использовании бинарной теории при описании взаимодействия частиц.

Вклад от потери энергии при торможении на электронах внешней оболочки атома мишени мы оценили для случая Ne–Si, используя формулу, приведенную в [23] для потери энергии при взаимодействии иона с газом свободных электронов в твердом теле. При E_0 = 10 кэВ это значение составляет всего 13% от данных, представленных в SRIM (рис. 6).

Аналогичный подход можно использовать для оценки сечения ионизации в случае возбуждения *M*-оболочки. На рис. 7 рассматриваются столкновения ионов аргона с твердым аргоном. Сечения ионизации для столкновений Ar^+–Ar получены из работ [10–12, 24]. В случае *M*-оболочки наблюдалось образование состояний с энергиями 14, 28 и 50 эВ [25]. Вклад образования вакансий в L_{23}-оболочке также учитывался. Сечение образова-

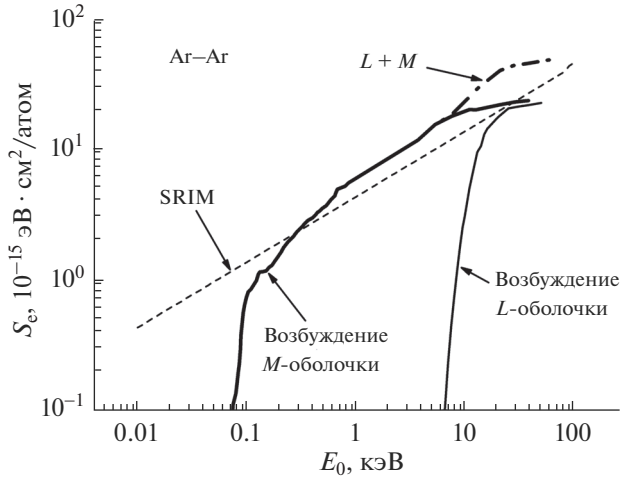

Рис. 7. Сравнение сечения электронного торможения, представленного в базе данных SRIM [6] (штриховая линия), и оценка авторов для случая Ar–Ar, полученная на основе сечений ионизации, взятых из [10–12, 24] (толстая сплошная линия). Показан также вклад образования $L_{2,3}$-вакансий [18] – тонкая сплошная линия. Штрихпунктирная линия – сумма возбуждений *L*- и *M*-оболочек.

ния L_{23}-вакансий было получено из измерений сечения образования оже-электронов при распаде вакансии [18]. Энергия образования L-вакансии была принята равной 340 эВ [14]. Штрихпунктирная линия на рис. 7 представляет собой сумму вкладов в сечение электронного торможения S_e от возбуждения L и M-оболочек. Как видно, возбуждение L-оболочки увеличивает значение S_e в два раза. Этот рисунок также демонстрирует пороговое поведение сечения электронного торможения S_e. Как и в других рассмотренных случаях, предлагаемая модель предсказывает доминирующий вклад процессов формирования автоионизационных состояний и последующей ионизации в сечение электронного торможения S_e в рассматриваемом диапазоне энергий соударения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что значения сечения электронного торможения S_e можно оценить, используя связь между сечением возбуждения автоионизационного состояния и сечением ионизации.

Для случаев, когда сечения ионизации неизвестны, для расчета сечений ионизации при возбуждении оболочек L и M предлагается использовать разработанную нами универсальную зависимость сечения ионизации от параметров партнеров соударения.

Предложенная модель обосновывает доминирующий вклад образования автоионизационных состояний в величину сечения электронного торможения S_e в рассматриваемом диапазоне энергий и предсказывает пороговую зависимость S_e от энергии бомбардирующих ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sigmund P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 406. P. 391. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.004
2. *Montanari C.C., Miraglia J.E.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. Iss. 1. P. 012707. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.012707
3. *Firsov O.B.* // Sov. Phys. JETP. 1959. V. 9. Iss. 5. P. 1076.
4. *Fano U., Lichten W.* // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. Iss. 16. P. 627. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.14.627
5. *Зиновьев А.Н., Бабенко П.Ю., Мелузова Д.С. и др.* // Письма ЖЭТФ. 2018. Т. 108. Вып. 9. С. 666. https://doi.org/10.1134/S0370274X18210129
6. *Ziegler J.F., Biersack J.P.* // SRIM – http://www.srim.org
7. *Hayden H.C., Amme R.C.* // Phys. Rev. 1966. V. 141. Iss. 1. P. 30. https://doi.org/10.1103/PhysRev.141.30
8. *Cacak R.K., Jorgensen T.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. Iss. 4. P. 1322. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.2.1322
9. *Gilbody H.B., Hasted J.B.* // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 240. Iss. 1222. P. 382. https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0093
10. *Gilbody H.B., Hasted J.B., Ireland J.V. et al.* // Proc. Roy. Soc. A. 1963. V. 274. Iss. 1356. P. 40. https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0113
11. *Xu F., Manico G., Ascione F. et al.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 57. Iss. 2. P. 1096. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.57.1096
12. *Babenko P.Yu., Zinoviev A.N., Shergin A.P.* // Nucl. Instrum. Methods. B. 2015. V. 354. P. 142. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.070
13. *Fuls E.N., Jones P.R., Ziemba F.P., Everhart E.* // Phys. Rev. 1957. V. 107. Iss. 3. P. 704. https://doi.org/10.1103/PhysRev.107.704
14. *Afrosimov V.V., Gordeev Yu.S., Polyanskii A.M., Shergin A.P.* // JETP. 1973. V. 36. Iss. 3. P. 418.
15. *Зиновьев А.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 43. https://doi.org/10.7868/S0207352818060094
16. *Afrosimov V.V., Gordeev Yu.S., Polansky A.M., Shergin A.P.* // Tech. Phys. 1972. V. 41. P. 134.
17. *Fastrup B., Hermann G., Smith K.J.* // Phys. Rev. A. 1971. V. 3. Iss. 5. P. 1591. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.3.1591
18. *Meschi G.G.* PhD Thesis. Ioffe Institute. Leningrad, 1983.
19. *Kessel Q.C., McCaughey M.P., Everhart E.* // Phys. Rev. 1967. V. 153. Iss. 1. P. 57. https://doi.org/10.1103/PhysRev.153.57
20. *Paul H.* Stopping Power for Light Ions. http://www.exphys.uni-linz.ac.at/stopping.
21. *Grahmann G., Kalbitzer S.* // Nucl. Instrum. Methods. 1976. V. 132. P. 119. https://doi.org/10.1016/0029-554X(76)90720-5
22. *Sigmund P., Schinner A.* // Nucl. Instrum. Methods. B. 2002. V. 195. Iss. 1–2. P. 64. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01162-4
23. *Echenique P.M., Flores F., Ritchie R.H.* // Solid. State Phys. 1990. V. 43. P. 229. https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60325-2
24. *Haugsjaa P.O., Amme R.C.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. Iss. 9. P. 4874. https://doi.org/10.1063/1.1673725
25. *Bierman D.J., Turkenburg W.C.* // Physica. 1973. V. 67. Iss. 3. P. 533. https://doi.org/10.1016/0031-8914(73)90166-3

Contribution of Autoionization Processes to the Electronic Stopping Power

A. N. Zinoviev[1, *], P. Yu. Babenko[1], A. P. Shergin[1]

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

**e-mail: Zinoviev@inprof.ioffe.ru*

It is shown that the excitation of autoionization states during collisions of keV-energy ions with a solid plays a determining role in the formation of inelastic energy losses and, accordingly, the electronic stopping cross-section S_e. It is proposed to estimate the S_e values using the relationship between the cross section for auto ionization state excitation and the ionization cross section. For cases where the ionization cross sections are unknown, scaling is used to calculate the ionization cross sections when the L and M-shells are excited. The threshold dependence of S_e versus the energy of the bombarding ions is predicted.

Keywords: electronic stopping power, ionization cross sections, inner shell vacancies, atomic collisions, inelastic energy loss.

УДК 537.533.35:53.072

ДВУХПОТОКОВАЯ МОДЕЛЬ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ: ПРИЛОЖЕНИЕ К ЗАДАЧАМ ДИАГНОСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

© 2020 г. Н. Н. Михеев*

ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Калуга, 248640 Россия

**e-mail: kmikran@spark-mail.ru*

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.
После доработки 25.03.2020 г.
Принята к публикации 28.03.2020 г.

Применительно к задачам метода спектроскопии обратно рассеянных электронов, выполнены расчеты энергетических спектров электронов, отраженных от отдельных слоев, расположенных внутри многослойной тонкопленочной мишени. Уточнена структура аналитических выражений, описывающих распределение коэффициента обратного рассеяния электронов по глубине образца. Получена формула для двумерного распределения обратно рассеянных электронов по полярному углу после их выхода из пленочной мишени заданной толщины. Разработан алгоритм расчетов, необходимых для построения энергетических распределений обратно рассеянных электронов при заданном угловом положении входной диафрагмы спектрометра анализатора. Это позволяет приблизить выполняемые расчеты к реальным условиям регистрации обратно рассеянных электронов. Приводятся результаты всесторонней проверки полученных соотношений на основе сопоставления проведенных модельных расчетов энергетических распределений обратно рассеянных электронов с экспериментальными спектрами от свободных пленок, от массивных образцов и от многослойного тонкопленочного образца на массивной подложке.

Ключевые слова: однократное и многократное рассеяние электронов в многослойной пленочной мишени, обратно рассеянные электроны зонда РЭМ, решение транспортного уравнения, наиболее вероятный угол отклонения обратно рассеянных частиц.

DOI: 10.31857/S1028096020120201

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия обратно рассеянных электронов (ОРЭ) моноэнергетического пучка РЭМ является перспективным электронно-зондовым методом для послойной, бесконтактной и неразрушающей диагностики многослойных тонкопленочных структур микро- и нано-электроники с высоким пространственным разрешением по глубине [1–3]. Практическая реализация такой электронно-зондовой томографии обусловлена возможностями выбора соответствующей глубины зондирования исследуемого образца (за счет варьирования энергии первичного пучка электронов) и использования режимов фильтрации и дискриминации регистрируемого энергетического спектра ОРЭ. Однако, как правило, общий вид энергетического спектра весьма слабо отражает внутреннюю структуру исследуемого образца. И определить из него, в каком диапазоне энергий следует расположить энергетическое "окно" анализатора для наилучшего выявления того или иного слоя, затруднительно. Поэтому для успешного и эффективного применения этого метода требуется детальная информация о вкладе в общий энергетический спектр структуры каждого отдельного слоя образца. А это предполагает умение решать прямую задачу по расчету сигнала ОРЭ от многослойной структуры с известной геометрией слоев и знанием их элементного состава. Полуэмпирическая модель расчета энергетических распределений ОРЭ, которая основывалась на учете вклада в общий энергетический спектр каждого отдельного тонкого слоя известного состава, расположенного внутри образца, была предложена ранее в работах [4, 5]. Однако вопросы соотношения двух групп первичных электронов: а) испытавших однократное рассеяние на угол $\theta > \pi/2$; и б) изменивших направление своего движения в результате только малоуглового многократного рассеяния, – тогда окончательно решены не были. Эта проблема была решена только в работе [6], в результате использования статистической

теории многократного рассеяния заряженных частиц в веществе [7–9].

Целью данной работы являлось решение прямой задачи аналитического описания пространственного и энергетического распределения обратно рассеянных электронов от многослойной тонкопленочной мишени на основе использования статистической теории многократного рассеяния заряженных частиц в веществе. В ходе ее реализации решалась задача по учету влияния углового распределения ОРЭ на их энергетические спектры. Получена формула для двумерного распределения ОРЭ по углу после их выхода из пленочной мишени заданной толщины. Разработан алгоритм расчетов, необходимых для построения энергетических распределений ОРЭ при заданном значении угла их регистрации. Это позволяет приблизить выполняемые расчеты к реальным условиям регистрации ОРЭ, то есть при фиксированном угловом положении входной диафрагмы спектрометра анализатора относительно поверхности образца. Приводятся результаты всесторонней проверки полученных соотношений на основе сопоставления проведенных модельных расчетов энергетических распределений ОРЭ с экспериментальными спектрами для свободных пленок, для массивных образцов и для образцов типа “пленочная мишень–подложка”.

БАЗОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ОРЭ

Известно, что ОРЭ представляют собой совокупность двух групп первичных электронов [11]: а) испытавших однократное рассеяние на угол $\theta > \pi/2$ (первая группа с коэффициентом отражения η_1) и б) изменивших направление своего движения в результате только малоуглового многократного рассеяния (вторая группа с коэффициентом отражения η_2). Вопросы количественного соотношения вкладов этих групп в коэффициент η обратного рассеяния, как для пленок, так и для массивных мишеней представляет теоретический и практический интерес и в целом был решен в работе [6]. Коэффициент обратного рассеяния η первичных электронов пучка в двух потоковой модели определяется как $\eta = \eta_1 + \eta_2$, где коэффициент обратного рассеяния второй группы ОРЭ $\eta_2 = 0.24\alpha \times \eta$ [6].

Здесь:

$$\alpha = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{R_e}{2.8 \times L_{\text{tr}}}\right]^{6.67}\right\};$$

R_e – максимальная глубина проникновения пучка электронов в образец [12]; L_{tr} – транспортная длина электронов в образце [13].

Величина параметра α определяется отношением максимального пробега к транспортной длине первичных электронов, и как показано в работе [14], зависит от величины среднего атомного номера Z мишени следующим образом. Для образцов с $Z \leq 16$ величина $\alpha \approx 0$, так как расстояние от поверхности, на котором для электронов второй группы при многократном и малоугловом рассеянии все направления становятся равновероятными, располагается слишком глубоко. Так, что на возвратном пути в сторону поверхности они почти полностью теряют энергию, то есть термализуются. Например, для электронов пучка с энергией 20 кэВ в бериллии $L_{\text{tr}} = 5.0$ мкм, а $R_e = 7.0$ мкм, соответственно, $\alpha = 0.008$. В алюминии $L_{\text{tr}} = 1.7$ мкм, а $R_e = 3.03$ мкм, и $\alpha = 0.048$. На интервале значений Z: $16 < Z \leq 29$, параметр α возрастает до $\alpha \approx 1.0$, и при $Z > 29$ параметр $\alpha = 1.0$. Например, для электронов пучка с энергией 20 кэВ в серебре $L_{\text{tr}} = 0.22$ мкм, а $R_e = 0.86$ мкм, $\alpha = 1.0$. В золоте $L_{\text{tr}} = 0.10$ мкм, а $R_e = 0.51$ мкм, соответственно, $\alpha = 1.0$.

Распределение ОРЭ первой группы по глубине образца [4]:

$$\eta_1(z) = \int_0^z \frac{d\eta_1}{dt}\,dt, \tag{1}$$

где:

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \frac{1.15\eta_1}{\sqrt{\pi}z_{ss}}\exp\left\{-\frac{(t - 0.77z_{ss})^2}{z_{ss}^2}\right\}, \tag{2}$$
$$z_{ss} = L_{\text{tr}}Z^{-1/3}.$$

Распределение ОРЭ второй группы по глубине образца [5]:

$$\eta_2(z) = \int_0^z \frac{d\eta_2}{dt}\,dt, \tag{3}$$

где:

$$\frac{d\eta_2}{dt} = \frac{1.40\eta_2}{\sqrt{\pi}z_{ss}}\exp\left\{-\frac{(t - 0.77L_{tr})^2}{1.25z_{ss}(z_{ss} - 0.2t)}\right\}. \tag{4}$$

Примеры достигаемого соответствия расчетов распределений коэффициентов η_1 и η_2 по глубине в алюминии и меди по формулам (1)–(4) с экспериментом приведены на рис. 1а и 1б.

Из представленных результатов следует, во-первых, что в тонких слоях толщиной $h \leq z_{ss}$ присутствие ОРЭ второй группы пренебрежимо мало. Во-вторых, что для любой однородной пленочной мишени, представленной в виде суммы n тонких одинаковой толщины слоев, число ОРЭ первой группы $\Delta\eta_{1i}$, которые отразились в i-ом

слое толщиной Δz_i, расположенном на глубине z_i, всегда может быть определено с приемлемой точностью. Поэтому, если применить к этой группе ОРЭ результаты разработанной в [7–10] статистической модели неупругого многократного рассеяния, то энергетический спектр $N_i(E)$ группы $\Delta\eta_{1i}$ ОРЭ, которые отразились в i-ом слое Δz_i, расположенном на глубине z_i, и которые характеризуются наиболее вероятной энергией E_{pi}, представляется в аналитическом виде как:

$$N_i(E) = \Delta\eta_{1i}\frac{A_i}{E_0}\exp\left\{-\frac{(E-E_{pi})^2}{0.125E_0\times(E_0-E)}\right\}, \quad (5)$$

где A_i – нормировочный множитель, а экспонента представляет собой решения транспортного уравнения (первое приближение) работы [9] для потерь энергии электронов пучка в веществе при многократном неупругом рассеянии.

И если далее провести суммирование по всем n слоям, то получим энергетический спектр $N_B(E)$ ОРЭ всей первой группы электронов, вышедших в полупространство над поверхностью пленочного образца:

$$N_B = \sum_{i=1}^{n} N_i(E).$$

Этот алгоритм расчета энергетического спектра электронов соответствует случаю регистрации ОРЭ с помощью сеточного квазисферического энергетического анализатора [4, 18]. В современных РЭМ для регистрации энергетических спектров ОРЭ, как правило, используются спектрометры анализаторы дисперсионного типа, обеспечивающие сбор и анализ ОРЭ, распространяющихся в сторону входной диафрагмы спектрометра в пределах небольшого телесного угла $\Delta\Omega$. Вследствие того, что отраженные в каждом тонком слое электроны характеризуются и определенным распределением по полярному углу θ (с углом наиболее вероятного направления θ_{pi}), а входная диафрагма спектрометра-анализатора в камере образцов растрового электронного микроскопа располагается под некоторым углом θ_0 к месту падения пучка электронов на поверхность образца, то необходимо учесть влияние этого пространственного распределения $N_i = N_i(E, \theta_0, \theta_{pi})$ на регистрируемый сигнал $N_B(E)$ ОРЭ.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРЭ ПО ПОЛЯРНОМУ УГЛУ θ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ПАДЕНИИ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПЛЕНКУ, ТОЛЩИНОЙ h

При нормальном падении на поверхность образца пучка заряженных частиц распределение

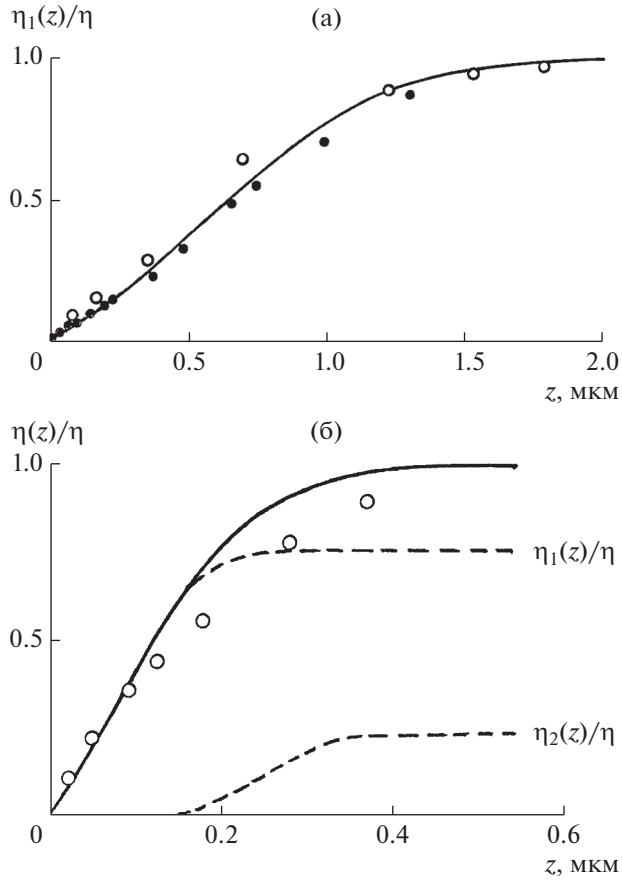

Рис. 1. а – Распределение нормированного коэффициента ОРЭ по глубине Al-мишени при энергии пучка электронов E_0 = 20 кэВ: сплошная линия – расчет по формулам (1) и (2); ○ и ● – экспериментальные результаты работ [15, 16] соответственно. б – Распределение нормированного коэффициента ОРЭ по глубине Cu-мишени при энергии пучка электронов E_0 =20 кэВ: пунктирные линии – рассчитанные вклады ОРЭ первой и второй групп; сплошная линия – их сумма; ○ – экспериментальные результаты работы [17].

$F(\theta, \varphi)$ частиц в пространстве зависит явно только от полярного угла θ и не зависит явно от азимутального угла φ. Как следствие, экспериментально регистрируемые спектры распределения частиц, как прошедших пленочную мишень, так и отраженных от нее, строго симметричны относительно первоначального направления их движения. Это дает основание использовать полученное в работе [9] решение транспортного уравнения для описания двумерного процесса многократного рассеяния частиц в веществе. Пусть θ – угловое отклонение частицы от первоначального направления пучка после прохождения пленки известной толщины h, а величина θ_{max} – максимальное вероятное угловое отклонение частицы в результате однократного рассеяния. Тогда для

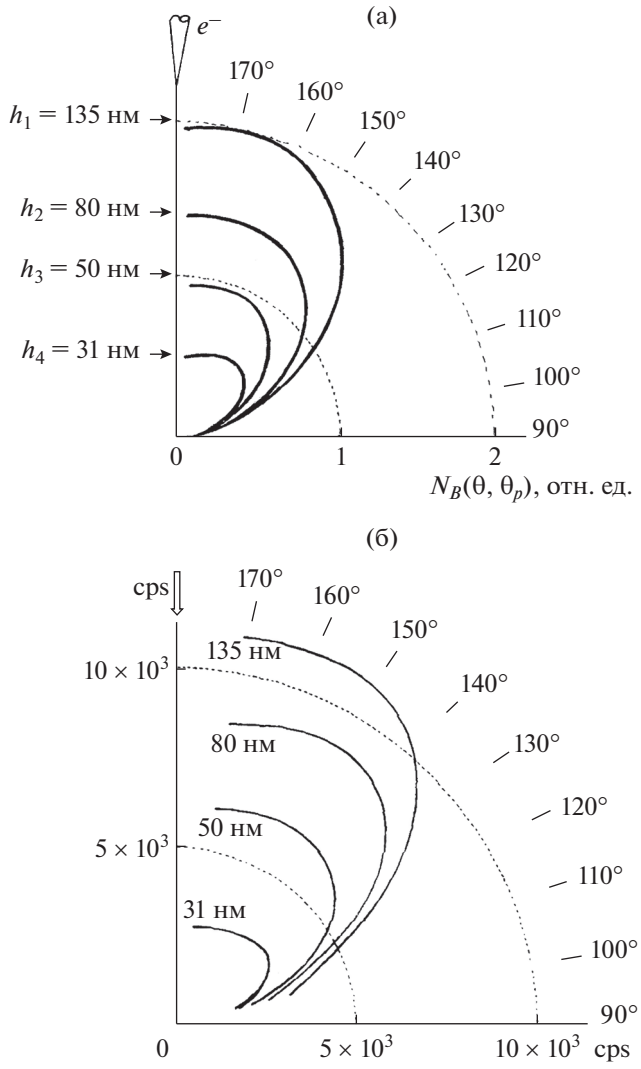

Рис. 2. а – Угловое распределение ОРЭ от Au-пленок различной толщины: сплошные линии – модельные расчеты по вышеприведенным формулам. Энергия первичных электронов E_0 = 30 кэВ. б – Экспериментальные спектры углового распределения ОРЭ от Au-пленок работы [19], энергия первичных электронов E_0 = 30 кэВ.

