

# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 12, 2022

Исследование липоксигеназы человека методом молекулярной и квантовой механики <i>А. А. Юрченко, П. Д. Короткова, В. И. Тимофеев, А. Б. Шумм, Ю. А. Владимиров</i>	3
Исследование силикатных золь-гель стекол, допированных наночастицами $\text{Cu}_2\text{Se}$ и $\text{Eu}$ , методами малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии <i>А. В. Руткаускас, Ю. Е. Горшкова, В. С. Гурин, С. Е. Кичанов, Д. П. Козленко, А. А. Алексеенко</i>	8
Метод фазово-амплитудных функций в рефлектометрии поляризованных нейтронов <i>Ю. А. Саламатов, Е. А. Кравцов, В. В. Садилов, А. В. Нагорный, В. В. Проглядо, М. А. Миляев</i>	15
Структура и магнетизм наносистем на основе сверхрешеток $\text{Gd}/\text{MgO}/\text{Fe}$ <i>Е. М. Якунина, Е. А. Кравцов, Д. И. Девятериков, В. В. Проглядо</i>	21
Особенности магнитооптического отклика наноструктур, сформированных в различных режимах ионной обработки поверхности <i>А. В. Проказников, В. А. Папорков, В. А. Чириков</i>	27
Моделирование эффективности и разрешения регистрации нейтронов сцинтилляционным счетчиком на базе $\text{ZnS}(\text{Ag}):^6\text{LiF}$ <i>Д. А. Бучный, В. С. Литвин, Д. Н. Трунов, В. Н. Марин, С. Н. Аксенов, Р. А. Садыков</i>	38
Структурные особенности твердого раствора $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ с различными нановключениями <i>С. З. Зайнабидинов, Ш. Б. Утамурадова, А. Й. Бобоев</i>	48
Особенности генерации вихревого движения волнами на поверхности мелкой и глубокой воды <i>С. В. Филатов, А. В. Поплевин, А. М. Лихтер, О. Г