прошедших пленку электронов, в случае малоуглового рассеяния частиц, их функция распределения по углу $F_T(\theta, \theta_{max})$ хорошо описывается выражением работы [7]:

$$F_T(\theta,\theta_p) = \frac{dN_T}{d\Omega} = \frac{dN_T}{2\pi\theta d\theta} = \\ = A\exp\left[-\frac{\theta^2}{0.75\theta_{max}(\theta_{max}+\theta)}\right]. \quad (6)$$

Применительно к ОРЭ первой группы при нормальном падении пучка электронов на образец $\theta_{max} = \pi/4$ [7] и для них функция распределение по углу θ – $F_B(\theta, \theta_p, \theta_{max})$ – принимает вид:

$$F_B = \frac{d\eta_1}{2\pi\sin\theta d\theta} = \eta_1(h)\frac{1.0826}{\pi} \\ \times\exp\left\{-\frac{(\theta_p-\theta)^2}{0.75\pi/4(\pi/4+\theta)}\right\}\Phi\left(\frac{\theta-\pi/2}{\sqrt{2}\pi/8}\right). \quad (7)$$

где величина наиболее вероятного полярного угла θ_p и коэффициент пропускания Φ поверхности образца для ОРЭ хорошо определяются следующими формулами работ [5, 7]:

$$|\cos\theta_p| = 1-\exp(-2h/z_{ss}),$$
$$\Phi\left(\frac{\theta-\pi/2}{\sqrt{2}\pi/8}\right) = \Phi(\xi) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\xi}\exp(-t^2)\,dt.$$

Среди научных публикаций число экспериментальных работ, посвященных исследованию угловых распределений ОРЭ от свободных пленок, – единицы. Для проверки формулы (7) были использованы экспериментальные данные по угловому распределению ОРЭ от поликристаллических пленок золота, полученные в работе [19]. На рис. 2б приведены экспериментальные спектры из этой работы. На рис. 2а представлены результаты модельных расчетов, выполненные по формуле (7) для пленок золота такой же толщины и для такой же энергии первичных электронов E_0 = = 30 кэВ. В целом, можно говорить о приемлемом соответствии модельных расчетов экспериментальным данным. Особенностью формулы (7) является возможность ее применения к объектам в виде массивных мишеней. Действительно, при значительном возрастании толщины пленки $h \to R_e$ изменения в (7) коснутся лишь введения в нее двух вполне определенных величин: π как θ_p и η_1 = = $\eta_1(h)$. При этом возможности более детальной проверки формулы существенно расширяются из-за наличия большого массива выполненных экспериментальных измерений. Итоговые результаты представлены на рис. 3 и рис. 4. Следует отметить широкий диапазон материалов мишеней, привлеченных к апробации полученной формулы: от бериллия до урана. А также то, что формула хорошо описывает не только экспериментальные угловые распределения η_1 ОРЭ первой группы (бериллий и алюминий), но и спектр суммарного коэффициента η обратного рассеяния электронов (медь, серебро, золото). Это свидетельствует об изоморфности угловых распределений ОРЭ первой и второй групп при нормальном

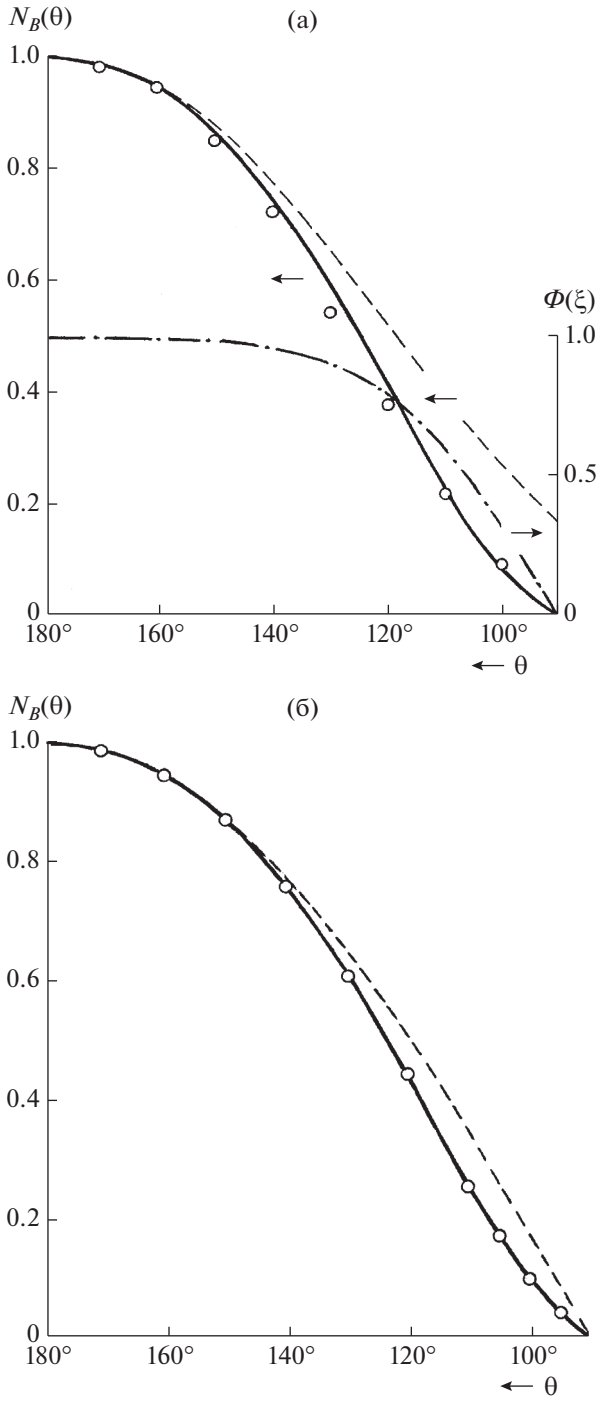

Рис. 3. а – Угловое распределение приведенного коэффициента ОРЭ для массивной Al-мишени: ○ – эксперимент работы [20]; пунктирная линия – распределение ОРЭ первой группы в объеме образца; сплошная кривая – расчет по формуле (7) с учетом угловой зависимости коэффициента пропускания Φ(ξ) поверхности; штрихпунктир – угловая зависимость коэффициента Φ(ξ). б – Угловое распределение приведенного коэффициента ОРЭ: ○ – экспериментальные данные работы [21] для массивных Cu, Ag и Au-мишеней; пунктир – косинусоидальное распределение работы [22].

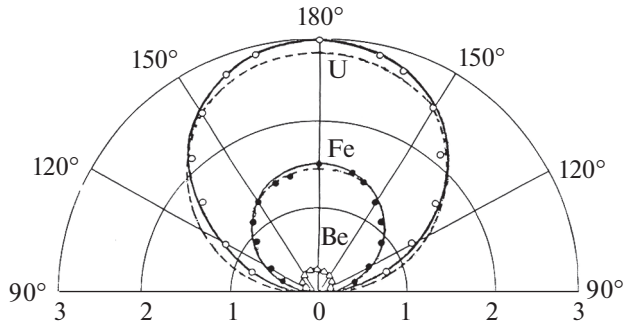

Рис. 4. Полярные диаграммы углового распределения пучка электронов с энергией $E_0 = 10$ кэВ, отраженных от различных массивных мишеней: ○, ●, Δ – экспериментальные результаты и пунктирные линии из монографии [23]; сплошные линии – расчет по формуле (7) данной работы.

падении первичных электронов на поверхность образца.

ФУНКЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРЭ, ОТ ПЛЕНОЧНОЙ МИШЕНИ ИЗВЕСТНОГО СОСТАВА И ЗАДАННОЙ ГЕОМЕТРИИ

С учетом того, что входная диафрагма энергетического анализатора располагается под известным нам углом θ_0, а угол наиболее вероятного направления θ_{pi} этих ОРЭ также известен, то вклад $\Delta N_i(E, \theta_0, \theta_{pi})$ этого слоя в спектр регистрируемых ОРЭ будет:

$$\Delta N_i(E, \theta_0, \theta_{pi}) = N_i(E) F_B(\theta_0, \theta_{pi}).$$

Проводя суммирование по всем слоям – получаем искомый энергетический спектр ОРЭ первой группы N_B:

$$\sum_{i=1}^{n} \Delta N_i(E, \theta_0, \theta_{pi}) = N_B.$$

Результат такого подхода и достигаемое при этом соответствие экспериментальному спектру, на примере свободной алюминиевой пленочной мишени, представлен на рис. 5. Штрихпунктирные линии соответствуют вкладам в общий спектр первой группы ОРЭ отдельных распределений от четырех тонких слоев, на которые была разбита пленка. На рис. 6 приведены результаты расчета энергетического спектра ОРЭ для массивной золотой мишени. Энергия первичных электронов 15 кэВ и угол регистрации ОРЭ 155°. Пунктирная кривая *1* представляет рассчитанное распределение ОРЭ первой группы, как результат

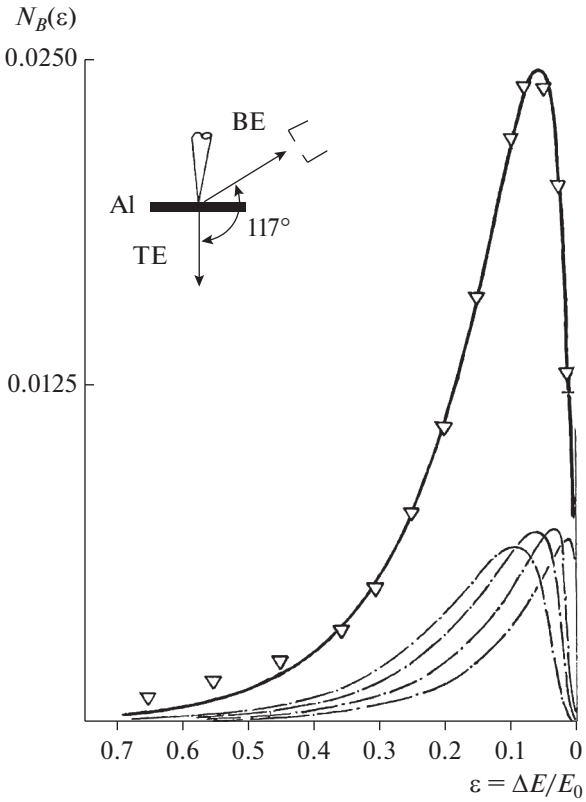

Рис. 5. Энергетический спектр обратно рассеянных электронов от свободной пленки алюминия массовой толщины $\rho h = 162$ мкг/см^2 при $E_0 = 25$ кэВ: сплошная линия и пунктир – расчет на основе представления мишени в виде четырех подслоев с $\rho h_i = 40.5$ мкг/см^2; ∇ – эксперимент работы [24].

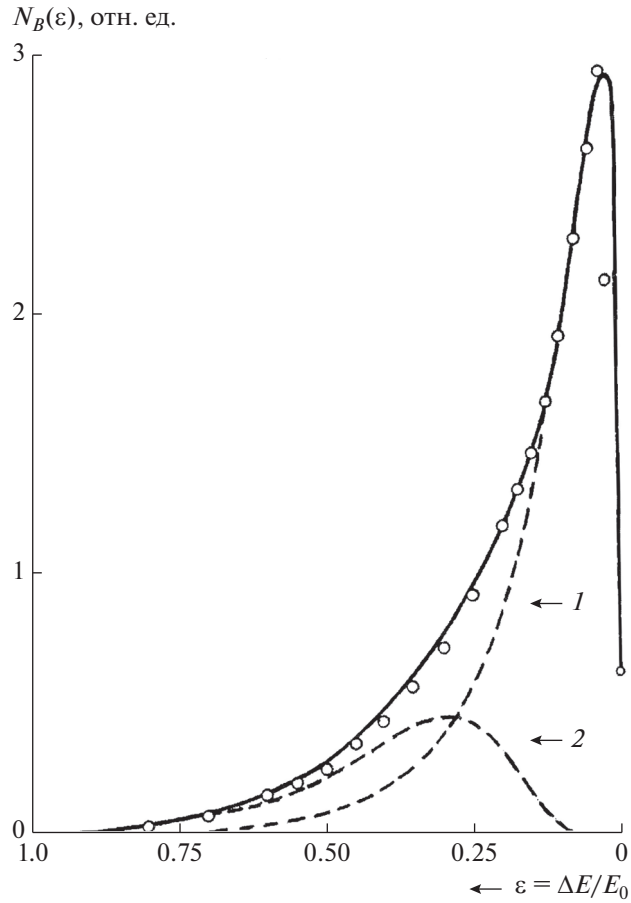

Рис. 6. Энергетический спектр ОРЭ от массивной Au – мишени (энергия первичных электронов E_0 = = 15 кэВ, угол регистрации ОРЭ – 155°): пунктирная кривая *1* – энергетическое распределение ОРЭ первой группы, пунктирная кривая *2* – распределение ОРЭ второй группы, сплошная кривая – общий спектр образца; ○ – экспериментальный спектр работы [25].

суммирования 24 отдельных распределений $\Delta N_i(E, \theta_0, \theta_{pi})$. Это соответствует представлению всей области ОРЭ первой группы в образце в виде 24 одинаковых слоев. Пунктирная кривая *2* представляет рассчитанный вклад распределения ОРЭ второй группы. Итоговое энергетическое распределение в виде сплошной линии хорошо согласуется с экспериментальным спектром работы [18]. И наконец, итоговые результаты решения прямой задачи по расчету спектра $N_B(E, \theta_0)$ ОРЭ как совокупности энергетических спектров электронов, отраженных от отдельных слоев структуры с заданной геометрией и известным элементным составом, представлены на рис. 7. Расчеты выполнялись для трехслойной тонкопленочной структуры на массивной подложке: Cu (толщина слоя 0.09 мкм, кривая *1*)–Al (толщина слоя 0.15 мкм, кривая *2*)–Cu (толщина слоя 0.09 мкм, кривая *3*)–Si (подложка, кривая *4*). Спектр от каждого слоя структуры рассчитывался путем разбиения каждого слоя на определенное число одинаковых подслоев: медные слои – на 6, алюминиевый слой – на 2, подложка – на 24 подслоя. При этих расчетах предполагалось, что число ОРЭ первой группы, отраженных в каждом тонком подслое, такое же, как в однородной мишени, а меняются лишь их энергетические потери при прохождении слоев иного элементного состава. Использованная в эксперименте и при расчете величина энергии первичных электронов $E_0 = 20$ кэВ обеспечивает формирование в анализируемых слоях структуры лишь ОРЭ первой группы. Приведенное на рис. 7 сопоставление результатов расчета с экспериментальным спектром из работы [3] показывает удовлетворитель-

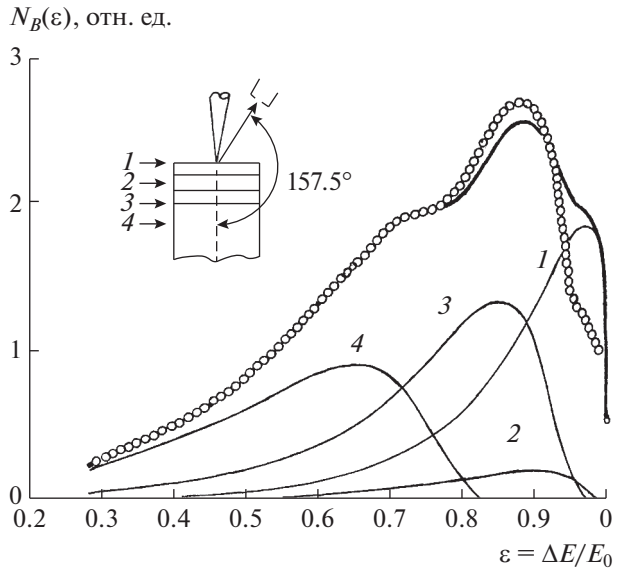

Рис. 7. Энергетический спектр ОРЭ от трехслойной структуры: Cu (толщина слоя 0.09 мкм, кривая *1*)–Al (толщина слоя 0.15 мкм, кривая *2*)–Cu (толщина слоя 0.09 мкм, кривая *3*)–Si (подложка, кривая *4*); утолщенная сплошная линия – суммарный спектр от всех вышеуказанных слоев и подложки; ○○○○ – экспериментальные результаты работы [2]. Энергия первичных электронов 20 кэВ, угол регистрации ОРЭ 157.5°.

ное соответствие расчета и эксперимента практически во всем диапазоне энергий ОРЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получена формула, описывающая двумерное распределение обратно рассеянных электронов по полярному углу после их выхода из пленочной мишени заданной толщины. Разработан алгоритм расчетов, необходимых для построения энергетических распределений ОРЭ первой группы при заданном значении угла θ_0 входной диафрагмы анализатора при их регистрации. Проведены модельные расчеты функции энергетического распределения частиц для пучка электронов, вышедших из пленочной мишени известного состава и заданной геометрии. Показано, что при использовании двухпотоковой модели обратного рассеяния электронов, достигается хорошее соответствие модельных расчетов экспериментальным спектрам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спивак Г.В., Рау Э.И., Филиппов М.Н., Сасов А.Ю.* // Современная электронная микроскопия в исследовании вещества. М.: Наука, 1982. С. 5.
2. *Аристов В.В, Дремова Н.Н., Зайцев С.И., Рау Э.И. и др.* // ДАН СССР. 1988. Т. 301. С. 611.
3. *Дремова Н.Н., Зайцев С.И., Рау Э.И., Якимов Е.Б.* // Известия РАН. Сер. Физ.1993. Т. 57. № 8. С. 9.
4. *Михеев Н.Н, Петров В.И., Степович М.А.* // Известия РАН. Сер. Физ. 1995. Т. 59. № 2. С. 144.
5. *Михеев Н.Н., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1998. № 1. С. 6.
6. *Михеев Н.Н., Никифорова Н.А., Ганчев А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 9.С. 64. https://doi.org/10.7868/S0207352815090115
7. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1998. № 10. С. 37.
8. *Михеев Н.Н.* // Известия РАН. Сер. Физ. 2000. Т. 64. № 11. С. 2137.
9. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Юдина С.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 3. С. 53.
10. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 25.
11. *Niedrig H.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 4. R 15.
12. *Михеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 56. https://doi.org/10.1134/S0207352819080109
13. *Михеев Н.Н., Колесник А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 88. https://doi.org/10.7868/S0207352817120083
14. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* // Известия РАН, Сер. Физ. 2010. Т. 74. № 7. С. 1049.
15. *Рау Э.И., Сенов Р.А.* // Известия РАН, Сер. Физ. 2004. Т. 68. № 9. С. 1342.
16. *Niedrig H., Sieber P.* // Z. Angew. Phys. 1971. B. 31. S. 327.
17. *Cosslett V.E., Thomas R.N.* // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. P. 779.
18. *Kulenkampff H., Spira W.* // Z. Phys. 1954. B 137. S. 414.
19. *Hohn F.J., Niedrig H.* // Optik. 1972. B. 35. S. 290.
20. *Balladore J.L., Soum G., Martinez J.P., Arnal F.* // J. Microsc. Spectrosc. Electron.1980. V. 5. P. 371.
21. *Бишоп Г.* // Основы рентгеноспектрального локального анализа, перевод с англ. / Под ред. Боровского И.Б. М.: Наука, 1973. С. 109.
22. *Kanter H.* // Ann. Phys. 1957. B. 20. S. 144.
23. *Рязанов М.И., Тилинин И.С.* Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. М.: Энергоатомиздат, 1985. 152 с.
24. *Kulenkampff H., Ruttiger K.* // Z. Phys. 1958. B. 152. S. 249.
25. *Купреенко С.Ю., Орликовский Н.А., Рау Э.И., Тагаченков А.М., Татаринцев А.А.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. С. 101.

The Two Stream Model of the Electron Monoenergetic Beam Backscattering: Application to the Tasks of Diagnostics of Thin Multilayer Structures

N. N. Mikheev*

Federal Research Center "Crystallography and Photonics" Russian Academy of Sciences, Kaluga, 248640 Russia
**e-mail: kmikran@spark-mail.ru*

In this work the energy spectra of electrons reflected from individual layers located inside a multilayer thin-film target are calculated as applied to the tasks of the backscattered electrons spectroscopy method (BESM). The analytical expressions describing the distribution of the backscattering coefficient of electrons over the depth of the sample is refined. The two-dimensional distribution formula is obtained that describes the space distribution of the backscattered electrons over the polar angle after they exit the film target of a given thickness. An algorithm for the calculations is developed which necessary to construct the energy distributions of backscattered electrons for a given angular position of the input diaphragm of the analyzer spectrometer. This allows us to bring the calculations closer to the real conditions of backscattered electron signal registration. The results of a comprehensive verification of the obtained relations are presented based on a comparison of the model calculations of the backscattered electrons energy distributions with the experimental spectra from free films, from bulk samples, and from a multilayer thin-film sample on a massive substrate.

Keywords: multiple scattering of charge particles, the angular distribution function, the transport equation decision, the most probable particles deflection angle, transport cross section and transport length of charge particles, protons depth run.

УДК 539.534.9:53.072.23

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВ ИОНОВ С МЕТАЛЛАМИ

© 2020 г. И. В. Пузынин[a], Т. П. Пузынина[a], И. Г. Христов[b], Р. Д. Христова[a], З. К. Тухлиев[a, *], З. А. Шарипов[a]

[a]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия*

[b]*Софийский университет "Св. Климент Охридски", София, 1504 Болгария*

**e-mail: zafar@jinr.ru*

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.
После доработки 10.02.2020 г.
Принята к публикации 14.02.2020 г.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование процессов взаимодействия импульсных пучков ионов с металлическими мишенями. Основными параметрами импульсного пучка ионов, взаимодействующего с мишенью, являются энергия ионов, длительность импульса и плотность заряда на единицу площади мишени. При использовании усредненных значений этих параметров ионных пучков, опубликованных для различных типов ускорителей, выполнено численное исследование зависимости от них динамики тепловых и структурных процессов в облучаемых мишенях при изменении размеров и неоднородностей структуры. Моделирование процессов облучения и оценки распределения ионов пучка в объеме проведены в диапазоне значений энергии ионов 1–2 кэВ в рамках концепции ударной волны. Результаты важны для развития модели импульсного пучка ионов и классификации типов структурных изменений облучаемого материала в зависимости от параметров модели.

Ключевые слова: моделирование, метод молекулярной динамики, импульсные пучки ионов, разрушение мишени, ударная волна.

DOI: 10.31857/S1028096020120249

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные и теоретические исследования в таких направлениях радиационной физики, как стойкость конструкционных материалов к радиоактивному облучению и целенаправленное изменение свойств материалов путем их облучения пучками частиц, проводятся в России более 40 лет. Использование в экспериментах в качестве источников облучения мощных импульсных пучков (МИП) ионов [1–5] может, несмотря на различия механизмов взаимодействия материалов с другими источниками, значительно сократить время получения целевых результатов исследований. Это возможно при адекватном теоретическом описании основных механизмов взаимодействия МИП с мишенью и их зависимости от параметров пучка. Основными параметрами импульсного пучка ионов, взаимодействующего с мишенью, являются энергия ионов, длительность импульса и плотность заряда на единицу площади мишени. Используя эти параметры, можно приближенно оценить количество ионов, падающих на единицу площади поверхности мишени, в зависимости от времени, и это является важной информацией для математического моделирования. Однако распределение ионов пучка в объеме – не полностью определяемая информация на основе параметров МИП, которая может влиять на результаты теоретических расчетов. Под распределением частиц в пространстве на выходе ускорителя в общем случае понимают число частиц, приходящихся на единицу объема, в зависимости от трех координат: продольной Z, совпадающей с направлением пучка, и двух поперечных X и Y [6–8]. Таким образом, необходимо более точно оценить количество ионов в импульсе пучка, взаимодействующего с мишенью. Отметим, что теоретические и экспериментальные характеристики различных материалов отличаются иногда на порядки. Например, теоретические и экспериментальные прочностные свойства металлов и некоторых сплавов различаются на два–три порядка [9, 10]. Это в основном связано с тем, что теоретические расчеты основаны на структуре идеальных кристаллов, а реальные кристаллы могут содержать примеси и различные дефекты. Следовательно, теоретические исследования необходимо выполнять с учетом возможных нару-

шений идеальной структуры мишени до ее облучения.

В настоящее время в связи с развитием высокопроизводительных вычислительных систем и технологий параллельного программирования математическое моделирование на основе метода молекулярной динамики (МД) [11, 12] становится актуальным в широких областях науки и техники, в том числе и для решения обсуждаемых здесь задач. Целью настоящей работы было получение информации для развития модели импульсного пучка ионов путем моделирования методом МД взаимодействия МИП ионов с энергией 1–2 кэВ с металлическими мишенями в зависимости от распределения пучка в объеме, а также моделирование облучения мишени с дефектом структуры.

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Как было указано выше, основными параметрами МИП для моделирования взаимодействия пучка с мишенью в рамках метода МД являются энергия ионов, длительность импульса и плотность заряда на единицу площади мишени. Эти параметры для различных типов ускорителей приведены в [6–8]. Средние значения параметров МИП в импульсе для модификации поверхности мишеней следующие: плотность мощности пучка $P = 10^6$–10^{10} Вт/см^2, энергия ионов $E_0 = 100$–1000 кэВ, длительность импульса $\tau = 10^{-8}$–10^{-6} с, площадь облучения $S = 10$–50 см^2 [5]. Используя эти данные, в настоящей работе проводили моделирование облучения металлической мишени импульсными пучками ионов с энергией 1–2 кэВ, так как при этой энергии в основном происходят упругие потери энергии ионов, налетающих на мишень, а неупругими потерями энергии можно пренебречь.

Ранее [13–15] авторы моделировали процессы в мишени из меди при облучении нанокластерами меди, поэтому в настоящей работе использованы медная мишень и ионы меди, а также аналогичная модель пучка. В одном импульсе пучка моделируются одновременные взаимодействия двух–четырех атомов иона меди в различных областях поверхности мишени. Параметры импульсных пучков ионов при моделировании: энергия ионов 1–2 кэВ, плотность частиц 10^{13}–10^{14} атом/см^2 (0.1–1 атом/нм^2). При энергии ионов 1–2 кэВ их пробег в мишени составляет несколько десятков нанометров, а площадь облучения – несколько квадратных сантиметров, и это дает возможность использовать при моделировании периодические граничные условия. Использование периодических граничных условий позволяет изменить плотность частиц при изменении размера мишени вдоль осей x и y [16, 17]. При моделировании размер мишени в форме параллелепипеда выбирали из диапазона (2–10) × (2–10) × (40–80) нм с периодическими граничными условиями в направлениях x и y, облучение проводили в направлении z, где мишень граничит с вакуумом. Моделирование проводили с использованием пакета LAMMPS [18], а в качестве межатомного потенциала брали EAM (Embedded Atom Model) [19] – потенциал для меди, встроенный в пакет LAMMPS. Результаты расчета визуализировали с помощью программы OVITO [20]. Они представлены как визуализация структуры мишени, в которой цвет частицы соответствует ее энергии в различные моменты времени. На первом этапе моделирование проводили для идеальных кристаллических решеток. На рис. 1 в качестве примера показаны результаты, полученные при моделировании облучения мишени из меди импульсным пучком, состоящим из четырех атомов меди с энергией 1 кэВ. При облучении ионы двигаются по одной линии вдоль оси z, и расстоянии между ними 20 нм. Показано изменение во времени тепловых процессов и структуры мишени при распространении в ней ударной волны, а также структурные изменения вблизи поверхности.

На рис. 2 представлены результаты, полученные при моделировании облучения мишени из меди импульсным пучком меди, состоящим из четырех атомов меди с энергией 2 кэВ. Результаты отображают динамику разрушения края мишени при облучении пучком с импульсом четырех ионов с энергией 2 кэВ. Это происходит вследствие отражения ударной волны от края образца, при отражении ударная волна – волна сжатия – становится волной растяжения. Когда амплитуда этой волны превышает предел прочности мишени, на ее краю происходит структурное разрушение типа “откол” (рис. 2). Этот эффект имеет место для тонких мишеней при соответствующей энергии – в данном случае при энергии 2 кэВ. При облучении тонкой мишени пучком четырех ионов с энергией 1 кэВ такие разрушения не происходят. При увеличении толщины мишени, чтобы наблюдать разрушение типа “откол”, необходимо увеличивать энергию и плотность облучения. На практике облучают поверхности объемных мишеней, и возникающая ударная волна уходит вглубь мишени. Если мишень – идеальная кристаллическая решетка, структурные изменения в ней не происходят. На практике обычно эксперименты проводят с мишенями, которые являются реальными кристаллическими решетками, содержащими различные примеси, дефекты типа вакансии, дислокации и поры. Так как ударная волна отражается от края мишени, моделирование следует провести для кристаллических решеток с дефектами типа пор. В этом случае, предположительно, часть ударной волны может отражаться от поры в кристаллической решетке

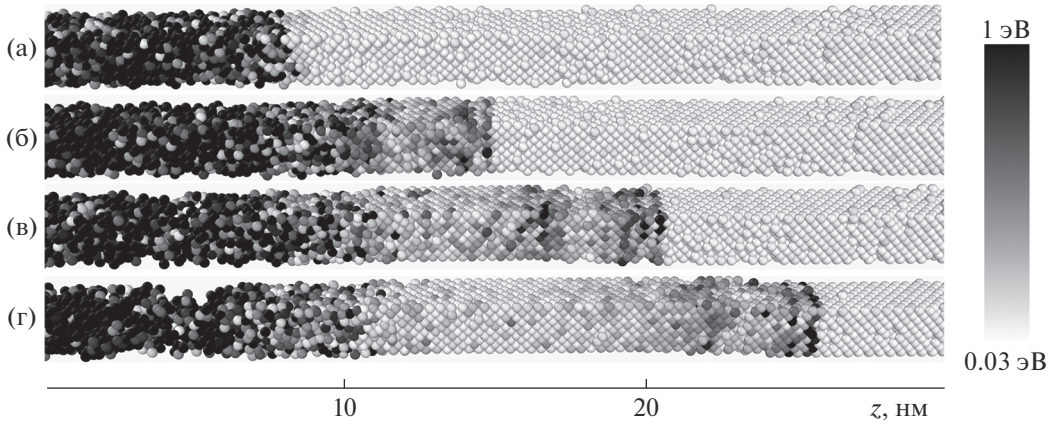

Рис. 1. Динамика тепловых процессов и ударной волны при облучении четырьмя ионами меди с энергией 1 кэВ в моменты времени: 1 (а); 2 (б); 3 (в); 4 пс (г). Размер мишени 2 × 2 × 40 нм.

мишени или изменить структуру поры, что приводит к последующему исчезновению самой поры, т.е. фактически изменяются свойства мишени. Поэтому второй этап исследований проводили для мишеней с различным расположением пор. На рис. 3 показаны результаты, полученные при моделировании облучения мишени, содержащей пору, импульсным пучком меди, состоящим из двух атомов меди с энергией 1.5 кэВ, в разрезе.

На рис. 4 представлены результаты, полученные при моделировании облучения мишени, содержащей пору, импульсным пучком меди, состоящим из четырех атомов меди с энергией 1 кэВ, в разрезе, в различные моменты времени. Этот рисунок наглядно показывает влияние ударной волны на исчезновение поры в мишени. Аналогичные результаты можно получить для поры других размеров в зависимости от энергии и плотности пучка. Другим возможным изменением параметров облучения является изменение расстояний между ионами пучка. Это приводит к изменению интенсивности облучения (изменения мощности облучения в единицу времени). Одним из важных результатов в этих исследованиях яв-

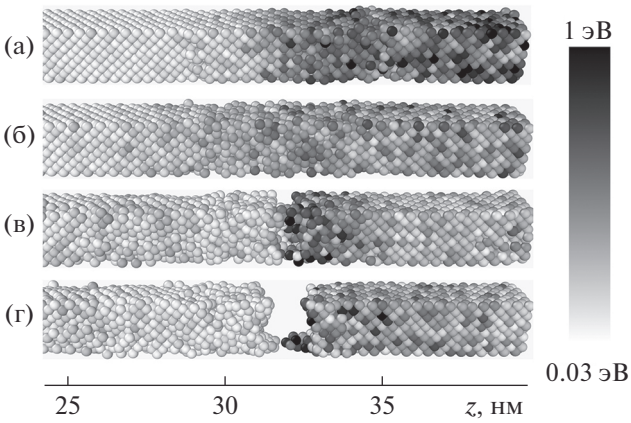

Рис. 2. Динамика структурных изменений в глубине мишени при облучении четырьмя ионами меди с энергией 2 кэВ в моменты времени: 8 (а); 9 (б); 10 (в); 11 пс (г). Размер мишени 2 × 2 × 40 нм.

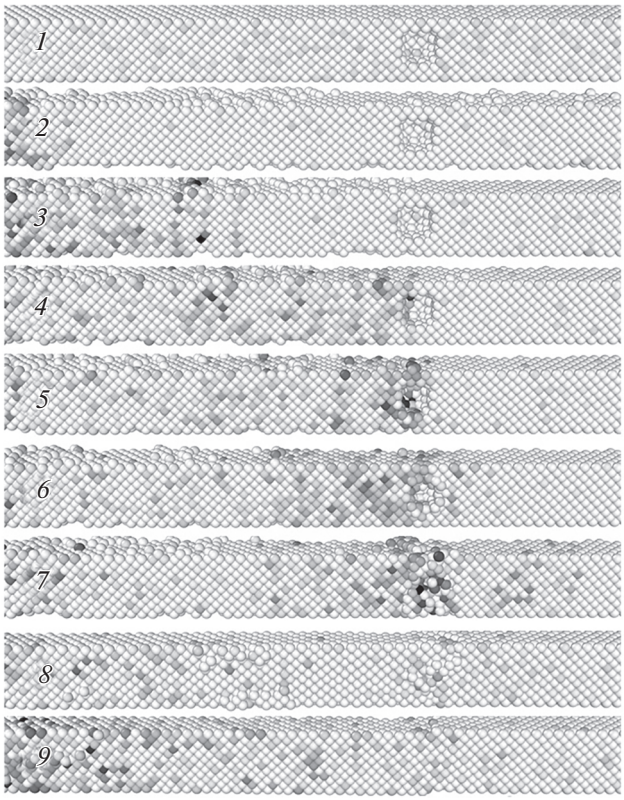

Рис. 3. Динамика ударной волны и ее влияние на пору размером 1 нм на глубине мишени 20 нм при облучении двумя ионами меди с энергией 1.5 кэВ в разные моменты времени: 0 (*1*); 1 (*2*); 2 (*3*); 3 (*4*); 3.2 (*5*); 3.4 (*6*); 4 (*7*); 8 (*8*); 12 пс (*9*). Размер мишени 2 × 2 × 40 нм.

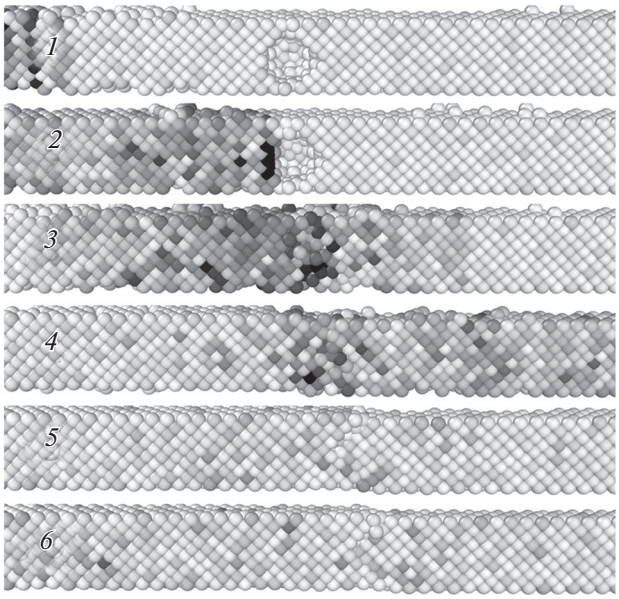

Рис. 4. Динамика ударной волны и ее влияние на пору с размером 1 нм на глубине мишени 25 нм при облучении четырьмя ионами меди с энергией 1 кэВ в разные моменты времени: 3 (*1*); 4 (*2*); 5 (*3*); 6 (*4*); 10 (*5*); 20 пс (*6*). Размер мишени 1.8 × 1.8 × 72 нм.

ляется нахождение значений пороговой энергии и плотности мощности пучка, при которой пора исчезает. Таким образом, варьируя параметры пучка, можно получить различные интересные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты моделирования облучения металлических мишеней импульсным пучком ионов в зависимости от энергии иона и размера мишени. Исследованы тепловые процессы, образование ударных волн и их воздействие на структуру мишени. Облучение мишени пучком из четырех ионов с энергией 1 кэВ и пучком из двух ионов с энергией 1.5 кэВ приводит к исчезновению поры. Полученные результаты показывают, что, увеличивая энергию и плотность мощности облучения (количество частиц), можно изменить дефектные структуры на различных глубинах мишени. Эти результаты можно использовать для дальнейшего развития модели импульсного пучка ионов. Важным шагом в этих исследованиях является также классификация результатов в зависимости от различных параметров МИП, что и планируется в будущих исследованиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18-51-18005 Болг_а, № 19-01-00645-а) и в рамках гранта Полномочного представителя Республики Болгарии в ОИЯИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бойко В.И., Евстигнеев В.В.* Введение в физику взаимодействия сильноточных пучков заряженных частиц с веществом. М.: Энергоатомиздат, 1988. 137 с.
2. *Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б.* Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 183 с.
3. *Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Пащенко О.В.* Тепломассоперенос в твердом теле под действием мощных импульсных пучков заряженных частиц. Новосибирск: Наука, 1999. 176 с.
4. *Миллер Р.* Введение в физику сильноточных пучков заряженных частиц. М.: Мир, 1984. 432 с.
5. *Блейхер Г.А., Кривобоков В.П.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 2. С. 48.
6. *Пушкарев А.И., Исакова Ю.И.* Диагностика мощных ионных пучков. Новосибирск: СибАК, 2016. 126 с.
7. *Абрамов А.И., Казанский Ю.А., Матусевич Е.С.* Основы экспериментальных методов ядерной физики. М.: Атомиздат, 1977. 528 с.
8. *Рябухин Ю.С., Шальнов А.В.* Ускоренные пучки и их применение. М.: Атомиздат, 1980. 192 с.
9. *Неклюдов И.М.* Основы физики прочности и пластичности металлов. Белгород: БелГУ, 2003. 485 с.
10. *Рабинович М.Х.* Прочность и сверхпрочность металлов. М.: АН СССР, 1963. 198 с.
11. *Холмуродов Х.Т., Алтайский М.В., Пузынин И.В. и др.* // ЭЧАЯ. 2003. Т. 34. Вып. 2. С. 472.
12. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* // УФН. 1978. Т. 125. С. 409.
13. *Batgerel B., Dimova S., Puzynin I. et al.* // EPJ Web. Conf. 2018. V. 173. P. 06001.
14. *Batgerel B., Didyk A.Yu., Puzynin I.V. et al.* // J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. P. 1026.
15. *Батгэрэл Б., Пузынин И.В., Пузынина Т.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. Т. 81. № 11. С. 1546.
16. *Гулд Х., Тобочник Я.* Компьютерное моделирование в физике. Ч. 1. М.: Мир, 1990. 350 с.
17. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press; New York: Oxford University Press, 1987. 385 p.
18. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
19. *Daw M.S., Baskes M.I.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443
20. *Stukowski A.* // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. P. 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012

Molecular Dynamic Simulation of Processes of Interaction of Pulse Ion Beams with Metals

I. V. Puzynin[1], T. P. Puzynina[1], I. G. Hristov[2], R. D. Hristova[1], Z. K. Tukhliev[1, *], Z. A. Sharipov[1]

[1]*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

[2]*Sofia University "St. Kliment Ohridski", Sofia, 1504 Bulgaria*

**e-mail: zafar@jinr.ru*

The molecular dynamics method is used to model the interaction processes of pulsed ion beams with metal targets. The main parameters of a pulsed ion beam interacting with a target are ion energy, pulse duration, and charge density per unit area of the target. Using the averaged values of these parameters of ion beams published for various types of accelerators, a numerical study of the dependence of the dynamics of thermal and structural processes in irradiated targets upon a change in the size and heterogeneity of the structure is performed. Simulation of the irradiation processes and estimates of the distribution of beam ions in the volume have been carried out in the range of beam ion energies of 1–10 keV using the concept of a shock wave. The results are important for developing the model of a pulsed ion beam and classifying the types of structural changes in the irradiated material depending on the model parameters.

Keywords: modeling, molecular dynamics method, pulsed ion beams, target destruction, shock wave.

УДК 537:534

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАНОРЕЛЬЕФА НА РАСПЫЛЕНИЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

© 2020 г. В. И. Шульга*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

**e-mail: vish008@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.
После доработки 14.01.2020 г.
Принята к публикации 17.01.2020 г.

В приближении парных столкновений проведено компьютерное моделирование распыления аморфного углерода при бомбардировке ионами Ar с энергией 1–10 кэВ с учетом поверхностного нанорельефа синусоидальной формы. Получены угловые зависимости коэффициента распыления мишени при различных параметрах рельефа. Результаты моделирования сравниваются с аналитическими оценками и расчетами методом Монте-Карло, основанными на теории распыления Зигмунда. Моделирование не подтвердило резкое увеличение коэффициента распыления волнообразной поверхности с ростом амплитуды рельефа, предсказанное теоретически (Макеев, Барабаши). Наблюдаются также значительные расхождения угловых зависимостей коэффициента распыления. Результаты расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: ионная бомбардировка, распыление, волнообразная поверхность, аморфный углерод, компьютерное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096020120262

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностный рельеф при распылении твердых тел – следствие нестабильности поверхности в условиях ионной бомбардировки. Рельеф оказывает существенное влияние на коэффициент и другие характеристики распыления, что связано, в частности, с формированием спектра локальных углов падения при бомбардировке шероховатой поверхности. С ростом дозы облучения рельеф принимает равновесную форму, а коэффициент распыления достигает стационарного значения. В связи с этим большой интерес представляют данные о распылении статических поверхностных структур, имеющих синусоидальную и треугольную (зубчатую) форму и наблюдавшихся экспериментально при распылении различных материалов в широкой области значений энергии ионов и углов падения пучка на мишень (например, [1–5]). Такие данные необходимы при изучении дозовых эффектов в распылении, поскольку форма поверхностного рельефа и, соответственно, коэффициент распыления могут сильно зависеть от дозы облучения [3, 4].

Коэффициент распыления поверхности синусоидальной формы был подробно изучен Макеевым и Барабаши [6] в рамках теории Зигмунда [7, 8]. Показано, что коэффициент распыления Y является сложной функцией периода и амплитуды волнообразного рельефа, а также геометрических параметров пространственного распределения энергии, поглощенной вблизи поверхности в каскадах атомных столкновений. В приближении малых амплитуд задача решена аналитически. Теория [6] предсказывает резкое увеличение коэффициента распыления с ростом амплитуды рельефа, что не подтверждают экспериментальные данные [3]. Это ставит под вопрос адекватность использованной модели.

Чтобы прояснить этот вопрос, в настоящей работе проведено атомарное моделирование распыления волнообразной поверхности аморфного углерода ионами Ar с энергией 1–10 кэВ. Использована программа OKSANA, позволяющая рассчитывать каскады атомных столкновений в приближении парных соударений и получать абсолютные значения коэффициента распыления. Для сравнения аналогичные расчеты проведены методом Монте-Карло с использованием непрерывной модели распыления, лежащей в основе теории [6].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атомарное моделирование. Программа OKSANA подробно описана в предыдущих работах автора

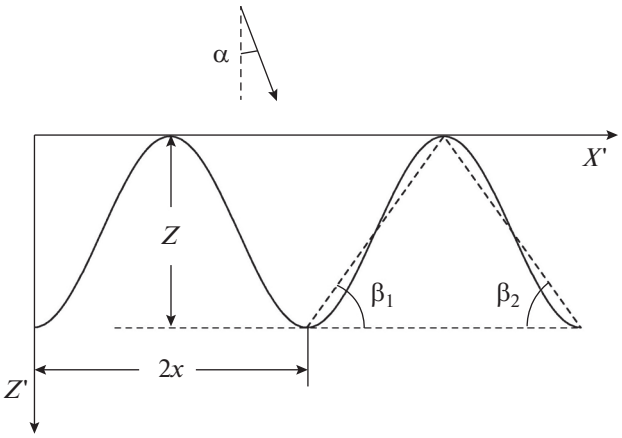

Рис. 1. Схема падения пучка ионов на волнообразную поверхность мишени. Штриховые линии – треугольный профиль, аппроксимирующий синусоидальный рельеф.

(например, [9, 10]). Она предназначена для расчета распыления кристаллических и неупорядоченных (аморфных) мишеней с учетом рельефа поверхности. Аморфная мишень моделируется вращением кристаллического атомного блока, процедура вращения повторяется от столкновения к столкновению. Классическое рассеяние при атомных столкновениях описывается экранированным кулоновским потенциалом Циглера–Бирсака–Литтмарка (ZBL) [11]. Неупругие энергетические потери при столкновении частиц рассчитываются по формуле Фирсова [12]. Остальные параметры модели аналогичны тем, что использованы в стандартном варианте программы [13].

Направление бомбардировки задается в прямоугольной системе координат, в которой оси X' и Y' лежат в плоскости поверхности мишени, ось Z' направлена внутрь мишени. Рельеф поверхности описывается двумерной синусоидальной функцией с периодом $2x$ и высотой z (рис. 1). Для корректного сравнения с теорией [6] изменения формы поверхности, вызванные ионной бомбардировкой, не учитываются (статический случай). В соответствии с общей практикой [14] на поверхности мишени задается локальный плоский потенциальный барьер высотой, равной энергии сублимации (7.41 эВ для углерода), объемная энергия связи равна нулю. При расчете траекторий частиц принято во внимание, что выбитые из мишени атомы, как и рассеянные бомбардирующие ионы, могут достигать соседних стенок поверхностного рельефа и вызывать их распыление. Коэффициент распыления Y определяется по результатам моделирования большого числа каскадов столкновений.

Расчет методом Монте-Карло. Как отмечено выше, расчеты Макеева и Барабаши [6] основаны на теории Зигмунда [7, 8], в которой предполагается, что число распыленных атомов пропорционально энергии, поглощенной вблизи поверхности за счет упругих столкновений. С учетом этого коэффициент распыления синусоидальной поверхности вычисляли [6] путем интегрирования по поверхности поглощенной энергии, т.е. без детального расчета каскадов соударений, как описано выше. Предполагалось, что пространственное распределение поглощенной энергии имеет вид [7, 8]:

$$E_D(\delta,\xi,\eta) = \\ = \frac{\varepsilon}{(2\pi)^{3/2}\sigma\mu^2}\exp\left\{-\frac{(\delta-d)^2}{2\sigma^2}-\frac{\xi^2+\eta^2}{2\mu^2}\right\}. \quad (1)$$

Здесь E_D – плотность поглощенной энергии, δ – продольная координата точки наблюдения, ξ и η – ее поперечные координаты, ε – начальная энергия ионов, σ и μ – стандартные отклонения распределения в продольном и поперечном направлениях, d – расстояние от поверхности, на котором плотность поглощенной энергии достигает максимума. Полученный в [6] коэффициент распыления в общем случае имеет вид интегрального уравнения, которое требует численного решения. Большинство численных расчетов выполнено при $x = 25–100$, $z = 0–100$ и $d = 5$ нм.

Указанный теоретический подход лежал в основе расчета, проведенного в настоящей работе методом Монте-Карло. Точки прицеливания ионов равномерно распределяли по оси X' в пределах одного периода синусоиды (рис. 1). Для каждой точки прицеливания, исходя из (1), определяли энергию, поглощенную в поверхностном слое. Энергию суммировали по всем точкам прицеливания, что давало величину, пропорциональную интегральному коэффициенту распыления. Как и в [6], предполагалось, что $\sigma = d/2$ и $\mu = d/4$. Для пары аргон–углерод значение $d = 5$ нм, использованное в [6], соответствует энергии $\varepsilon = 6$ кэВ [15]. Большинство расчетов настоящей работы проведено именно для этой энергии. Зависимость $d(\varepsilon)$ получена в [15] с помощью программы TRIM. Контрольные расчеты по программе OKSANA в интервале 5–50 кэВ дали близкие значения этого параметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала результаты, относящиеся к случаю распыления плоской поверхности ($z = 0$). На рис. 2 показаны результаты расчетов коэффициента распыления углерода ионами Ar с энергией 6 кэВ в зависимости от угла падения пучка на мишень. Расчеты проведены путем атомарного моделирования (программа OKSANA) и методом Монте-Карло, как описано выше (кривые *1* и *2* соответственно). Теоретическую зависимость [6]

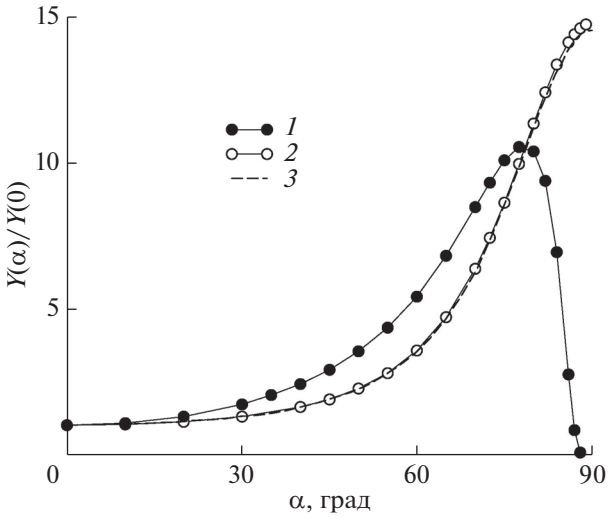

Рис. 2. Угловые зависимости коэффициента распыления плоской поверхности углерода ионами Ar с энергией 6 кэВ: *1* – расчет по программе OKSANA; *2* – расчет методом Монте-Карло; *3* – теория [6].

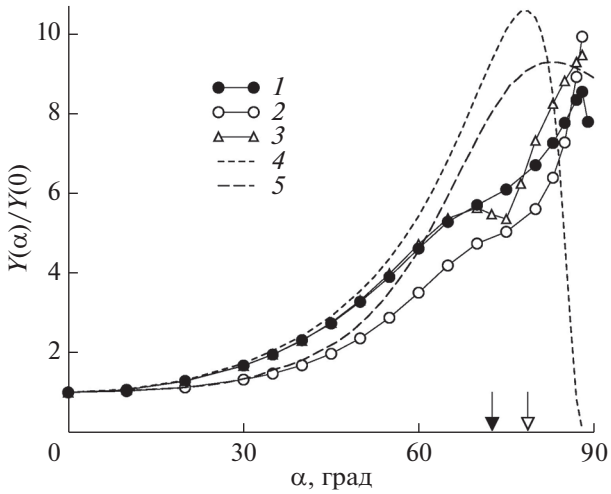

Рис. 3. Угловые зависимости коэффициента распыления синусоидальной поверхности углерода (x = = 100 нм, z/x = 0.2) ионами Ar с энергией 6 кэВ: *1* – программа OKSANA; *2* – метод Монте-Карло; *3* – расчет для зубчатой поверхности (уравнения (2)); *4* – расчет для плоской поверхности (OKSANA); *5* – теория [6]. Темной и светлой стрелками отмечены углы затенения α_s для синусоидальной и зубчатой поверхностей соответственно.

демонстрирует кривая *3*. Кривая *1* имеет обычный вид для такого рода расчетов (например, [14]), а именно проходит через максимум при некотором угле α_{max} (в данном случае это 78°) и снижается до нуля вблизи $\alpha = 90°$. Последнее связано с отражением бомбардирующих частиц от поверхности, что препятствует передаче энергии атомам мишени и, соответственно, их распылению. Кривые *2* и *3* получены с использованием распределения (1), которое не учитывает влияния отражения, поэтому соответствующие коэффициенты распыления в области больших углов падения оказываются сильно завышенными. Совпадение кривых *2* и *3* отражает идентичность использованных моделей.

Рис. 3 аналогичен рис. 2, но получен для синусоидальной поверхности с параметрами x = 100 нм и z/x = 0.2, выбранными для сравнения с теорией [6]. Результаты атомарного моделирования, выполненного для плоской поверхности, также показаны на рис. 3 (кривая *4*). Сравнение кривых *1* и *4* показывает, что при учете поверхностного рельефа наблюдается резкое подавление распыления в области углов, близких к α_{max}, и, наоборот, его усиление при скользящих углах бомбардировки. Важно отметить, что в отличие от случая распыления плоской поверхности (рис. 2) результаты атомарного моделирования и расчета методом Монте-Карло (рис. 3, кривые *1* и *2* соответственно) качественно хорошо согласуются друг с другом, но заметно отличаются от теоретической зависимости (кривая *5*).

Для интерпретации результатов моделирования (рис. 3) аппроксимируем синусоидальную поверхность симметричными треугольными зубцами с углами наклона граней $\beta_{1,2} = \mathrm{arctg}(z/x)$ (рис. 1). Если пренебречь краевыми эффектами и захватом выбитых атомов соседними гранями, то полный коэффициент распыления зубчатой поверхности можно представить, как сумму коэффициентов распыления каждой из граней, взятых с соответствующим весом и учитывающих разницу локальных углов падения [16]:

$$Y = (1-a)\,Y_0\left(|\alpha-\beta_1|\right) + a\,Y_0\left(\alpha+\beta_2\right) \quad \text{при } \alpha \le \alpha_s, \tag{2а}$$

$$Y = Y_0\left(|\alpha-\beta_1|\right) \text{при } \alpha > \alpha_s, \tag{2б}$$

где $Y_0(\alpha)$ – коэффициент распыления плоской поверхности, $1 - a$ и a – вклад в распыление передней и задней граней, $a = 1/(1 + b)$, $b = (\sin\beta_2/\sin\beta_1)[\cos(\alpha - \beta_1)/\cos(\alpha + \beta_2)]$, $\alpha_s = \mathrm{arctg}(x/z)$ – угол затенения.

Для z/x = 0.2 зависимость, рассчитанная по формулам (2), представлена на рис. 3 (кривая *3*). В расчетах в качестве $Y_0(\alpha)$ была использована зависимость, найденная путем атомарного моделирования (кривая *4*). Из рисунка видно, что при $\alpha < 70°$ кривые *1* и *3* практически совпадают. Это означает, что в указанной области углов поведение коэффициента распыления в значительной степени определяется локальными углами падения ионов. Минимум на кривой *3* при $\alpha \sim 75°$ связан с эффектом затенения части поверхности. Затенение проявляется также в случае синусоидального рельефа (кривые *1* и *2*), хотя и не столь отчетливо, что естественно при плавной форме

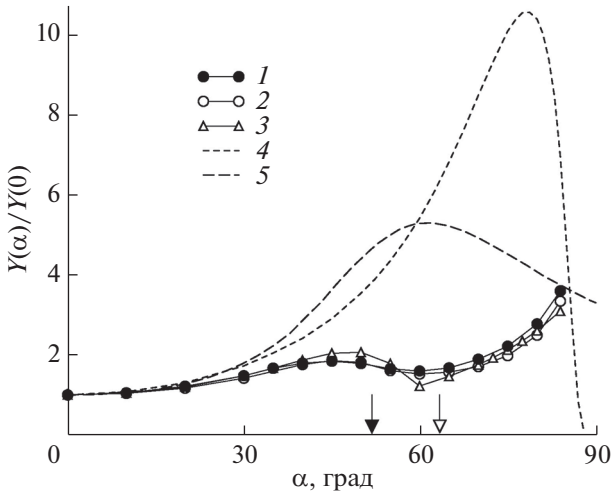

Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для значения $z/x = 0.5$.

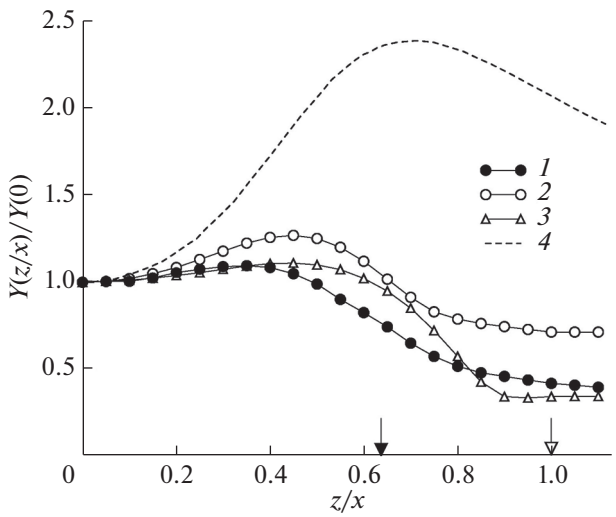

Рис. 5. Зависимости нормированного коэффициента распыления от отношения z/x ($x = 25$ нм) для синусоидальной поверхности углерода, бомбардируемой ионами Ar с энергией 6 кэВ при $\alpha = 45°$: *1* – программа OKSANA; *2* – метод Монте-Карло; *3* – расчет для зубчатой поверхности (уравнения (2)); *4* – теория [6]. Темной и светлой стрелками отмечены значения z/x, соответствующие углу затенения для синусоидальной и зубчатой поверхностей.

этого рельефа. Заметим, что угол затенения для синусоидальной поверхности несколько меньше соответствующего угла для зубчатой поверхности и определяется выражением [1]: $\alpha_s = \mathrm{arctg}(2x/\pi z)$. На рис. 3 оба угла отмечены стрелками.

Из рис. 3 следует, что расчеты, проведенные в настоящей работе тремя способами (кривые *1*–*3*), достаточно хорошо согласуются друг с другом, но заметно отличаются от того, что предсказывает теория [6] (кривая *5*). При $z/x = 0.5$ расхождение с теорией становится еще более заметным (рис. 4). Важно отметить сильное различие между кривыми *2* и *5* (рис. 3 и 4), полученными с использованием одной и той же модели распыления. Предсказанное в [6] резкое (почти в 2.5 раза) увеличение коэффициента распыления с ростом амплитуды синусоидального рельефа ($\alpha = 45°$) результаты компьютерного моделирования также не подтверждают (рис. 5). Отметим, что во всех случаях (рис. 3–5) наибольшие расхождения между теорией и моделированием наблюдаются при больших значениях α и z/x, т.е. в условиях затенения части поверхности, которое в теории [6] не учитывалось. Точную причину расхождений при малых амплитудах рельефа еще предстоит выяснить, однако все указывает на то, что в [6] интегрирование поглощенной энергии по поверхности мишени проведено недостаточно аккуратно.

Хорошее согласие между результатами атомарного моделирования и расчета методом Монте-Карло (рис. 3–5) свидетельствует о том, что модель Зигмунда [7, 8] может быть с успехом использована для расчета коэффициента распыления рельефной поверхности, по крайней мере, его относительных значений. Количественные различия между результатами могут быть частично связаны с тем, что значения $\sigma = d/2$ и $\mu = d/4$, предложенные в [6, 17] и использованные в настоящей работе, являются лишь приближенными, как и само пространственное распределение поглощенной энергии, аппроксимируемое двойной функцией Гаусса (формула (1)). Ограничения этой аппроксимации подробно рассмотрены в [18].

Для ионов Ar формирование волнообразного рельефа на поверхности углеродных материалов наблюдали экспериментально [15, 19] в области значений энергии 1–50 кэВ и углов падения 30°–70°. В [15] было показано, что при $\alpha = 30°$ период волнообразного рельефа, образующегося на поверхности пирографита, увеличивается с ростом энергии пучка ионов почти линейно. В [19] изучали распыление аморфизированного графита при углах падения $\alpha = 22°–80°$ с использованием одного и двух симметрично расположенных пучков ионов Ar с энергией 1 кэВ. Были измерены нормированные значения коэффициента распыления $Y(\alpha)/Y(22°)$. Волнообразные структуры с параметрами $x \sim 10–15$ нм и $z/x \sim 0.1–0.3$ наблюдали в этой работе в интервале углов падения $\alpha = 49°–71°$.

При сравнении с экспериментом необходимо учитывать, что форма рельефа и, соответственно, коэффициент распыления зависят от условий бомбардировки. Период и амплитуда волнообразного рельефа часто бывают связанными друг с другом, увеличиваясь или уменьшаясь одновременно [1, 5]. По этой причине при сравнении с экспериментом в качестве параметра удобно ис-

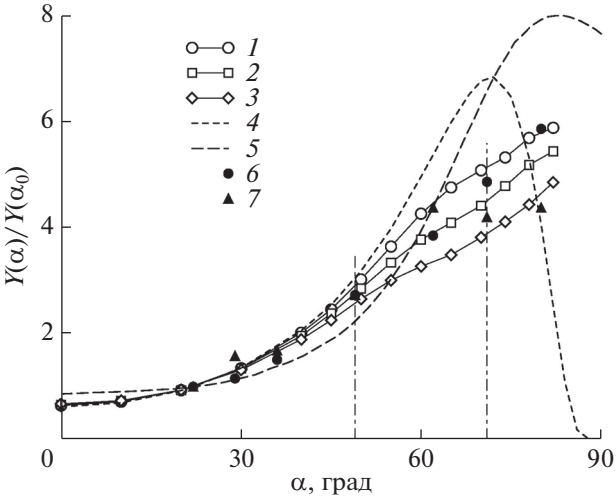

Рис. 6. Угловые зависимости коэффициента распыления углерода ионами Ar с энергией 1 кэВ, рассчитанные по программе OKSANA при разных параметрах рельефа z/x: *1* – 0.15; *2* – 0.2; *3* – 0.25 (x = 15 нм); *4* – расчет для плоской поверхности; *5* – теория [6] для z/x = 0.2; *6*, *7* – эксперимент [19] с использованием одного и двух пучков ионов соответственно. Кривые нормированы при $\alpha = \alpha_0 = 22°$. Вертикальными линиями отмечена область углов, в которой наблюдается волнообразный рельеф.

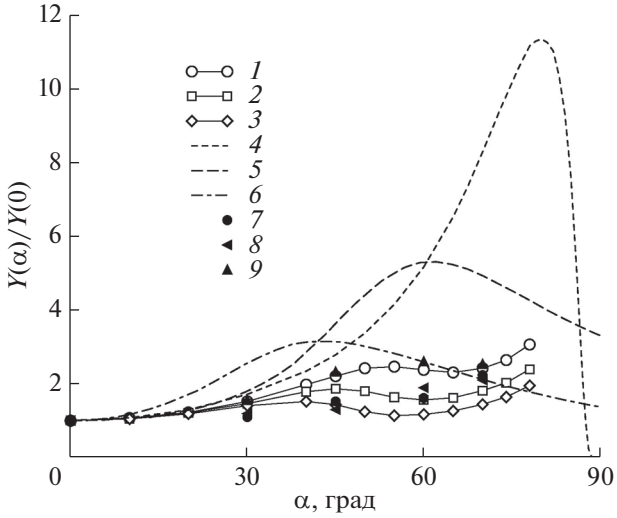

Рис. 7. Угловые зависимости коэффициента распыления углерода ионами Ar с энергией 10 кэВ. Расчет по программе OKSANA при следующих значениях z/x (x = 100 нм): *1* – 0.4; *2* – 0.5; *3* – 0.6; *4* – 0; *5*, *6* – теория [6] при z/x = 0.5 и 1 соответственно; *7*–*9* – экспериментальные данные [20] для поликристаллического графита, стеклоуглерода и синтетического алмаза соответственно.

пользовать отношение z/x. Результаты расчета для условий эксперимента [19] приведены на рис. 6. Рисунок относится к x = 15 нм и показывает нормированные кривые $Y(\alpha)$, рассчитанные при трех значениях z/x. Видно, что согласие с экспериментом достигается при $z/x = 0.20 \pm 0.05$, что близко к интервалу, указанному выше. Подавление распыления рельефной поверхности в области $\alpha = 55°–75°$ (рис. 6) можно связать с эффектом затенения, учитывая, что в случае синусоидальной поверхности угол затенения α_s = 78°, 73° и 69° для z/x = 0.15, 0.20 и 0.25 соответственно.

На рис. 6 приведена также теоретическая зависимость, рассчитанная при z/x = 0.2 и d = 5 нм. Для ионов Ar с энергией 1 кэВ величина d составляет 1.6 нм, однако, как это следует из рис. 8 [6], уменьшение d может лишь ухудшить согласие с экспериментом.

Наконец, рис. 7 отвечает условиям эксперимента [20] по распылению различных углеродных материалов ионами Ar с энергией 10 кэВ. В этой работе морфологию облученной поверхности не изучали, но были получены подробные данные о коэффициентах распыления. На рис. 7 эти данные сравниваются с результатами компьютерного моделирования и теоретическими зависимостями [6]. Как и в [6], период волнообразного рельефа полагали равным 200 нм (x = 100 нм), что согласуется с экспериментальными значениями этого параметра [3, 15]. Из рисунка видно, что расчет с z/x = 0.4–0.6 позволяет достаточно хорошо описать экспериментальные данные, чего нельзя сказать о теории. Для ионов Ar с энергией 10 кэВ максимум поглощенной энергии лежит на глубине d = 7.6 нм, что близко к значению d = 5 нм, использованному в [6]. Это оправдывает сравнение теории и эксперимента. Более высокие подгоночные значения z/x по сравнению с рис. 5 можно объяснить ростом амплитуды рельефа при увеличении энергии и флуенса облучения [1, 5]. К сожалению, в [19, 20] флуенсы не указаны, что затрудняет анализ экспериментальных результатов. Заметим, что подгоночные значения z/x = 0.4–0.6 сопоставимы со значением $z/x = 0.6 \pm 0.2$ для волнообразного рельефа, возникающего на поверхности пирографита при бомбардировке ионами Xe с энергией 10 кэВ [5].

ВЫВОДЫ

Проведены расчеты коэффициента распыления волнообразной поверхности аморфного углерода ионами аргона с энергией 1–10 кэВ. Расчеты выполнены путем моделирования каскадов атомных столкновений (программа OKSANA) и методом Монте-Карло на основе теории Зигмунда. Полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии поверхностного нанорельефа на коэффициент распыления, как в сторону его увеличения, так и уменьшения по сравнению со случаем распыления плоской поверхности. Моделирование не подтверждает некоторые существенные выводы теории распыления волнообразных поверхностей,

предложенной в [6]. Недостатки теории не связаны с моделью распыления, лежащей в основе этой теории, по крайней мере, при тех параметрах поверхностных волнообразных структур, которые рассмотрены в настоящей работе. На это указывает хорошее качественное, а в некоторых случаях количественное согласие результатов атомарного моделирования и расчета, выполненного методом Монте-Карло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carter G.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 455. https://doi.org/10.1063/1.369408
2. *Adams D.P., Vasile M.J., Mayer T.M., Hodges V.C.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21. P. 2334. https://doi.org/10.1116/1.1619421
3. *Adams D.P., Mayer T.M., Vasile M.J., Archuleta K.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 2432. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.013
4. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 4. С. 77.
5. *Takahiro K., Ozaki K., Kawatsura K. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 256. P. 972. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.103
6. *Makeev M.A., Barabási A.-L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 222. P. 335. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.02.028
7. *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 383.
8. *Sigmund P.* // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 1545.
9. *Shulga V.I.* // Rad. Eff. 1984. V. 82. P. 169. https://doi.org/10.1080/00337578408215770
10. *Shulga V.I.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 362. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.025
11. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. V. I. New York: Pergamon, 1985. 321 p.
12. *Фирсов О.Б.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1517.
13. *Shulga V.I., Sigmund P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 119. P. 359. https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00355-2
14. *Экштайн В.* Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 319 с.
15. *Habenicht S.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125419
16. *Wittmaack K.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 2246. https://doi.org/10.1116/1.576744
17. *Makeev M.A., Barabási A.-L.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 906. https://doi.org/10.1063/1.120932
18. *Hobler G., Bradley R.M., Urbassek H.M.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 205443. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205443
19. *Kovač J., Zalar A., Praček B.* // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. P. 300. https://doi.org/10.1002/sia.2280
20. *Sugai I., Oyaizu M., Takeda Y. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2010. V. 613. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.10.001

Effect of Nanoscale Surface Relief on Sputtering of Amorphous Carbon

V. I. Shulga*

Lomonosov Moscow State University, D.V. Skobeltsyn Research Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: vish008@yandex.ru*

A computer simulation of the sputtering of amorphous carbon under 1–10 keV Ar ion bombardment was carried out in the binary-collision approximation taking into account the sinusoidal ripple surface nanorelief. Angular dependences of the target sputter yield for different relief parameters were obtained. Simulation results were compared with analytical estimates and Monte-Carlo calculations based on Sigmund's sputtering theory. The simulation did not confirm a sharp increase in the sputter yield with increase in the ripple amplitude predicted theoretically (Makeev, Barabási). Significant deviations in the angular dependences of the sputter yield were also revealed. Results were compared with available experimental data.

Keywords: ion bombardment, sputtering, rippled surface, amorphous carbon, computer simulation.

УДК 537.533.33

РАСЧЕТ МИНИАТЮРНОЙ ФОРМИРУЮЩЕЙ ЛИНЗЫ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ЛИТОГРАФА

© 2020 г. В. В. Казьмирук[a], *, И. Г. Курганов[a], **, Т. Н. Савицкая[a]

[a] *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

**e-mail: kazmiruk@iptm.ru*

***e-mail: kurganov@iptm.ru*

Поступила в редакцию 18.02.2020 г.
После доработки 12.03.2020 г.
Принята к публикации 17.04.2020 г.

Приведены результаты моделирования миниатюрной формирующей линзы для устройства высоковольтной электронно-лучевой литографии. Диаметр внешнего магнитопровода линзы составляет 64 мм, что позволяет осуществить компоновку четырех независимых электронно-оптических систем (ЭОС) над площадью шестидюймового фотошаблона. Электронно-оптические характеристики полученной миниатюрной фокусирующей линзы обеспечивают в режиме фокусировки пучка с энергией 50 кэВ при рабочем отрезке 15 мм исключение насыщения ее магнитопровода и разрешение, не превышающее 25 нм при сканировании на участке 100 × 100 мкм. Проведено исследование зависимости электронно-оптических свойств миниатюрной формирующей линзы от диаметра ее канала, величины зазора и длины магнитопровода. Полученные результаты дают возможность выбора оптимальной конфигурации формирующей линзы при разработке ЭОС электронно-лучевого литографа. Предложенная компоновка из четырех колонн позволит повысить производительность процесса литографии соответственно в четыре раза по сравнению с вариантом с одной колонной.

Ключевые слова: электронно-лучевая литография, электронная оптика, магнитная электронная линза, сферическая аберрация, компьютерное моделирование, повышение производительности, магнитное насыщение.

DOI: 10.31857/S1028096020120158

ВВЕДЕНИЕ

Основным недостатком электронно-лучевой литографии, препятствующим широкому использованию этого метода в промышленности, является ее низкая производительность. Нахождение путей повышения производительности электронно-лучевой литографии является одним из основных направлений исследований с момента ее зарождения. На данный момент эти исследования разделились на несколько направлений, из которых можно выделить два основных. Первое направление – это использование нескольких смежно-расположенных электронно-оптических систем (ЭОС) с независимыми источниками – так называемая “многоколонная литография” [1–4]. Второе направление – использование массива электронных пучков, полученных разделением пучка, исходящего из одного источника. Каждый пучок из массива может управляться либо соответствующим массивом фокусирующих линз, либо одной общей для всех линзой. Такой подход получил название “многолучевая литография” [5–8]. Если первый подход был подтвержден успешной практической реализацией и продемонстрировал повышенную производительность литографии [2], то второй подход был явственно реализован только для методов растровой электронной микроскопии [9].

Разработка ЭОС для многоколонных литографических систем, а также задача компоновки нескольких ЭОС на ограниченной площади, определяемой, например, геометрией фотошаблона, ставят вопрос об оптимальном проектировании электронных линз, при котором исключается насыщение магнитопровода, и (в то же самое время) обеспечиваются приемлемые аберрационные характеристики ЭОС.

Нами рассчитана миниатюрная фокусирующая линза для электронного литографа, удовлетворяющая указанным условиям при энергии электронного пучка 50 кэВ и позволяющая разместить до четырех ЭОС над рабочей областью фотошаблона для проекционной оптической литографии.

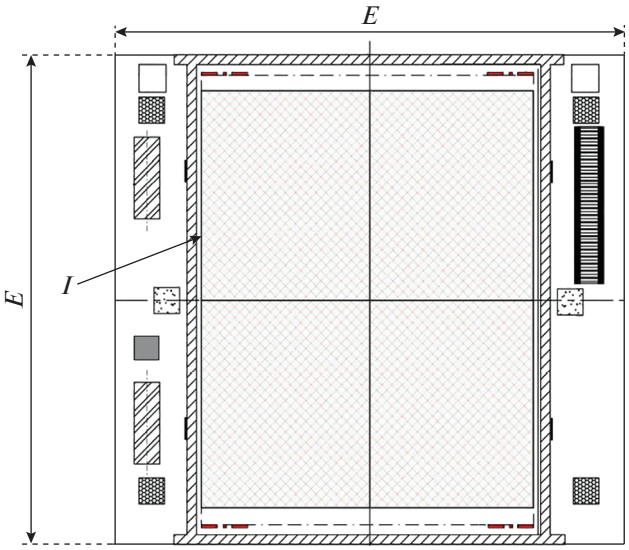

Рис. 1. Схематическое изображение фотошаблона с четырехкратным увеличением для степпера ASML серии PAS5500. Размер $E = 152$ мм. Область экспонирования I обозначена крупной перекрестной штриховкой.

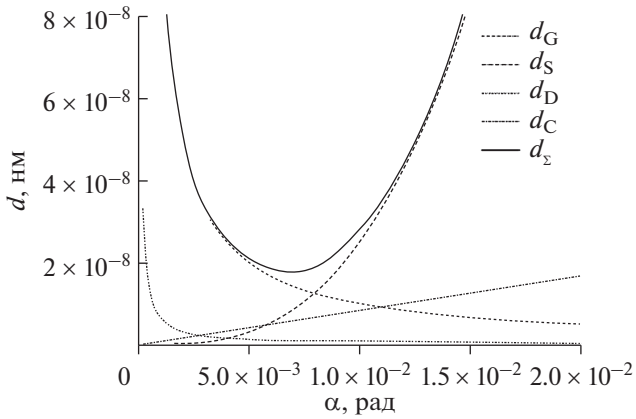

Рис. 2. Зависимости диаметра электронного пучка d_Σ и компонент, составляющих общее уширение пучка от угла сходимости на образце, обусловленные: d_G – конечной яркостью источника, d_s – влиянием сферической аберрации, d_D – влиянием дифракции, d_C – влиянием хроматической аберрации.

СОДЕРЖАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основное ограничение габаритных размеров ЭОС задается размером рабочей области фотошаблона – площадью, на которой происходит экспонирование резиста электронным пучком. В данной работе предполагается использование шестидюймовых фотошаблонов для установок серии PAS 5500 компании ASML (рис. 1), которые имеют размер 152 × 152 мм. При этом размер области, на которой происходит экспонирование непосредственно самого топологического рисунка, составляет 128 × 104 мм.

Для размещения четырех независимых ЭОС над площадью указанного фотошаблона внешний диаметр магнитопровода магнитных линз, находящихся в каждой из четырех систем, не должен превышать 64 мм. Малый радиальный размер ЭОС при энергии электронного пучка 50 кэВ приводит к проблемам, прежде всего для объективной линзы, имеющей наибольший ток возбуждения. При уменьшении внешнего диаметра магнитопровода объективной линзы высокое возбуждение катушки линзы, необходимое для фокусировки электронного пучка в плоскости фотошаблона, может привести к насыщению магнитопровода. Вследствие этого наблюдается некорректная и нестабильная работы линзы. Кроме того, соответствующая возбуждению высокая плотность тока в катушке линзы может привести к ее перегреву. Вместе с этим для обеспечения высокого разрешения системы коэффициенты аксиальных аберраций фокусирующей линзы должны иметь приемлемые значения. В рассматриваемой системе определяющее значение для диаметра, сфокусированного на образце электронного пучка имеют сферическая аберрация и конечная яркость источника электронов [10]. Зависимость размеров электронного пучка от основных факторов, влияющих на его уширение, показана на рис. 2.

Поэтому при моделировании миниатюрной линзы с малым внешним диаметром магнитопровода основными параметрами оптимизации были максимальное значение магнитной индукции в магнитопроводе линзы B_{max}, коэффициент сферической аберрации C_s и плотность тока j в катушке линзы.

Моделирование осуществлялось при помощи программы EOD (Electron Optical Design) [11]. Программа EOD производит расчет вращательно-симметричных магнитных и электростатических полей методом конечных элементов, в котором потенциал поля определяется в узлах сетки, состоящей в данном случае из треугольных элементов, каждый из которых может содержать только один тип материала. Размер элементов и неоднородность сетки в программе EOD могут меняться в достаточно широком диапазоне. Подробно применяемый в программе метод расчета магнитных полей описан в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе моделирования миниатюрной фокусирующей линзы для электронного литографа с четырьмя колоннами были рассмотрены два типа объективных линз: с аксиальным и радиальным зазорами.

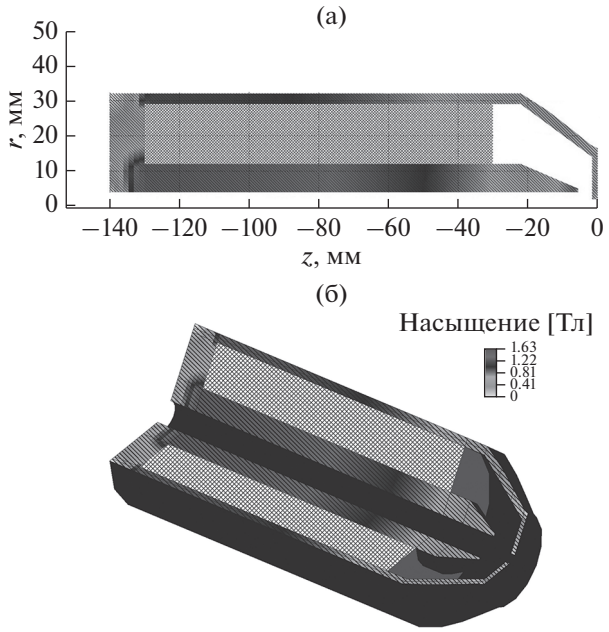

Рис. 3. Изображения сечений миниатюрной линзы с аксиальным зазором: а – половина осевого сечения с наложенной картой распределения магнитной индукции в магнитопроводе линзы; б – трехмерное сечение линзы.

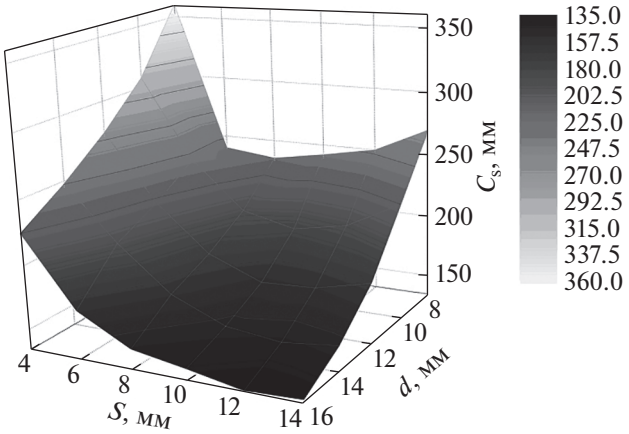

Рис. 4. Зависимость коэффициента сферической аберрации C_s фокусирующей линзы с аксиальным зазором от ширины зазора S и диаметра канала d магнитопровода линзы.

На первом этапе для определения оптимальных размеров полюсных наконечников фокусирующих линз с аксиальным и радиальным зазорами, внешний диаметр магнитопровода которых составлял 64 мм, были рассчитаны осевые аберрации для различных значений зазора магнитопровода S и диаметра канала d. Расчеты проводились для рабочего отрезка длиной 15 мм и энергии электронного пучка 50 кэВ.

Для коэффициента C_s сферической аберрации были построены зависимости от значений S и d.

Линза с аксиальным зазором

На рис. 3а, 3б приведены осевые сечения миниатюрной фокусирующей линзы с аксиальным зазором, для которой ширина зазора S и диаметр канала d составляют 4 и 8 мм соответственно.

На рис. 4 показана зависимость значений коэффициента C_s сферической аберрации фокусирующей линзы, изображенной на рис. 3, полученная в режиме фокусировки электронного пучка энергии 50 кэВ в плоскости рабочего отрезка от изменения величины зазора и канала магнитопровода линзы. Согласно расчетам, для всех рассмотренных пар значений ширины зазора и диаметра канала магнитная индукция в любой точке магнитопровода линзы не превышала 1.8 Тл, что на 20% меньше индукции насыщения технически чистого железа.

Как видно из рис. 4, коэффициент сферической аберрации линзы с увеличением ширины зазора и диаметра канала магнитопровода уменьшается от значения 360 до 135 мм, продолжая оставаться достаточно большим в рассмотренном диапазоне значений S и d. Это обстоятельство затрудняет использование магнитных линз рассмотренного типа в качестве объектива ЭОС литографа с высоким разрешением.

Линза с радиальным зазором

На рис. 5 приведено осевое сечение формирующей линзы с радиальным зазором, полученное в программы EOD. Формирующие линзы с радиальным зазором неоднократно рассматривались авторами как элемент ЭОС растрового электронного микроскопа [13–15]. Отличительной чертой такой линзы является расположение ее главной плоскости вне области магнитопровода, в нашем случае ниже на 2.3 мм границы нижнего полюсного наконечника. Для уменьшения магнетизации магнитопровода его форма была выбрана конической, как показано на рис. 5. Магнитопровод линзы имеет длину 80 мм, диаметр канала $d = 6$ мм и ширину зазора $S = 6$ мм.

При фокусировке пучка электронов с энергией 50 кэВ в плоскости рабочего отрезка возбуждение катушки линзы составляет 1695 Ампер-витков при плотности тока в катушке 3.8 А/мм^2. Максимальное значение магнитной индукции в магнитопроводе объективной линзы $B_{max} = 1.53$ Тл. Коэффициент сферической аберрации C_s составляет 68.8 мм. Диаметр пятна, сфокусированного в плоскости рабочего отрезка, точечного при указанных условиях для полуугла сходимости пучка 5 и 10 мрад, равен 0.23 и 0.35 нм соответственно.

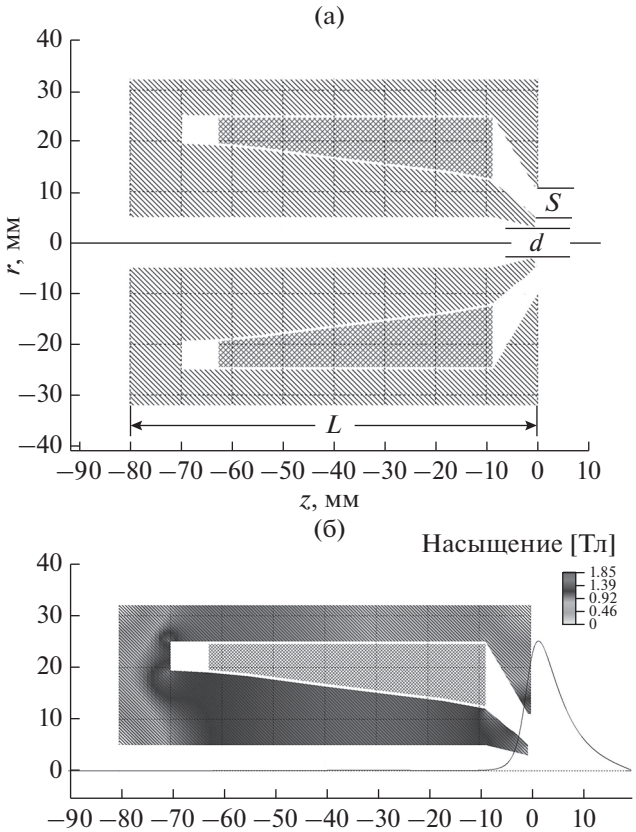

Рис. 5. Осевое сечение миниатюрной фокусирующей линзы с радиальным зазором $S = 6$ мм, диаметром канала $d = 6$ мм и длиной магнитопровода $L = 80$ мм (а). Половина осевого сечения линзы с кривой распределения магнитной индукции вдоль оси линзы и картой распределения магнитной индукции в магнитопроводе (б).

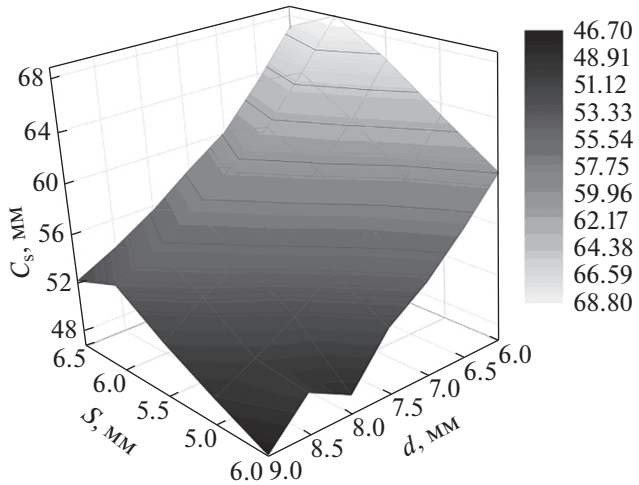

Рис. 6. Зависимость коэффициента сферической аберрации C_s фокусирующей линзы с радиальным зазором от диаметра канала d и ширины зазора S.

На рис. 6 показана зависимость значений коэффициента сферической аберрации C_s линзы с радиальным зазором, приведенной на рис. 5, от величины ее зазора и диаметра канала.

Коэффициент сферической аберрации C_s в этом случае уменьшается при увеличении диаметра канала d и (в отличие от случая магнитной линзы с аксиальным зазором) при уменьшении величины зазора S, достигая значения $C_s = 46.7$ мм при ширине зазора $S = 4.5$ мм и диаметре канала $d = 9$ мм.

При изменении значений S и d максимальное значение магнитной индукции в магнитопроводе линзы достигает своего наибольшего значения $B_{max} = 1.75$ Тл для линзы с минимальным значением коэффициента сферической аберрации, т. е., когда $S = 4.5$ мм и $d = 9$ мм. Таким образом, для всех рассмотренных пар S и d значение B_{max} отличается от индукции насыщения технически чистого железа не менее чем на 22%.

Вследствие необходимости размещения в ЭОС литографа других функциональных и конструктивных элементов (отклоняющих систем, стигматора, диафрагм, обеспечивающих требуемые параметры экспонирования) длина магнитопровода входящих в ЭОС электромагнитных линз играет немаловажную роль. В этой связи для рассмотренной фокусирующей линзы с радиальным зазором было проведено исследование зависимости ее электромагнитных свойств, в том числе насыщения магнитопровода и плотности тока в катушке линзы, от длины магнитопровода.

Расчеты проводились в режиме фокусировки в плоскости $Z = 15$ мм, соответствующей рабочему отрезку, для кроссовера, находящегося на оптической оси в положении $Z = -190$ мм. При этом другие геометрические параметры линзы: форма полюсных наконечников, ширина зазора, радиус магнитопровода, а также рабочий отрезок оставались без изменения, в результате чего осевые аберрации линзы не менялись. Так коэффициент сферической аберрации на всех этапах изменения длины магнитопровода оставался равным $C_s = 68.8$ мм. Длина магнитопровода линзы менялась в диапазоне от 80 до 40 мм. Уменьшение длины магнитопровода линзы ведет к уменьшению площади сечения ее катушки, что (в свою очередь) приводит к изменению возбуждения линзы, необходимого для фокусировки электронного пучка в плоскости рабочего отрезка и, таким образом, к увеличению плотности тока в катушке линзы. На рис. 7 приведены зависимости максимального значения магнитной индукции в магнитопроводе объективной линзы B_{max} и плотности тока j в катушке линзы от длины L ее магнитопровода.

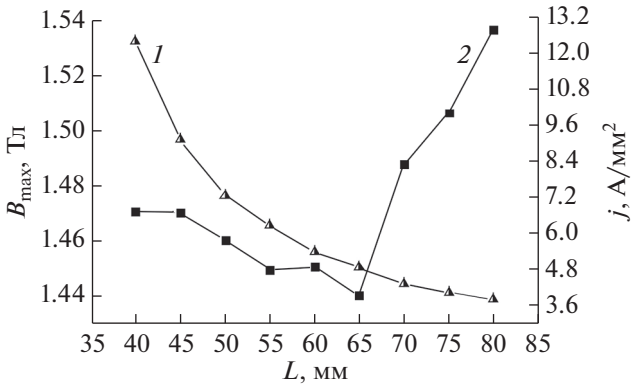

Рис. 7. Зависимости плотности тока j в катушке фокусирующей линзы с радиальным зазором (*1*) и максимального значения магнитной индукции B_{max} в магнитопроводе линзы (*2*) от длины L магнитопровода линзы.

Как видно из рис. 7, для рассмотренной миниатюрной линзы оптимальным выбором по отношению к плотности тока катушки и насыщению магнитопровода является длина магнитопровода, равная 65 мм, в окрестности которой кривая магнетизации *2* имеет явно выраженный минимум B_{max} = 1.44 Тл. При этом плотность тока в катушке линзы, обеспечивающая фокусировку пучка в плоскости рабочего отрезка, составляет 4.8 А/мм^2.

Результатом соответствующей оптимизации по длине магнитопровода для линзы с минимальным коэффициентом сферической аберрации C_s = 46.7 мм является линза с длиной магнитопровода 74 мм, значением магнитной индукции B_{max} = 1.737 (минимальное значение при изменении длины магнитопровода от 80 до 60 мм) и плотностью тока в катушке линзы 4.67 А/мм^2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики полученной миниатюрной линзы обеспечивают при энергии электронов 50 кэВ и рабочем отрезке 15 мм отсутствие насыщения магнитопровода. Значение B_{max} не превышает 1.8 Тл для магнитопровода из технически чистого железа при плотности тока в катушке менее 10 А/мм^2, при этом разрешение не превышает 25 нм.

Проведенное моделирование магнитной линзы позволяет выбрать оптимальную конфигурацию ее геометрии для применения в многоколонных системах высоковольтной электронно-лучевой литографии. Полученные результаты могут быть использованы при проектировании электронно-оптических систем электронно-лучевых литографов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансировалась в рамках Государственного задания № 075-00920-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu E.D., Tran C., Prescop T., Lam D.K.* // Proc. of SPIE. 2012. V. 8323. P. 1Y-1. https://doi.org/10.1117/12.916118
2. *Hayakawa H., Takizawa M., Kurokawa M., Tsuda A., Takigawa M., Hamaguchi S., Yamada A., Sakamoto K., Nakamura T.* // Proc. of SPIE. 2013. V. 8701. P. 03-1. https://doi.org/10.1117/12.2029193
3. *Kurokawa M., Sato T., Kojima S., Yamada A., Multicolumn charged particle beam exposure apparatus* // US Patent. 2017/0323760A1.
4. *Yamada A., Tanaka H., Abe T., Shimizu Y.* // Proc. of SPIE. 2013. V. 8680. P. 25-1. https://doi.org/10.1117/12.2011376
5. *Slot E., Wieland M., de Boer G., Kruit P., ten Berge G., Houkes A., Jager R., van de Peut T., Peijster J., Steenbrink S., Teepen T., van Veen A., Kampherbeek B.* // Proc. of SPIE. 2008. V. 6921. P. 1P-1. https://doi.org/10.1117/12.771965
6. *Platzgummer E., Klein C., Loeschner H.* // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. 2013. V. 12(3). P. 031108-1. https://doi.org/10.1117/1.JMM.12.3.031108
7. *Platzgummer E., Klein C., Loeschner H.* // Proc. of SPIE. 2011. V. 8166. P. 22-1. https://doi.org/10.1117/12.895523
8. *Servin I., Thiam N.A., Pimenta-Barros P., Pourteau M., Mebiene A., Jussot J., Pradelles J., Essomba P., Lattard L., Brandt P., Wieland M.* // Proc. of SPIE. 2015. V. 9423. P. 1C-1. https://doi.org/10.1117/12.2085915
9. *Kemen T., Garbowski T., Zeidler D.* // Proc. of SPIE. 2015. V. 9658. P. 07-1. https://doi.org/10.1117/12.2195705
10. *Силадьи М.* Электронная и ионная оптика (Пер. с англ.). Москва: Мир, 1990. 639 с.
11. *Lencova B., Zlamal J.* // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A. 2011. V. 645. Iss. 1. P. 278. https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.12.198
12. *Lencova B.* // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A. 1999. V. 427. P. 329. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01551-4
13. *Казьмирук В.В., Савицкая Т.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 9. С. 1263.
14. *Казьмирук В.В., Курганов И.Г., Савицкая Т.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 9. С. 1058.
15. *Казьмирук В.В., Курганов И.Г., Савицкая Т.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 36. https://doi.org/10.1134/S1027451019040074

Miniature Forming Lens for High Voltage Electron Beam Lithography System

V. V. Kazmiruk[1, *], I. G. Kurganov[1, **], T. N. Savitskaya[1]

[1]*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

**e-mail: kazmiruk@iptm.ru*

***e-mail: kurganov@iptm.ru*

This work presents the result of modeling miniature forming lens for high voltage electron beam lithography system. Diameter of outer yoke is only 64 mm. It allows to install four electron optical systems over of a six-inch photomask. For 50 kV electron beam and 15 mm working distance characteristics of the miniature lens provides absence of yokes saturation and 25 nm resolution for 100 × 100 μm scanning field. Study includes dependences of the miniature lens electron-optical properties from bore diameter, gap width and yoke length. Achieved results enable to select forming lens optimal configurations for electron beam lithography system design. Four column composition will allow to increase throughput of a lithography process up to four times.

Keywords: electron beam lithography, electron optics, magnetic electron lens, spherical aberration, computer modeling, throughput enhancement, magnetic saturation.

УДК 519.25,537.533.2

РЕГРЕССИОННЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ СИГНАЛА ПОЛЕВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ

© 2020 г. Н. В. Егоров[a], *, М. И. Вараюнь[a], В. М. Буре[a], А. Ю. Антонов[a]

[a]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: robby7@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2020 г.
После доработки 15.05.2020 г.
Принята к публикации 16.05.2020 г.

Для описания сигнала полевой электронной эмиссии использован регрессионный подход с тремя моделями. Каждая функция регрессии имеет свое теоретическое обоснование. Трехпараметрические модели позволяют учесть отклонения вольтамперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма от прямой линии как в области высоких значений напряжения, так и в области низких. Исследуемые выборки данных получены как результат численного эксперимента с заданными параметрами сигнала для более наглядного сравнения. Рассмотрена специальная модель шума, в рамках которой представляется справедливым применение традиционной линеаризации по параметрам. Для регрессионных остатков уделено внимание проверке на нормальность распределения. Выполнено перекрестное оценивание параметров предлагаемых моделей. Проверена их статистическая значимость с доверительной вероятностью 95%. Показано, что для каждого набора экспериментальных данных может понадобиться своя модель. В качестве меры зависимости отклика от фактора в работе использовался скорректированный коэффициент детерминации.

Ключевые слова: полевая электронная эмиссия, вольтамперная характеристика, регрессионные модели, метод наименьших квадратов, статистическая значимость.

DOI: 10.31857/S1028096020120110

ВВЕДЕНИЕ

Источники заряженных частиц, работающие в режиме полевой электронной эмиссии (ПЭЭ), продолжают оставаться неисчерпаемой темой для теоретических и практических исследований [1]. Разработка новых приборов и устройств, в основе которых заложено явление ПЭЭ, стимулируется как достоинствами таких катодов, так и их недостатками [2, 3]. К преимуществам обычно принято относить мгновенный токовый отклик системы на изменение управляющего напряжения и крутизну вольтамперной характеристики (ВАХ). Выделяется среди положительных особенностей сравнительно малая ширина энергетического спектра [4]. К основному недостатку относится чувствительность рабочей поверхности к давлению газа, адсорбция атомов которого способна сильно изменить эмиссионные свойства образца.

Одним из способов борьбы с нежелательной эволюцией поверхности эмиссионного катода является поиск новых материалов, способных снизить требования к уровню вакуума в межэлектродном пространстве. Такого рода меры не проходят бесследно. Энергетические спектры электронов могут расширяться и становиться мультимодальными [5]. ВАХ может приобрести характер гистерезиса [6]. И подобные результаты уже невозможно согласовать с первоначальной теорией ПЭЭ.

Можно вспомнить о том, что первичным анализом данных является их визуальное восприятие. Так выдвигаются гипотезы о характере связи между наблюдаемыми величинами: в нашем случае ими являются напряжение V и сила тока I. В математической статистике за эту область исследований отвечает регрессионный анализ. Здесь предметом изучения будут как предполагаемая зависимость $I = I(V)$, так и погрешности измерений. Особенно удачной можно признать ситуацию, когда для выдвижения гипотезы о виде функции $I = I(V)$ существуют теоретические предпосылки. Такого рода регрессионные модели и будут рассмотрены ниже.

Тем не менее, визуальный вывод о характере связи между изучаемыми характеристиками является зачастую субъективным. Поэтому целью настоящей работы является не только анализ существующих подходов к описанию токового отклика на изменение напряжения и их качественные признаки. Важно уметь провести количественное

сравнение моделей с помощью математических критериев и вынести аргументированное заключение о преимуществе одной из них. В свою очередь адекватно выбранный способ описания отклика сигнала ПЭЭ может оказать влияние на качество прогноза поведения ВАХ за пределами рассмотренных режимов работы катодных узлов.

ОБЩАЯ МОДЕЛЬ

Будем придерживаться следующей общей постановки задачи для однофакторной модели. Имеется набор измерений $\{x_i, \tilde{y}_i\}$, где $i = \overline{1, N}$. Значения фактора $\mathbf{x} = \{x_1, \ldots, x_N\}$ полагаются определенными точно, при этом отклики $\tilde{\mathbf{y}} = \{\tilde{y}_1, \ldots, \tilde{y}_N\}$ содержат погрешности, что можно отразить в виде:

$$\tilde{y}_i = y_i + \varepsilon_i = f^*(x_i; \mathbf{q}^*) + \varepsilon_i.$$

Здесь f^* – оцениваемая неизвестная функция отклика, $\mathbf{q}^* = \left(q_1^*, \ldots, q_p^*\right)$ – набор неизвестных параметров, ε_i – ошибки измерений или, другими словами, “шум”.

Для параметров $\mathbf{q}^*$ необходимо получить оптимальную оценку $\hat{\mathbf{q}}$, исходя из того, что так называемая функция регрессии $f(x; \mathbf{q})$, которую должен предложить исследователь, является также оценкой истинной зависимости $f^*(x_i; \mathbf{q})$. В результате пишут

$$\begin{gathered} \tilde{y}_i = f(x_i; \hat{\mathbf{q}}) + \hat{e}_i, \\ J(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{y}}; \hat{\mathbf{q}}) = \min_{\mathbf{q} \in Q} J(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{y}}; \mathbf{q}), \end{gathered} \tag{1}$$

где $Q \subseteq \mathrm{R}^p$ – область определения параметров, $J(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{y}}; \mathbf{q})$ – некоторый функционал качества, $\hat{e}_i$ – остатки регрессионной модели [7].

В общем случае функция $f(x; \mathbf{q})$ может быть нелинейной как по отклику, так и по параметрам. Пусть удается с помощью некоторого взаимнооднозначного соответствия

$$X = X(x, y), \quad Y = Y(x, y) \tag{2}$$

получить вместо (1) новые наблюдения в виде:

$$\begin{gathered} \tilde{Y}_i = \varphi\left(X_i; \hat{\boldsymbol{\vartheta}}\right) + \hat{e}_i = \sum_{j=1}^{p} \hat{\vartheta}_j g_j(X_i) + \hat{e}_i, \\ J\left(\mathbf{X}, \tilde{\mathbf{Y}}; \hat{\boldsymbol{\vartheta}}\right) = \min_{\boldsymbol{\vartheta} \in \Theta} J\left(\mathbf{X}, \tilde{\mathbf{Y}}; \boldsymbol{\vartheta}\right), \end{gathered} \tag{3}$$

где область $\Theta \subseteq \mathrm{R}^p$ является отображением Q с помощью (2). При рассмотрении (3) можно предполагать, что структура функционала качества не меняется. Тогда преобразованную модель отклика $Y(X)$ будем называть линеаризованной по параметрам (в литературе можно встретить термины “квазилинейная”, “внутренне линейная” и т.п.). Обратим внимание на то, что остатки $\hat{e}_i$ в (3) изменились по причине проведенного преобразования.

МОДЕЛЬ ФАУЛЕРА–НОРДГЕЙМА

На основе туннельного эффекта [8] в 1928-м году Фаулером и Нордгеймом была построена теория полевой электронной эмиссии [9]. Основным результатом исследования стала связь плотности эмиссионного тока j с напряженностью внешнего электростатического поля E:

$$j = aE^2 \exp\left[-\frac{b}{E}\right]. \tag{4}$$

Параметры формулы (4) получаются постоянными величинами при использовании математической модели треугольного потенциального барьера, который преодолевают заряды:

$$a = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \Phi}, \quad b = \frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e}\Phi^{\frac{3}{2}},$$

e – элементарный заряд, Φ – работа выхода, m – масса электрона, $\hbar$ – приведенная постоянная Планка. Можно обратить внимание, что если по оси абсцисс отложить величину обратной напряженности, а по оси ординат – логарифм отношения плотности тока к квадрату напряженности, то получится линейная зависимость, наклон которой определяется значением работы выхода (рис. 1). Данное преобразование в литературе закреплено термином “координаты Фаулера–Нордгейма”. В итоге методика измерения Φ по наклону ВАХ стала одной из общепринятых [10].

В основе теории Фаулера–Нордгейма лежал ряд предположений и допущений. Также при выводе (4) не обошлось без математических упрощений. В частности, теория справедлива для металлических эмиттеров; распределение электронов по энергиям было использовано для предельного случая нулевой абсолютной температуры; образец считался полубесконечным с плоской границей, что позволило рассматривать задачу как одномерную; вероятность прохождения потенциального барьера была вычислена в квазиклассическом приближении [11]. Позднее Нордгейм ввел поправку на характер взаимодействия электрона с поверхностью катода согласно методу сил изображения [12]:

$$j = \frac{a}{t^2(\tau)} E^2 \exp\left[-\frac{b\upsilon(\tau)}{E}\right], \quad \tau = \frac{e}{\Phi}\sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon_0}}, \tag{4'}$$

где ε_0 – электрическая постоянная, а $t(\tau)$ и $\upsilon(\tau)$ – связанные с эллиптическими интегралами функции Нордгейма. При теоретических расчетах используются протабулированные значения данных функций или их аппроксимации. Одна из

удачных аппроксимаций функций Нордгейма представлена в работе [13]:

$$\upsilon(\tau) \approx 1 + \tau^2 (\ln\tau - 3)/3, \quad t(\tau) \approx 1 + \tau^2 (1 - \ln\tau)/9.$$

Простейшей системой, реализующей механизм ПЭЭ, является классический полевой диод. Между катодом и анодом создается напряжение V. При этом фиксируется полный эмиссионный ток I. Данные характеристики являются интегральными. Для плоского случая справедливо:

$$V = Ed, \quad I = jS,$$

где d – расстояние между катодом и анодом, S – площадь эмиссии. Чтобы получить электрическое поле нужной напряженности, полевые катоды изготавливают с формой поверхности малого радиуса кривизны (~100 нм [3]), в виде острий или лезвий. Тогда в пространственном случае может быть использована запись вида:

$$V = \frac{E}{\beta}, \quad I = \iint_{\Omega} \mathbf{j} d\mathbf{S},$$

где β – геометрический фактор поля (напр. [14]), Ω – поверхность катода. В любом случае связь между дифференциальными характеристиками E и j позволяет рассчитывать на то, что закон Фаулера–Нордгейма справедлив и в интегральной форме:

$$I = I_0 A \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 \exp\left[-B\frac{V_0}{V}\right], \tag{5}$$

где A и B в нулевом приближении также можно считать постоянными величинами для конкретного образца. Этот тезис подтверждается экспериментальными данными. В (5) дополнительно введены калибровочные значения напряжения V_0 и силы тока I_0 для придания параметрам A и B безразмерного вида. Стоит также отметить, что в координатах Фаулера–Нордгейма, где напряженность заменяется напряжением, а плотность тока – его силой, на наклон интегральной ВАХ начинают влиять геометрические характеристики поверхности катода (кривизна, угол раствора, шероховатость), совокупное воздействие которых чаще всего описывается фактором поля β.

Параметры A и B, как правило, необходимо определить из данных натурного эксперимента. В рамках нелинейной задачи регрессионного анализа можно записать:

$$x = \frac{V}{V_0}, \quad y = \frac{I}{I_0}, \quad f(x;\mathbf{q}) = q_1 x^2 \exp\left[-\frac{q_2}{x}\right],$$
$$\mathbf{q} = (q_1, q_2) = (A, B), \quad p = 2,$$
$$Q = \{(A, B)\colon A > 0, B > 0\}.$$

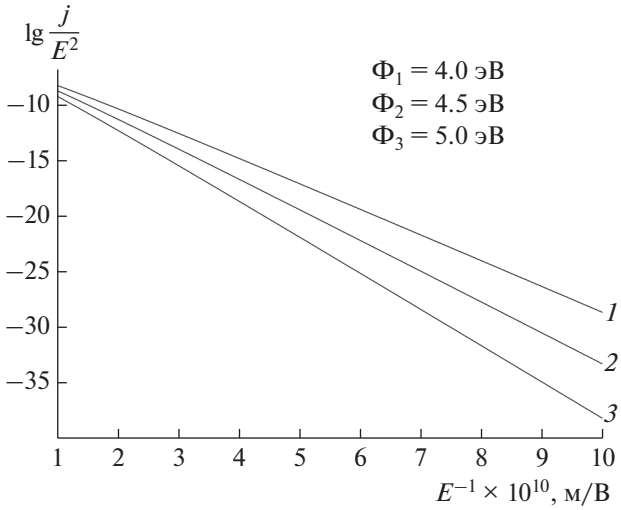

Рис. 1. Дифференциальная вольт-амперная характеристика.

Такую двухпараметрическую модель [15] будем обозначать как **FN**. Выбор первой регрессионной модели – (5) – является очевидным, поскольку основан не на субъективном восприятии данных исследователем, а продиктован теорией Фаулера–Нордгейма. При этом остатки $\hat{e}_i$ будут сформированы не только величинами погрешностей, но и неучтенными факторами, например, влиянием температуры.

Явление ПЭЭ является не единственным для применения модели **FN**. Действительно, можно вспомнить, что термоэлектронная эмиссия описывается законом Ричардсона–Дешмана [8], который имеет схожий с (4) вид:

$$j = \frac{4\pi m k^2 e}{h^3}(1 - \bar{R}) T^2 \exp\left[-\frac{\Phi}{kT}\right], \tag{6}$$

k – постоянная Больцмана; $\bar{R}$ – усредненный коэффициент отражения электронов от границы раздела эмиттера с внешней средой. Роль основного управляющего фактора в данном случае выполняет температура. Значения работы выхода Φ, определенные с помощью формул (4) и (6), оказываются различными из-за сильных отличий в условиях проведения экспериментов [10].

Вернемся к функции регрессии. Легко убедиться, что

$$f(x + \varepsilon_V; \mathbf{q}) = f(x; \mathbf{q}) +$$
$$+ f(x; \mathbf{q})\left[\left(\frac{2}{x} + \frac{q_2}{x^2}\right)\varepsilon_V + o(\varepsilon_V)\right].$$

Таким образом, погрешность в измерениях напряжения можно представить, как ошибку измерения силы тока, причем, пропорциональную ве-

личине сигнала. Иными словами, значения факторов в модели **FN** можно считать точными: $\varepsilon_V = 0$.

Осуществим переход к координатам Фаулера–Нордгейма, что является примером применения преобразования (2):

$$X = \frac{1}{x} = \frac{V_0}{V}, \quad Y = \lg\left[\frac{y}{x^2}\right] = \lg\left[\frac{I}{V^2}\frac{V_0^2}{I_0}\right].$$

Тогда предоставляется возможность иметь дело с простой линейной регрессией:

$$\begin{gathered} Y = \varphi(X;\boldsymbol{\vartheta}) = \sum_{j=1}^{p} \vartheta_j g_j(X) = A' + B'X; \\ \boldsymbol{\vartheta} = (\vartheta_1, \vartheta_2)^T = (A', B') \in \Theta; \\ A' = \lg A, \quad B' = -\frac{B}{\ln 10}; \\ g_1(X) = 1, \quad g_2(X) = X. \end{gathered} \tag{8}$$

Здесь $\Theta = \{(A', B'): A' \in (-\infty, +\infty), B' < 0\}$.

Заметим, что

$$\lg\left[\frac{f(x;\mathbf{q}) + \varepsilon_I}{x^2}\right] = \varphi(X;\boldsymbol{\vartheta}) + \frac{\varepsilon_I}{\lg 10 f(x;\mathbf{q})} + o(\varepsilon_I). \tag{9}$$

То есть, если для погрешности ε_I использовать прогрессивную модель, в которой соотношение интенсивности сигнала и шума остается постоянным, то

$$\tilde{Y} = \lg\left[\frac{\tilde{y}}{x^2}\right] = \varphi(X;\boldsymbol{\vartheta}) + \frac{\varepsilon'\delta}{\lg 10} + o(\varepsilon'\delta), \tag{10}$$

где $\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{I,i} = f(x_i, \mathbf{q})\varepsilon'\delta$, а величина δ выделена отдельно для характеристики уровня помех.

МОДЕЛЬ ХЕ–КАТЛЕРА–МИСКОВСКИ

При изучении эмиссионных свойств новых материалов и разных конфигураций систем, работающих на основе ПЭЭ, периодически наблюдались отклонения от закона Фаулера–Нордгейма. Недостаток тока часто объяснялся наличием пространственного заряда в межэлектродном зазоре, который препятствует рассматриваемому процессу переноса [16]. Избыток тока тоже можно объяснить. Например, он может быть вызван ростом площади эмиссии или подключением новых вспомогательных механизмов образования носителей заряда таких, как термический разогрев или элементарные акты взрывной эмиссии.

В работе [17] Хе, Катлер и Мисковски при рассмотрении неплоской геометрии металлического катода предложили зависимость плотности тока j от напряжения V, обобщающую **FN**. Представим ее в интегральных характеристиках следующим образом:

$$I = AI_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^2 \exp\left[-B\frac{V_0}{V}\right]\exp\left[-C\left(\frac{V_0}{V}\right)^2\right]. \tag{11}$$

Дополнительный параметр C призван сделать соответствие теории с экспериментом более удачным. Как и ранее, набор (A, B, C) зависит от свойств и параметров конкретной эмиссионной системы.

В терминах регрессионного анализа для безразмерных величин новой модели **HCM** запишем:

$$\begin{gathered} f(x;\mathbf{q}) = q_1 x^2 \exp\left[-\frac{q_2}{x}\right]\exp\left[-\frac{q_3}{x^2}\right], \\ \mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3) = (A, B, C), \quad p = 3, \\ Q = \{(A, B, C): A > 0,\ B > 0,\ C \in (-\infty, +\infty)\}. \end{gathered}$$

Здесь мы не ограничиваем область определения параметра C, поскольку формальные предпосылки для этого отсутствуют.

По аналогии с **FN** можно убедиться, что погрешности измерения напряжения по-прежнему можно не учитывать, рассматривая их как составляющую шума в отклике. Действительно,

$$\begin{gathered} f(x + \varepsilon_V;\mathbf{q}) = f(x;\mathbf{q}) + \\ + f(x;\mathbf{q})\left[\left(\frac{2}{x} + \frac{q_2}{x^2} + \frac{2q_3}{x^3}\right)\varepsilon_V + o(\varepsilon_V)\right]. \end{gathered}$$

Снова произведем логарифмическое преобразование (7). В случае **HCM**

$$\begin{gathered} Y = \varphi(X;\boldsymbol{\vartheta}) = \sum_{j=1}^{p} \vartheta_j g_j(X) = A' + B'X + C'X^2; \\ \boldsymbol{\vartheta} = (\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3)^T = (A', B', C') \in \Theta; \\ A' = \lg A, \quad B' = -\frac{B}{\ln 10}; \quad C' = -\frac{C}{\ln 10}; \\ g_1(X) = 1, \quad g_2(X) = X, \quad g_3(X) = X^2. \end{gathered} \tag{12}$$

Здесь $\Theta = \{(A', B', C'): A' \in (-\infty, +\infty),\ B' < 0,\ C' \in (-\infty, +\infty)\}$. Результаты моделирования сигнала приведены пунктирной линией на рис. 2. Здесь полагается, что $A^* = 2.0$, $B^* = 4.0$, $I_0 = 1.0$ А, $V_0 = 1.0$ В. Значения третьего параметра приведены на самом рисунке. Случай $C^* = 0$ отвечает модели **FN**. При выбранной системе масштабирования отклонения от линейности в координатах Фаулера–Нордгейма приходятся на область малых значений напряжения.

Видно, что линеаризованная модель **HCM** является стандартным обобщением простой линейной регрессии, которое осуществляется с помощью добавки квадратичного члена или более общего перехода к полиномиальному случаю [7]. Обратим также внимание на то, что в координатах Фаулера–Нордгейма для **HCM** полностью справедливо представление (9).

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ФАУЛЕРА–НОРДГЕЙМА

Отклонения от теории Фаулера–Нордгейма наблюдались не только при анализе экспериментальных данных, но и в теоретических выкладках. Так при рассмотрении вопроса оптимизации многоострийного полевого источника авторы [18] пришли к выводу о пропорциональности силы тока с одного острия третьей (а не второй) степени напряженности электрического поля. Аналогичный вывод можно проследить и в работах [19, 20] для катодов с поверхностью в виде полости двуполостного гиперболоида вращения и половины вытянутого эллипсоида вращения. В работе [21] при исследовании значений тока в ходе туннелирования, носящего резонансный характер, было получено значение показателя степени напряжения, равное 5/3. Автор же [22] возвращает внимание читателей к тому факту, что в формулу (4') входят функции, зависящие от напряженности E, и это не стоит игнорировать. В указанной работе анализ ВАХ предлагается проводить в модифицированных координатах Фаулера–Нордгейма для большего согласования теории с экспериментом.

На основе вышеизложенного можно ввести в рассмотрение модель токового отклика **FNgen** следующего характера:

$$I = AI_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2+\eta}\exp\left[-B\frac{V_0}{V}\right], \tag{13}$$

где уже параметр η будет отвечать за отклонение ВАХ от модели (5).

Для нелинейной регрессионной модели **FNgen** запишем:

$$f(x;\mathbf{q}) = q_1 x^{2+q_3}\exp\left[-\frac{q_2}{x}\right],$$
$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3) = (A, B, \eta), \quad p = 3,$$
$$Q = \{(A, B, \eta)\colon A > 0,\ B > 0,\ \eta > -2\}.$$

Удостоверимся, что и в данном случае погрешность фактора x, а значит и напряжения V, можно представить как ошибку измерения силы тока, пропорциональную величине сигнала:

$$f(x+\varepsilon_V;\mathbf{q}) = f(x;\mathbf{q}) + $$
$$+ f(x;\mathbf{q})\left[\left(\frac{2+q_3}{x}+\frac{q_2}{x^2}\right)\varepsilon_V + o(\varepsilon_V)\right].$$

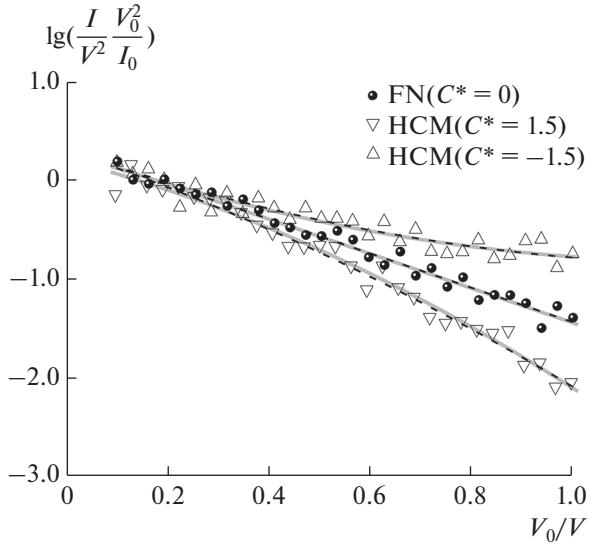

Рис. 2. Отклики для моделей **FN** и **HCM**, $\delta = 20\%$.

Логарифмическое преобразование (7) для линеаризации **FNgen** дает (см. также [23]):

$$Y = \varphi(X;\boldsymbol{\vartheta}) = \sum_{j=1}^{p}\vartheta_j g_j(X) = A' + B'X + \eta'\lg X;$$
$$\boldsymbol{\vartheta} = (\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3)^T = (A', B', \eta') \in \Theta; \tag{14}$$
$$A' = \lg A, \quad B' = -\frac{B}{\ln 10}; \quad \eta' = -\eta;$$
$$g_1(X) = 1, \quad g_2(X) = X, \quad g_3(X) = \lg X.$$

Здесь $\Theta = \{(A', B', \eta')\colon A' \in (-\infty, +\infty),\ B' < 0,\ \eta' \in (-\infty, 2)\}$. Результаты моделирования сигнала приведены пунктирной линией на рис. 3. Для параметров A^*, B^* и калибровочных значений напряжения и силы тока использованы те же значения, что и ранее. Значения параметра η^* приведены на самом рисунке. Случай $\eta^* = 0$ отвечает модели **FN**. Здесь при выбранной системе масштабирования отклонения от линейности приходятся на область высоких значений напряжения.

В случае модели **FNgen** обобщение простой регрессии осуществляется с помощью добавки логарифма, что не выглядит очевидным шагом для выбора системы функций $g_j(X)$. Однако такой подход (как и прежде) продиктован имеющимися теоретическими предпосылками. Снова укажем на тот факт, что в координатах Фаулера–Нордгейма для **FNgen** сохраняется представление (9).

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Современные автоматизированные системы сбора информации позволяют получать достаточ-

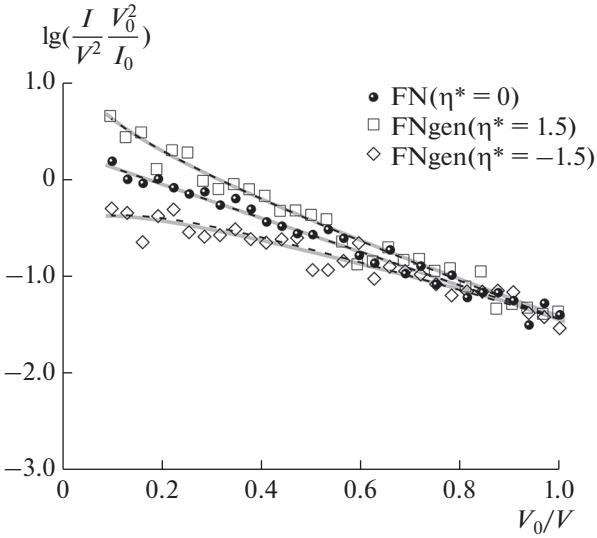

Рис. 3. Отклики для моделей **FN** и **FNgen**, $\delta = 20\%$.

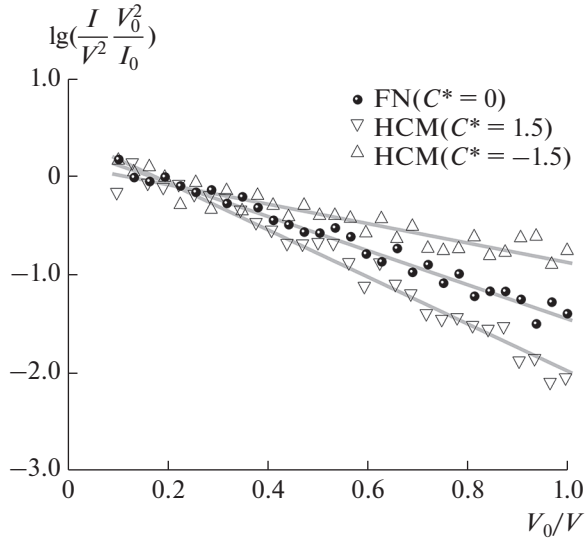

Рис. 4. Отклики для модели **HCM** и простая линейная регрессия, $\delta = 20\%$.

но большое количество опытных данных для их дальнейшей обработки, в том числе и статистической. Однако натурный эксперимент всегда сопряжен с материальными затратами, связанными с его проведением. Поэтому для тестирования различных подходов к решению поставленных задач, анализа помехоустойчивости реализованных алгоритмов, прогнозирования результата при значениях параметров, выходящих за рамки возможностей конкретной экспериментальной установки, и т.п. удобно проводить компьютерные эксперименты на основе исследуемых математических моделей [24].

В нашем случае отклик сигнала ПЭЭ моделировался на основе одного из трех законов: (5), (11) или (13), т.е. полагалось, что $f^* \equiv f$. При этом задавался вектор параметров $q = q^*$, значения компонент которого уже приводились ранее. Случайный шум ε генерировался в соответствии с предположением (10):

$$\tilde{I}_i = I(V_i;\mathbf{q}^*) + I_0\varepsilon_i = I(V_i;\mathbf{q}^*)(1+\varepsilon'\delta),$$
$$\varepsilon_i = \frac{I(V_i;\mathbf{q}^*)}{I_0}\varepsilon'\delta, \tag{15}$$

где ε' – стандартная нормально распределенная случайная величина, δ – задаваемый уровень шума (интенсивность погрешности). Поскольку значения силы тока не могут быть отрицательными, то выборка ε', строго говоря, должна принадлежать усеченному распределению [25]. Положив $\delta = 0$, всегда можно проверить сходимость используемых алгоритмов получения оценки $\hat{q}$ к точному результату q^*.

На рис. 2–5 представлены результаты моделирования $N = 30$ откликов $\tilde{Y}_i$ с погрешностями измерения согласно схеме (15) на уровне 20% от величины сигнала. Моделирование ε' осуществлялось методом отбора [25] с использованием генератора псевдослучайных величин Mersenne Twister [26], который показал хорошие результаты при прохождении системы разнообразных тестов для проверки качества [27]. Значения напряжения V_i были выбраны таким образом, чтобы факторы X_i оказались равноотстоящими. Этот момент обсуждался ранее в [24]. Методом наименьших квадратов построены аппроксимации линеаризованных откликов в рамках рассматриваемых регрессионных моделей:

$$\hat{Y}(X) = \varphi(X;\hat{\boldsymbol{\vartheta}}), \quad \hat{\boldsymbol{\vartheta}} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{b}; \tag{16}$$

где компоненты матрицы $\mathbf{M}$ и вектора $\mathbf{b}$ вычисляются по формулам:

$$m_{jl} = \sum_{i=1}^{N} g_j(X_i)\,g_l(X_i), \quad b_l = \sum_{i=1}^{N} g_l(X_i)\,\tilde{Y}_i,$$
$$j,l = \overline{1,p}.$$

На рис. 2–5 функции (16) представлены сплошными серыми линиями.

Данные, представленные на рис. 4 и 5, позволяют говорить о том, что при существенном (как в данном случае) уровне шума отклонение ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма от линейного вида может остаться незамеченным. Это стоит обсудить ниже. Как меру влияния функции регрессии на результат обработки данных выберем скорректированный или приведенный коэффи-

циент детерминации [7], который позволит сравнить модели с разным количеством параметров:

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - \frac{S_{\text{res}}/k}{S_{\text{tot}}/(N-1)}, \quad k = N - p;$$

$$S_{\text{res}} = ks^2 = \sum_{i=1}^{N} \hat{e}_i^2, \quad S_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N} \left(\bar{Y} - \hat{Y}_i\right)^2,$$

$$\bar{Y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \tilde{Y}_i.$$

Ранее упоминалось, что регрессионные модели **HCM** и **FNgen** предложены в таком виде, что при значении $q_3 = 0$ (или $\vartheta_3 = 0$) классический закон (5) становится их частным случаем. В рамках обработки результатов натурного эксперимента целесообразным видится один из двух подходов [28]. Можно осуществить проверку с заданной доверительной вероятностью значимости третьего параметра. Если нет оснований считать величину ϑ_3 значимой, то следует вернуться к общепринятой модели **FN**. Альтернативно можно построить доверительные интервалы для компонент вектора $\boldsymbol{\vartheta}$. Если на заданном уровне значимости в такой интервал для ϑ_3 попал ноль, то это также является поводом не проводить усложнение регрессионной модели. Будем придерживаться второго способа. Для доверительных интервалов справедливо:

$$\vartheta_j \in \left[\vartheta_j^L, \vartheta_j^R\right], \quad j = \overline{1,p}, \quad \vartheta_j^L = \hat{\vartheta}_j - t_{1-\alpha/2}(k)\sqrt{s^2\tilde{m}_{jj}},$$

$$\vartheta_j^R = \hat{\vartheta}_j + t_{1-\alpha/2}(k)\sqrt{s^2\tilde{m}_{jj}},$$

где $t_{1-\alpha/2}(k)$ $-(1-\alpha/2)$ – квантиль t-распределения Стьюдента с k степенями свободы, $\tilde{m}_{jj}$ – диагональные элементы матрицы $\mathbf{M}^{-1}$ [28].

В табл. 1 приведены данные по применению линеаризованных моделей (8) и (12) к сигналу, сформированному на основе (11). Показатель R^2_{adj} для модели (8) оказался достаточно высок, чтобы выдвинуть гипотезу о линейности отклика в координатах Фаулера–Нордгейма (рис. 4). Однако для обоих значений C^* применение трехпараметрической функции регрессии **HCM** привело к увеличению R^2_{adj}. Следовательно, скорректированный коэффициент детерминации помогает идентифицировать, что $C^* \neq 0$. Это подтверждается построенными на уровне значимости $\alpha = 0.05$ доверительными интервалами. Отметим, что для случая $C^* = 1.5$ в доверительные интервалы не попали моделируемые значения $\boldsymbol{\vartheta}^*$. Это результат нельзя признать хорошим, но в [24] отмечалась возможность получить не слишком удачные данные при моделировании. Поскольку в натурном эксперименте может встретиться похожая ситуация, авторы решили не исключать из рассмотрения данный случай. Кроме того, рис. 2 демонстрирует тот факт, что даже с “неудачно” оцененными параметрами функция $\hat{Y}(X)$ очень близка по поведению к “чистому” сигналу $Y(X)$.

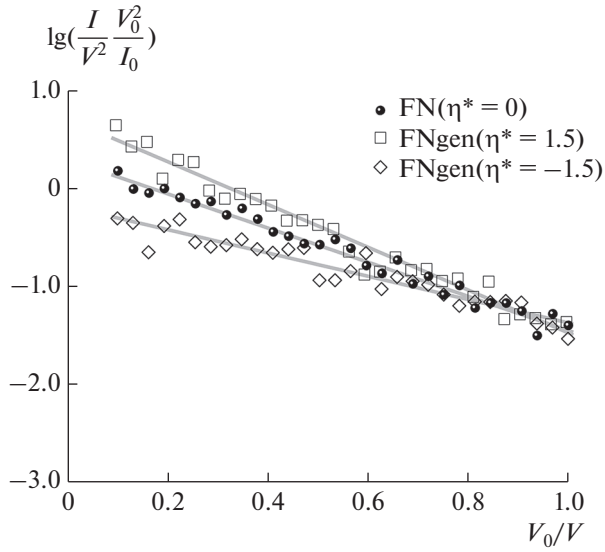

Рис. 5. Отклики для модели **FNgen** и простая линейная регрессия, $\delta = 20\%$.

В табл. 2 сведены результаты использования линеаризованных моделей (8) и (14) к отклику, полученному из (13). Статистика R^2_{adj} для модели (8) и здесь принимает значения, позволяющие говорить о линейности (рис. 5). Тем не менее, применение трехпараметрической функции регрессии **FNgen** снова привело к увеличению R^2_{adj}. И гипотеза о том, что $C^* \neq 0$, снова оправдана построенными доверительными интервалами. Здесь для случая $\eta^* = -0.5$ коэффициент A' оказался незначим, что влечет за собой $A = 1.0$. Эта ситуация не считается критической, поскольку для анализа ВАХ более важным является наклон кривой. На рис. 3 показано хорошее соответствие восстановленной функции $\hat{Y}(X)$ и первоначальной зависимости $Y(X)$.

Табл. 3 содержит данные по восстановлению зависимости, моделируемой с помощью (5), линеаризованными моделями (8), (12) и (14). Применение избыточных в данном случае трехпараметрических моделей **HCM** и **FNgen** привело к уменьшению скорректированного коэффициента детерминации. В дополнение, доверительные интервалы для параметра ϑ_3 включают в себя нулевые значения. Таким образом, удалось идентифицировать, что мы имеем дело с изначально двухпараметрической моделью сигнала.

Таблица 1. Применение моделей **FN** и **HCM** к сигналу **HCM**

$\mathbf{q}^* = (A^*, B^*, C^*)$	2.000	4.000	1.500	R^2_{adj}
$\boldsymbol{\theta}^*$	0.3010	−1.737	−0.6514	
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FN**	0.4303 $[0.3823, 0.4783]$	−2.405 $[-2.483, -2.327]$		0.9701
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}', \hat{C}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **HCM**	0.2067 $[0.1315, 0.2819]$	−1.337 $[-1.647, -1.027]$	−0.9705 $[-1.246, -0.6950]$	0.9787
$\mathbf{q}^* = (A^*, B^*, C^*)$	2.000	4.000	−1.500	R^2_{adj}
$\boldsymbol{\theta}^*$	0.3010	−1.737	0.6514	
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FN**	0.1278 $[0.08346, 0.1721]$	−0.9934 $[-1.066, -0.9210]$		0.8657
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}', \hat{C}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **HCM**	0.2862 $[0.2104, 0.3621]$	−1.750 $[-2.063, -1.437]$	0.6876 $[0.4099, 0.9653]$	0.8865

Таблица 2. Применение моделей **FN** и **FNgen** к сигналу **FNgen**

$\mathbf{q}^* = (A^*, B^*, \eta^*)$	2.000	4.000	0.5000	R^2_{adj}
$\boldsymbol{\theta}^*$	0.3010	−1.737	−0.5000	
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FN**	0.7214 $[0.6761, 0.7667]$	−2.187 $[-2.260, -2.114]$		0.9679
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}', \hat{\eta}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FNgen**	0.2502 $[0.03800, 0.4624]$	−1.659 $[-1.902, -1.416]$	−0.5483 $[-0.7902, -0.3064]$	0.9720
$\mathbf{q}^* = (A^*, B^*, \eta^*)$	2.000	4.000	−0.5000	R^2_{adj}
$\boldsymbol{\theta}^*$	0.3010	−1.737	0.5000	
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FN**	−0.1744 $[-0.2183, -0.1305]$	−1.119 $[-1.191, -1.047]$		0.9043
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}', \hat{\eta}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FNgen**	0.1208 $[-0.09630, 0.3379]$	−1.521 $[-1.770, -1.272]$	0.3435 $[0.09590, 0.5911]$	0.9074

Таблица 3. Применение моделей **FN**, **HCM** и **FNgen** к сигналу **FN**

$\mathbf{q}^* = (A^*, B^*)$	2.000	4.000		R^2_{adj}
$\boldsymbol{\theta}^*$	0.3010	−1.737		
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FN**	0.3038 $[0.2735, 0.3342]$	$-1.746[-1.796, -1.697]$		0.9772
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}', \hat{C}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **HCM**	0.2915 $[0.2341, 0.3489]$	−1.687 $[-1.924, -1.451]$	−0.05361 $[-0.2638, 0.1566]$	0.9764
$\hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{A}', \hat{B}', \hat{\eta}')$, $[\boldsymbol{\theta}^L, \boldsymbol{\theta}^R]$, **FNgen**	0.3674 $[0.2128, 0.5220]$	−1.818 $[-1.995, -1.640]$	0.07398 $[-0.1024, 0.2503]$	0.9765

В заключении отметим, что, в согласии с предыдущим исследованием [24], остатки $\hat{e}_i$ всех регрессионных моделей (11 выборок, на основе которых составлены табл. 1–3) были подвергнуты тесту Шипиро–Уилка на принадлежность нормальному закону распределения. С доверительной вероятностью 95% оснований отвергать такие гипотезы не нашлось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были рассмотрены три регрессионных модели для сигнала полевой электронной эмиссии: **FN**, **HCM** и **FNgen**, каждая из которых имеет свое теоретическое обоснование, предложенное различными авторами. При выбранной системе масштабирующих множителей трехпараметрические функции позволяют учесть отклонения ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма от прямой линии как в области высоких значений напряжения, так и в области низких. В ходе численного эксперимента было рассмотрено пять выборок, остатки $\hat{e}_i$ которых можно признать нормально распределенными случайными величинами на основе критерия Шапиро–Уилка. Это послужило основой для построения точечной и интервальной оценок параметров для функций регрессии. Установлено, что для каждого конкретного набора данных может понадобиться своя модель. В частности, высокие значения скорректированного коэффициента детерминации R^2_{adj}, который использовался для демонстрации меры зависимости отклика от фактора, не являются поводом для того, чтобы не рассматривать более сложный вариант регрессии. И статистика R^2_{adj}, и доверительные интервалы, несмотря на некоторые недочеты, позволили корректно идентифицировать значимость или ее отсутствие для третьего параметра в моделях **HCM** и **FNgen**.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 20-07-01086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 3. С. 5.
2. *Бугаев А.С., Виноградова Е.М., Егоров Н.В., Шешин Е.П.* Автоэлектронные катоды и пушки. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2017. 288 с.
3. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2011. 704 с.
4. *Егоров Н.В., Антонов А.Ю., Демченко Н.С.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 2. С. 175.
5. *Fursey G., Zakirov I., Bagraev N., Egorov N, Trofimov V., Bocharov V., Nashchekin A., Popov E.* // 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). Kyoto, 2018. P. 1.
6. *Chen J., Li J., Yang J., Yan X., Tay B.K., Xue Q.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 173104–1.
7. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. Книга 1. Изд. 2-е, перераб. и дополн. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.
8. *Проскуровский Д.И.* Эмиссионная электроника: Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, испр. и дополн. Томск: Томский государственный университет, 2010. 288 с.
9. *Fowler R.H., Nordheim L.W.* // Proceedingsof the Royal Society A. 1928. V. 119. № 781. P. 173.
10. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Изд. 4-е, перераб. и дополн. Киев: Наукова Думка, 1981. 340 с.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 4-е издание. М.: Наука, 1989. 776 с.
12. *Nordheim L.W.* // Proceedings of the Royal Society A. 1928. V. 121. № 788. P. 626.
13. *Forbes R.G.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 11. P. 113.
14. *Cui Y., Chen J., Di Y., Zhang X., Lei W.* // AIP Advances. 2017. V. 7. 125219. P. 1.
15. *Егоров Н.В., Антонов А.Ю., Вараюнь М.И.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 10. С. 72.
16. *Jensen K.L.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. 014905. P. 1.
17. *He J., Cutler P.H., Miskovsky N.M.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 13. P. 1644.
18. *Egorov N.V., Almazov A.A.* // Vacuum.1999. V. 52. P. 295.
19. *Yuasa K., Shimoi A., Ohba I., Oshima Ch.* // Surf. Sci. 2002. V. 520. № 1. P. 18.
20. *Varayun’ M.I., Klemeshev V.A.* // 10-th International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC 2014). St. Petersburg. 2014. P. 1.
21. *Johnson S., Zülicke U., Markwitz A.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 123712.
22. *Forbes R.G.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. V. 17. № 2. P. 526.
23. *Антонов А.Ю., Вараюнь М.И., Егоров Н.В.* // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 2. С. 103.
24. *Егоров Н.В., Антонов А.Ю., Вараюнь М.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 7. С. 1.
25. *Владимирова Л.В., Овсянников Д.А., Рубцова И.Д.* Методы Монте-Карло в прикладных задачах. СПб.: Изд-во ВВМ, 2015. 167 с.
26. *Matsumoto M., Nishimura T.* // ACM Transactions on Modeling and Computer Simulations: Special Issue on Uniform Random Number Generation. 1998. V. 8. № 1. P. 3.
27. *L’Ecuyer P., Simard R.* // ACM Transactions on Mathematical Software. 2007. V. 33, article 22.
28. *Буре В.М., Парилина Е.М., Седаков А.А.* Методы прикладной статистики в R и Excel. СПб.: Лань, 2016. 152 с.

Regression Models for the Field Electron Emission Signal

N. V. Egorov[1, *], M. I. Varayun'[1], V. M. Bure[1], A. Yu. Antonov[1]

[1]*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

**e-mail: robby7@mail.ru*

The regression approach with three models to describe the field electron emission signal is used. Each regression function has its own theoretical basis. Three-parameter models make it possible to take into account deviations of current-voltage characteristics in the Fowler–Nordheim coordinates from a straight line both in the region of high voltage values and in the region of low ones. The studied data samples were obtained as the result of the numerical experiment with the given signal parameters for a more visual comparison. A special noise model is considered, within which the use of traditional linearization by parameters seems fair. For regression residuals, attention is paid to checking for the distribution normality. Cross-estimation of the proposed models parameters is performed. Their statistical significance with the confidence level of 95% is checked. It is shown that for each set of experimental data it may be necessary to have its own model. As the measure of the response dependence on the factor in the work, the adjusted coefficient of determination is used.

Keywords: field electron emission, current–voltage characteristic, regression models, least-squares method, statistical significance.

УДК 539.1.043.54.07.543.4.543.9

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОФЛЮИДНЫХ БИОЧИПОВ

© 2020 г. А. Н. Генцелев[a, *], Ф. Н. Дульцев[b, c], А. В. Варанд[a, d], В. И. Кондратьев[a]

[a]Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

[b]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

[c]Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

[d]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: ang1209@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.
После доработки 16.03.2020 г.
Принята к публикации 19.03.2020 г.

Описан новый отличающийся от широко известной LIGA-технологии способ изготовления инструментов формовки, содержащих рельеф, а именно: вкладышей литьевой формы или пресс-формы. Рельеф создается посредством плазмохимического травления поверхности титановой подложки через предварительно сформированную на ней маску (резистивную или металлическую). С помощью полученных инструментов можно формовать (отливать или штамповать) из пластмасс различные изделия, например, микрофлюидные биочипы. Опробованы три варианта их формовки из различных полимеров и выработаны рекомендации по улучшению качества полимерных реплик. Описан новый метод отливки микрофлюидных биочипов из промышленно выпускаемого мономера метилметакрилата (ММА), полимеризуемого без использования катализаторов (или инициаторов) полимеризации. Данный метод позволяет существенно расширить спектральный диапазон использования микрофлюидных биочипов, функционирование трансдьюсеров которых базируется на люминесцентных методах детектирования, в частности самого чувствительного на настоящий момент метода лазер-индуцируемой флуоресценции. Расширение спектрального диапазона происходит из-за существенного уменьшения потока флуоресцентного излучения, идущего непосредственно от материала биочипа при его формировании новым методом, по сравнению с методами-аналогами.

Ключевые слова: биочип, LIGA-технология, плазмохимическое травление, радиационно-стимулированная полимеризация, метод лазер-индуцируемой флуоресценции.

DOI: 10.31857/S1028096020120122

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие происходит интенсивное развитие биосенсорики и микрофлюидики, что привело к разработке многочисленных приборов для экспресс-анализа. В микрофлюидных чипах осуществляется воспроизводимое управление течением жидкостного и газожидкостного потоков нано- и пиколитровых объемов жидкости в микроразмерных каналах, в следствие чего появилась возможность реализации методик анализа и создания приборов с отличными от макроаналогов техническими характеристиками. Приборы на основе микрофлюидных чипов обладают рядом преимуществ, а именно: малым расходом реагентов и пробы; высокой чувствительностью определения компонентов пробы; компактными размерами, низким энергопотреблением [1–3]. Дополнительные преимущества микрофлюидных технологий заключаются и в том, что реакции проходят в закрытых системах, где исключена контаминация (загрязнение пробы под воздействием окружающей среды), чипы имеют тенденцию к дальнейшему уменьшению размеров каналов и увеличению производительности (что выражается в уменьшении себестоимости анализа и времени его проведения), а также потенциально обеспечивают проведение на составе одной биологической пробы нескольких идентичных анализов одновременно, что позволяет, уменьшать суммарную ошибку эксперимента [4].

Наиболее простая и распространенная конструкция микрофлюидного биочипа (далее биочипа или чипа) представляет собой две герметично соединенные пластины: на базовой формируются микроканалы, реакторы, клапаны, электроды и иные функциональные элементы, а другая пластина является защитной и обычно представляет собой оптически прозрачную стеклянную пластинку [5, 6].

Существует множество способов и технологий формирования микрорельефа (т.е. создания элементов микронных размеров) в подложках из различных материалов, но выбор технологического маршрута в значительной степени определяется применяемым материалом базовой пластины и характеристиками формируемых структур, а также теми операциями, которые планируется осуществлять на таком чипе [1–13]. Следует иметь в виду, что все технологии, связанные с активным воздействием на поверхность материала, например, такие как лазерная микрообработка, кислотное травление, плазмохимическое травление и т.п., приводят к изменению свойств поверхности [13], т.е. к закреплению на обработанной поверхности химических радикалов, что приводит к изменению ее исходных свойств, в следствие взаимодействия радикалов с анализируемым жидкостным или газожидкостным потоком. Тем не менее в ряде случаев экспериментаторы, учитывая эти факторы, применяют такие технологии для изготовления чипов определенного назначения.

Известен способ формирования микрорельефа на поверхности пластин из промышленно выпускаемого листового органического стекла, состоящего из полиметилметакрилата (ПММА), посредством трафаретной рентгеновской литографии, т.е. путем облучения рабочей поверхности пластины рентгеновским излучением через рентгеношаблон, содержащий топологический рисунок в виде сети микроканалов, и последующего “проявления” рисунка, путем растворения облученных участков пластины на некоторую глубину [14, 15]. Основными недостатками этого способа являются: 1) необходимость проведения экспонирования синхротронным излучением каждого изготавливаемого чипа, что является сравнительно дорогой операцией и не позволяет на основе данного способа организовать массовое производство; 2) значительная (на уровне несколько микрометров) шероховатость дна каналов, приводящая к существенному ухудшению условий для ламинарного протекания жидкости по ним; 3) изменение свойств поверхности каналов по сравнению с исходным материалом под воздействием химического проявителя; 4) существенный уровень наличия в промышленно выпускаемом оргстекле различных химических добавок, применяемых, как для его полимеризации, так и для придания ему определенных свойств. Последние два из перечисленных факторов приводит к неконтролируемой иммобилизации (фиксации) биологических объектов и к дополнительному фоновому “свечению” материала биочипа в потоках зондирующего излучения при использовании флуоресцентных методов детектирования, что затрудняет анализ слабых полезных сигналов, идущих от исследуемых проб.

Биочипы, выполненные из стекла или кварцевого стекла [4], гораздо лучше вышеописанных из органического стекла, поскольку поверхность сформированных в стекле каналов очень гладкая (шероховатость не превышает 8 нм), а кроме того стекло отличаются высокой химической стойкостью, превосходной оптической прозрачностью и хорошими термическими свойствами. Это позволяет использовать разнообразные растворители и химические реактивы. Использование кварцевого стекла обусловлено прежде всего его однородностью и прозрачностью в УФ-диапазоне, что требуется при применении флуоресцентных методов диагностики биологических проб.

Однако, поскольку для формирования сети каналов используются процессы фотолитографии и жидкостного травления плавиковой кислотой (HF), то это приводит к относительной дороговизне таких чипов [4] и к закреплению на травленной поверхности химических радикалов, изменяющих ее исходные свойства, что необходимо учитывать при проведении анализов с использованием данных биочипов. Решением вышеуказанных проблем может быть изменение технологии изготовления базовых пластин биочипов, а именно: их механическая формовка или отливка из пластических масс.

Известен высокоскоростной способ формирования рельефа в нанесенном на полимерную пленку резисте, посредством проката такой пленки между двумя роликами, один из которых имеет рельефную поверхность, обращенную к резистивному слою (Roll-to-Roll технология) [16]. Полимеризация резиста производится непосредственно в установке под воздействием тепла (тепловой пушки) или УФ-излучения. Хотя при формировании рельефа данным способом отсутствует какое-либо активное химическое воздействие на поверхность, тем не менее его нельзя широко использовать для изготовления биочипов, ориентированных на флуоресцентные методы детектирования, поскольку материалом базовых пластин в этом случае является резист, взаимодействующий с излучением накачки (т.е. поглощающий и переизлучающий его), что неизбежно создает фоновое излучение, затрудняющее анализ слабых полезных сигналов от биологических проб.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из вышеизложенного следует, что базовые пластины биочипов предпочтительнее изготавливать посредством формовки из химически чистых пластмасс прозрачных в оптическом и УФ-диапазонах. Это осуществимо посредством широко известной под аббревиатурой LIGA-технология последовательности операций: 1) формирование толстой резистивной маски методом глу-

бокой рентгенолитографии; 2) создание методом гальванопластики вкладыша пресс-формы или литьевой формы (далее штамп), содержащего топологию рельефа; 3) формовка изделий из пластмассы при помощи штампа [17, 18].

LIGA-технология хорошо подходит для массового производства биочипов, однако, у нее есть ряд проблем технологического характера, связанные с формированием рельефа штампа посредством гальванопластики. Если штамп изготавливается путем "приращивания" рельефа к подложке, через сформированную на ней резистивную маску, то возникают проблемы, связанные с различной скоростью гальванического осаждения металла в зависимости от аспектного отношения (от отношения высоты элемента к минимальному топологическому размеру в латеральной плоскости) формируемых элементов топологии, а также с адгезией осаждаемого металла к подложке и с обеспечением гладкости (низкой шероховатости) рабочей поверхности штампа. Если штамп полностью изготавливается методом гальванопластики путем осаждения металла на подложку с резистивной маской с последующим отделением штампа от подложки, то "узкими местами" данного подхода являются: различие скоростей гальванического осаждения металла в зависимости от аспектного отношения и формирование границы перехода выступов рельефа штампа в его цельнометаллическую часть. Последняя из проблем может быть решена путем остановки процесса в момент приближения формируемых элементов штампа к указанной границе, промывки изготавливаемого изделия, его сушке и покрытия верхней поверхности резистивной маски металлом (путем напыления или химического осаждения) и продолжения дальнейшего формирования штампа гальванопластикой. В обоих случаях для выравнивания скоростей гальванического осаждения при формировании рельефных выступов с различным аспектным отношением требуется проведение изыскательских работ, связанных с использованием каталитических добавок, меняющих скорость осаждения, и с поиском оптимальных режимов осаждения, сочетающих подачу прямого и реверсивного токов.

Целью данной работы был поиск технологических решений, обеспечивающих изготовления базовых пластин биочипов путем их формовки из прозрачных в видимом и частично в УФ диапазонах полимеров, что позволит использовать флуоресцентные методы детектирования в том числе и самый высокочувствительный на данный момент времени метод, а именно: лазер-индуцируемой флуоресценции [2]. Кроме того, формовка базовых пластин биочипов позволяет существенно снизить их себестоимость при промышленном производстве и исключает изменение свойств поверхности каналов, как это имеет место в случае их формирования посредством различного вида литографий.

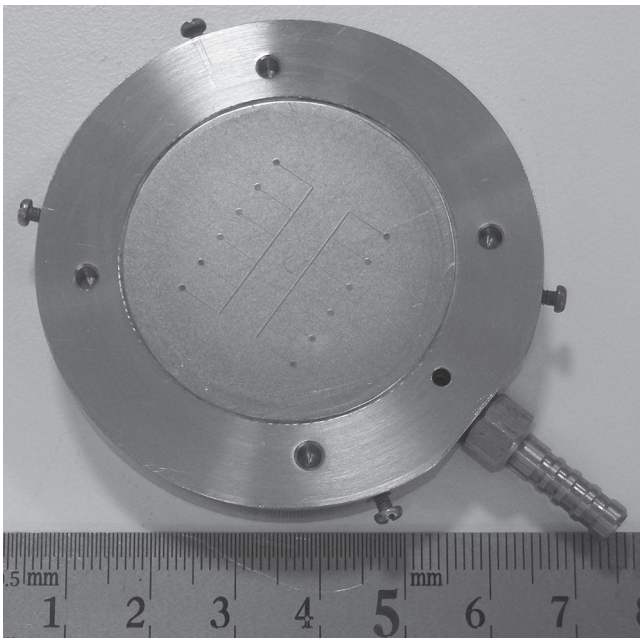

Рис. 1. Фото полученного титанового штампа, зафиксированного в детали литьевой формы.

КОНСТРУКЦИЯ ШТАМПА И ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

В обеспечение указанной цели, нами был разработан более простой по сравнению с ранее применяемой LIGA-технологией способ изготовления инструмента для формовки – штампа.

Для изготовления тестового образца штампа (рис. 1) использовалась титановая подложка диаметром ~40 мм и толщиной ~4 мм, ее рабочая поверхность была отполирована. Основные этапы изготовления штампа описаны в работе [19], и они следующие: формирование на рабочей поверхности титановой заготовки, при помощи установки контактной фотолитографии, защитной резистивной маски (рис. 2); создание рельефа (рис. 3) посредством плазмохимического травления через маску; удаление остатков резистивной маски.

Плазмохимическое травление проводилось на установке Plasmalab 80 ионами трихлорида бора (BCl_3) и аргона (Ar) путем многократного (около 70 раз) повторения двух стадий: травление 2.5 мин и охлаждение 3 мин. Рабочая температура столика ~ $T = 5°C$. Скорость травления резиста примерно в 1.5 раза больше скорости травления титана (т.е. исходная толщина резистивной маски должна более чем в 1.6 раза превышать требуемую высоту рельефа на подложке). Следует отметить, что

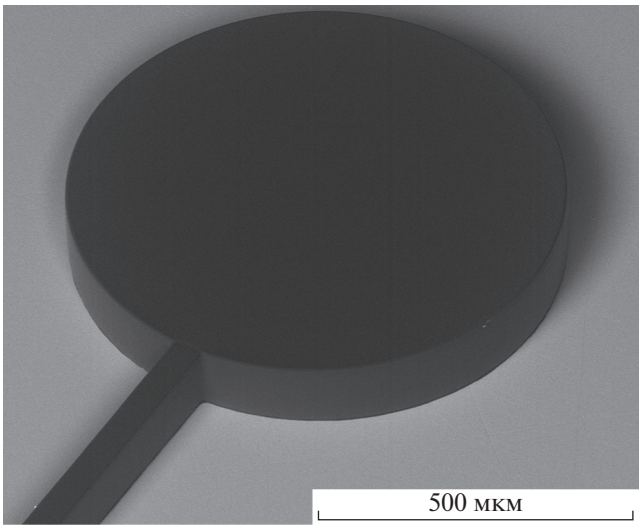

Рис. 2. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагмента сформированной резистивной маски из SU-8, толщиной $h \approx 110$ мкм.

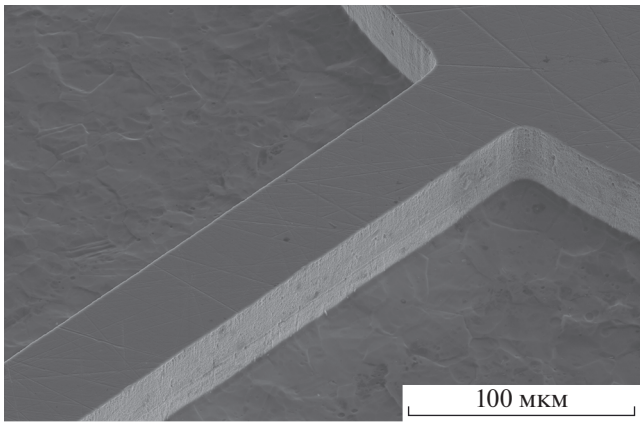

Рис. 3. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагмента рельефа (высотой ~40 мкм) на титановой подложке. Видна вертикальность боковых стенок рельефа и их гладкость.

в качестве защитной маски для плазмохимического травления может использоваться маска из металла, например, алюминия (Al), скорость травления которого в вышеуказанной плазме существенно (примерно в 250 раз) меньше, чем основного металла – титана. Данный способ позволяет формировать рельеф и на подложках, выполненных из других металлов, например, тантала, вольфрама и др., для которых можно организовать селективное плазмохимического травление.

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БАЗОВЫХ ПЛАСТИН БИОЧИПОВ

С помощью полученного штампа было сделано ряд экспериментов по отработке изготовления тестовых образцов базовых пластин биочипов из четырех видов оптически прозрачных полимеров различными способами:

1. Штамповкой на специальном устройстве с прогревом до $T \approx 180$°C под давлением до 60 атм из промышленно выпускаемого листового оргстекла и поликарбоната (рис. 4, 5).

2. Отливкой из промышленно выпускаемого двухкомпонентного полимера SYLGARD 184 при температурах от комнатной до 150°C (рис. 6).

3. Отливкой из прошедшего специальную обработку промышленно выпускаемого метилметакрилата (MMA), полимеризующегося при температуре $T \approx 85$°C (рис. 7).

Во втором и третьем вариантах титановый штамп использовался как вкладыш литьевой формы. На изготовленные образцы базовых пластин напылялся тонкий (~10 нм) слой золота для исследования качества полученного рельефа на сканирующем электронном микроскопе.

Отработка технологий изготовления штампа и формовки полимеров производилась с заданной топологией каналов чипа, имеющих размеры ~50 мкм (шириной и глубиной), однако, как показано в работе [19], размеры, могут быть уменьшены до нескольких микрон.

На рис. 3 видно, что большей шероховатостью характеризуется часть поверхности титанового штампа, подвергшаяся плазмохимическому травлению. Именно она формирует верхнюю поверх-

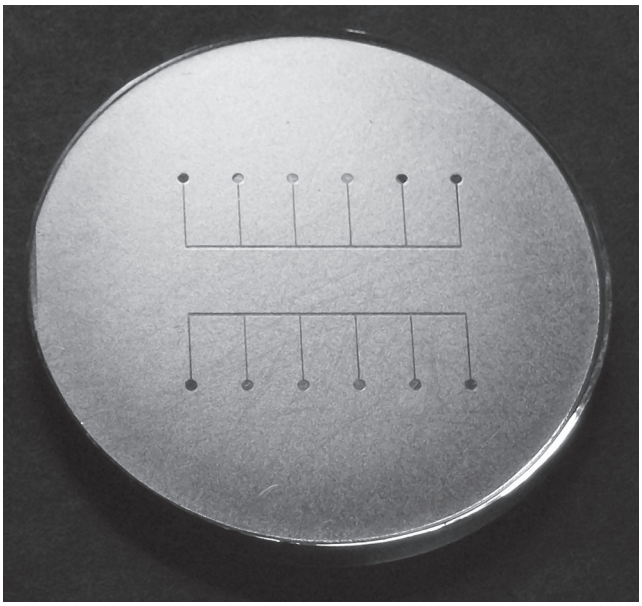

Рис. 4. Фото полученного при помощи специального устройства образца базовой пластины микрофлюидного биочипа из листового оргстекла.

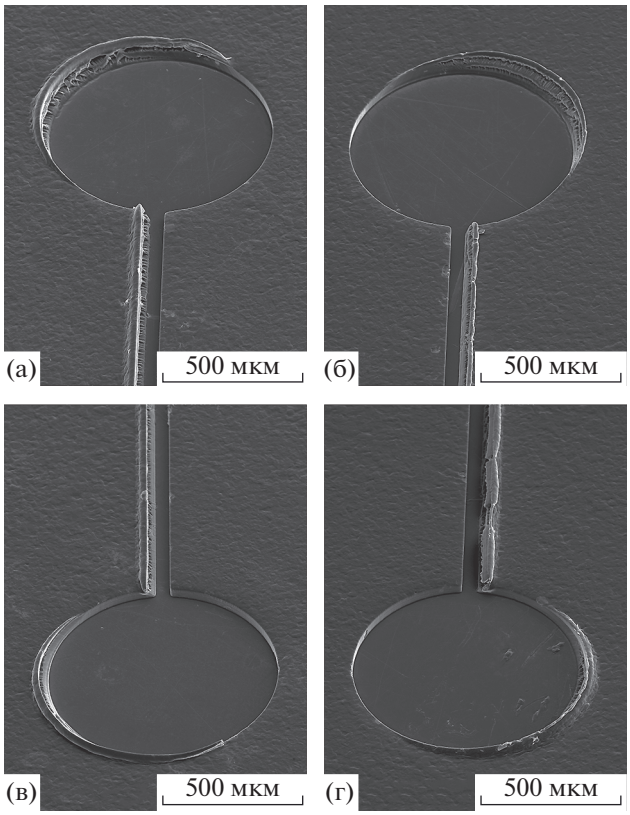

Рис. 5. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) фрагментов рельефа полученной в результате штамповки из листового оргстекла базовой пластинки биочипа: верхний левый угол – а, верхний правый угол – б, нижний левый угол – в, нижний правый угол – г.

ность базовой пластины биочипа, к которой приклеивается покровное стекло (защитная пластина). Увеличение шероховатости в данном случае приводит к увеличению адгезии и способствует лучшему сцеплению пластин (базовой и защитной), а, следовательно, надежнее обеспечивает герметизацию внутреннего объема биочипа.

Анализируя качество сформированного штамповкой рельефа в первом случае (фото, рис. 5) видно, что внешние края формируемого рельефа заломлены. Это объясняется тем, что температурный коэффициент линейного расширения штампуемых полимеров примерно на порядок больше чем у титана – материала штампа. В результате полимер при температуре его стеклования принимает форму, задаваемую штампом, а затем охлаждаясь сжимается (относительное сжатие полимера на длине 30 мм составляет ~70 мкм на сторону) и из-за этого края сформированного в полимере рельефа ломаются о края рельефа штампа.

Есть два основных подхода для решения данной проблемы, а именно: 1) использовать резиноподобные пластмассы, способные без разрушения упруго деформироваться на десятки микрометров; 2) производить разделение полимерной отливки от штампа (от вкладыша литьевой формы) непосредственно при температуре полимеризации.

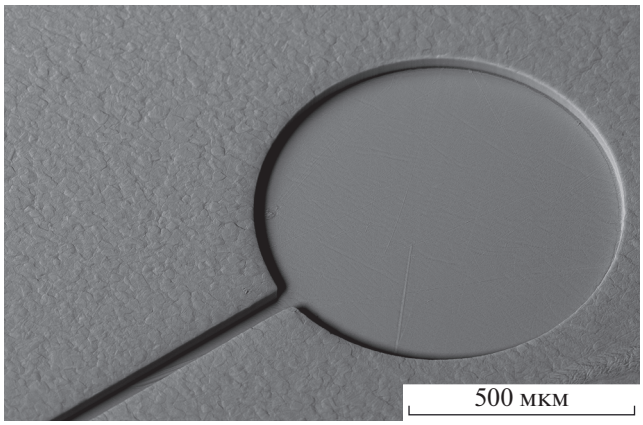

Рис. 6. СЭМ-фото (угол наблюдения 45°) сформированного рельефа на поверхности тестового образца базовой пластины биочипа, выполненной из полимера SYLGARD 184.

Эти подходы были успешно опробованы. Качество рельефа, сформированного на рабочей поверхности полимерных базовых пластин биочипов, иллюстрируется на рис. 6, 7.

Широко известный резиноподобный двухкомпонентный полимер SYLGARD 184 может полимеризоваться при различных температурах (от 25 до 150°C): время полимеризации ~48 ч при комнатной температуре и ~10 мин при 150°C. Качество формируемого рельефа хорошее (рис. 6). К основным недостаткам данного полимера можно отнести его люминесцентное свечение в потоках УФ-излучения, аналогично, как и в случаях с промышленно выпускаемыми листовым оргстеклом и листовым поликарбонатом.

Известно, что промышленное производство оргстекла различных марок основано на полимеризации мономера ММА путем его перемешивания с различными химическими веществами, включающими как инициаторы полимеризации (например, перекись бензоила), так и другие добавки, существенно улучшающие определенные итоговые свойства производимого продукта, но при этом также значительно влияющие на его оптические характеристики и приводящие к флуоресцентному свечению при УФ-облучении.

Нами разработана новая технология полимеризации оргстекла из жидкого промышленно выпускаемого мономера ММА без внесения в него каких-либо добавок, которая более подробно описана ниже. Полученное таким образом оргстекло существенно отличалось по своим оптическим характеристикам от непластифицированно-

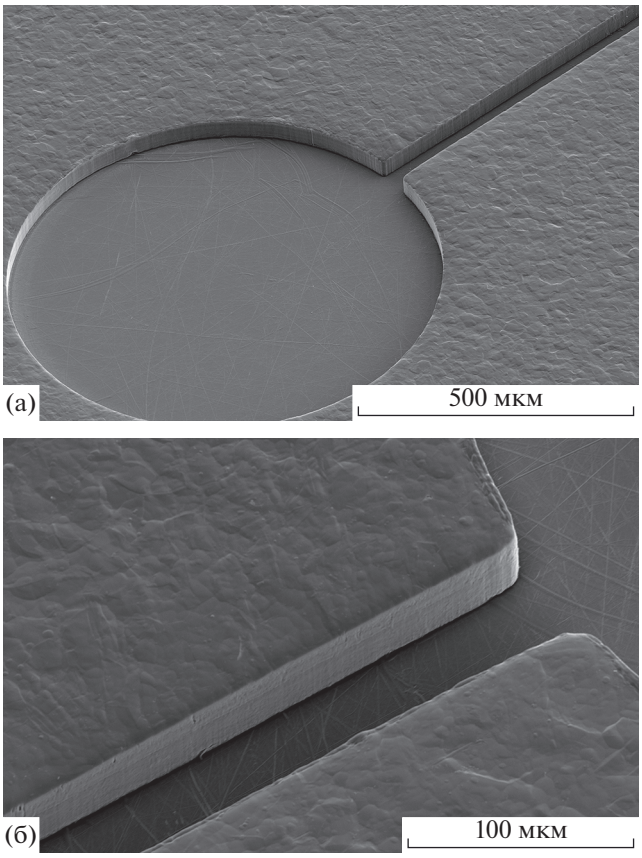

Рис. 7. СЭМ-фото фрагмента рельефа отливки из радиационно-индуцированного ММА с последующей его полимеризацией (угол наблюдения 45°) – а, более крупно (угол наблюдения 30°) – б.

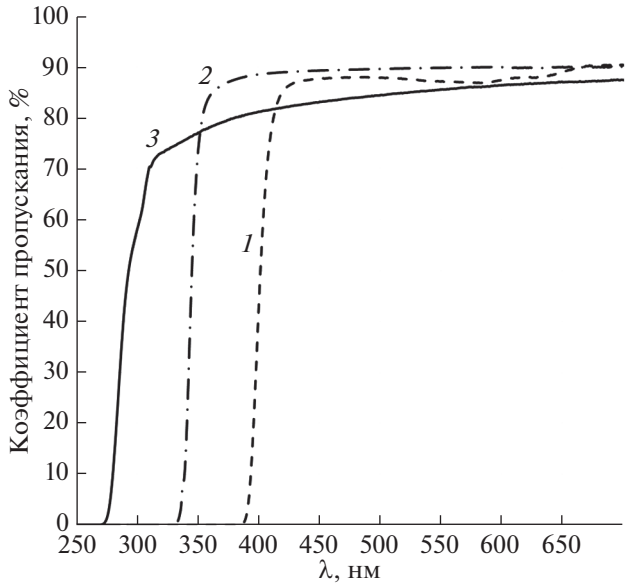

Рис. 8. Спектральная зависимость коэффициента пропускания образцов толщиной 3 мм из следующих материалов: *1* – поликарбонат, *2* – оргстекло марки СО-120, *3* – полученное нами оргстекло.

го оргстекла марки СО-120, что иллюстрируется графиком на рис. 8. Более низкие по сравнению с листовым оргстеклом значения коэффициента пропускания полученного образца в видимой области может быть связано с его ручной полировкой. Явно видно, что полученный образец характеризуется заметно большей областью прозрачности в УФ-диапазоне, что является преимуществом новой технологии полимеризации, исключающей каких-либо добавки, вводимые в состав полимера и приводящих к созданию молекул, генерирующих флуоресцентное излучение. Это расширяет спектральный диапазон использования биочипов, изготавливаемых по данной технологии, в сочетании с методом лазер-индуцируемой флуоресценции для детектирования анализируемых проб. Известно, что определенными химическими добавками можно существенно расширить диапазон прозрачности оргстекла [20], поэтому вполне логично, для конкретных видов биочипов, использующих флуоресцентные методы детектирования, подбирать пластики с определенными оптическими свойствами.

Для отработки третьего варианта отливки тестовых образцов базовых пластин с разделением полимерной отливки от штампа без их охлаждения (т.е. при температуре полимеризации) была изготовлена специальная литьевая форма (ее дном являлась деталь с зафиксированным штампом (рис. 1), в которую заливался промышленно выпускаемый мономер ММА, предварительно облученный электронами, ускоренными до энергии $E \approx 25$ МэВ, стимулирующая доза составляла примерно $D \approx 50$ кГр ≈ 50 кДж/кг. Литьевая форма прикрывалась крышкой с резиновым уплотнителем, устанавливалась в фиксатор струбцинного типа и герметизировалась, путем прижатия винтом. Затем вся эта сборка устанавливалась в тепловой шкаф и выдерживалась ~15 ч при температуре $T \approx 85$°C, что приводило к полимеризации ММА. Конструкция литьевой формы позволяла разделять ее непосредственно в работающем тепловом шкафу (т.е. при $T \approx 85$°C) путем подачи сжатого газа через штуцер (рис. 1) на две детали, позиционируемые между собой четырьмя штифтами: металлический цилиндр с образцом и дно с фиксированным штампом. Качество рельефа отливки хорошо видно на рис. 7 и характеризуется чистым дном канала и вертикальностью боковых стенок, шероховатость которых ~1 мкм.

Вопросы структурного строения, получаемого таким способом оргстекла и выявление его отличий от видов оргстекла, получаемых посредством добавления в исходный форполимер различных инициаторов полимеризации, являются предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан способ изготовления из титана цельнометаллического штампа (вкладыша литьевой формы или пресс-формы) с микронными размерами элементов рельефа. Последовательность операций этого способа существенно отличается от широко известной LIGA-технологии. В предлагаемом способе применяется следующая последовательность операций для формирования рельефа: формирование методом контактной фотолитографии на рабочей поверхности заготовки штампа защитной (резистивной или металлической) маски и создание рельефа штампа путем плазмохимического травления через резистивную маску. Такой подход исключает многие технические проблемы, присущие LIGA-технологии.

С помощью изготовленного штампа можно формовать различные изделия из разного вида пластмасс в частности микрофлюидные биочипы. Описаны и опробованы три способа формовки базовых пластин биочипов с использованием данного штампа. Показано, что при высокотемпературной формовке пластмассовых изделий, в частности микрофлюидных биочипов, и их последующем охлаждении вместе с металлическим штампом неизбежно возникают напряжения на внешних границах рельефа полимерной реплики и в случае с жесткими полимерами (такими как оргстекло и поликарбонат) эти напряжения приводят к необратимым изменениям полимерного рельефа (к сколам). Продемонстрировано, что в случае формовки из резиноподобных полимеров и в случае отделения полимерной отливки от штампа без их охлаждения (т.е. при температуре полимеризации), можно получать качественные недеформированные полимерные реплики.

Показано, что новый метод отливки микрофлюидных биочипов в металлических формах, путем полимеризации оргстекла из предварительно облученного электронами форполимера ММА имеет преимущество, выражающееся в существенном расширении спектрального диапазона прозрачности получаемого оргстекла, по сравнению с известными промышленными способами отливки, где для обеспечения процесса полимеризации (как например, непластифицированного оргстекла марки СО-120) вводятся соответствующие каталитические добавки (агенты). Это преимущество, в свою очередь, позволяет сочетать в более широком спектральном диапазоне изготавливаемые по данной технологии биочипы с методом лазер-индуцируемой флуоресценции детектирования анализируемых проб.

БЛАГОДАРНОСТИ

При выполнении работы использовалась инфраструктура Центра коллективного пользования “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения” (СЦСТИ) на базе накопительного комплекса ВЭПП-3/ВЭПП-4М ИЯФ СО РАН, поддержанного Министерством образования и науки РФ (проект RF-MEFI62117X0012). Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0237-2019-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Евстрапов А.А.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. LV. № 2. С. 99.
2. *Евстрапов А.А., Буляница А.Л.* Нанотехнологии в биологии и медицине // Микрофлюидика: Курс лекций Красноярск. БИК СФУ. Красноярск: СФУ, 2015. 133 с.
3. Nanofluidics. Nanoscience and Nanotechnology / Eds. Edel J.B., de Mello A.J. Cambridge: Thomas Graham House, 2009. 198 p.
4. *Родченкова В., Шахнович И.* // Аналитика. 2007. Т. 34. № 3. С. 60.
5. *Зимина Т.М.* // Нано и микросистемная техника. 2007. № 8. С. 27.
6. *Зимина Т.М.* // Биотехносфера. 2009. № 1. С. 11.
7. *Lee L. James* // BioMEMS and Biomedical Nanotechnology. Boston, MA, Springer, 2006. V. I: Biological and Biomedical Nanotechnology. P. 51. https://doi.org/10.1007/978-0-387-25842-3_3
8. *Squires T., Quake S.* // Revs. Mod. Phys. 2005. № 77. P. 977.
9. *Madou M.J.* Fundamentals of Microfabrication. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2002. 723 p.
10. Lab-on-a-Chip Technology. V. 1: Fabrication and Microfluidics. / Eds. Herold K.E., Rasooly A. Norwich: Caister Aca Demic Press, 2009. 410 p.
11. *Santos H.J.D.L.* Principles and Applications of NanoMEMS Physics. Dordrecht: Springer, 2005. 254 p.
12. *Fiorini G.S., Chiu D.T.* // Biotechniques. 2005. V. 38. № 3. P. 429.
13. *Кухтевич И.В., Букатин А.С., Мухин И.С., Евстрапов А.А.* // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий. Механики и оптики. 2012. № 1(77). P. 111.
14. *Гольденберг Б.Г., Горячковская Т.Н., Елисеев В.С и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 8. С. 61.
15. *Пельтек С.Е., Горячковская Т.Н., Попик В.М. и др.* // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 9/10. С. 136.
16. *Se Hyun Ahn, L. Jay Guo* // Advanced Materials. 2008. Т. 20. P. 2044.
17. *Tolfree D.V.L.* // Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. P. 313.
18. *Ehrfeld W., Lehr H.* // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 3. P. 349.
19. *Генцелев А.Н., Дульцев Ф.Н., Кондратьев В.И. и др.* // Автометрия. 2018. № 2. С. 20.
20. *Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В.* Оптические материалы. Ч. 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб.: СПб НИУ ИТМО, 2013. 248 с.

Method of Fabrication Biochips

A. N. Gentselev[1, *], F. N. Dultsev[2, 3], A. V. Varand[1, 4], V. I. Kondratyev[1]

[1]*Budker Institute of nuclear physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

[2]*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

[3]*Rzhanov Institute of semiconductor physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

[4]*Institute of solid state chemistry and Mechanochemistry SB RAS Novosibirsk, 630128 Russia*

**e-mail: ang1209@mail.ru*

A new manufacturing method of a stamp or a mold is described. They can be used to mold biochips of various plastics. A typical sequence of operations in LIGA technology is as follows: the formation of a thick resistive mask by deep X-ray lithography, the creation of a stamp (or mold) by galvanoplasty and the manufacture of plastic products using a stamp (or mold). This report describes a different sequence of operations: the formation of a thick resistive mask by deep photolithography on the working surface of blank of stamp (or mold), creating a relief of stamp by plasma chemical etching through a resistive mask, stamping (or molding) of plastic products, using the resulting stamp (or mold). A new method of polymerization of plexiglass from the electron-irradiated MMA prepolymer is also described. It has advantages over polymerization methods using benzoyl peroxide as the initiator of polymerization, because it expands the spectral range of transparency of the resulting plexiglass. This makes it possible to combine biochips produced by this technology with laser-induced fluorescence to detect analyzed samples in a wider spectral range.

Keywords: biochip, LIGA-technology, plasma-chemical etching, radiation-stimulated polymerization, laser-induced fluorescence method.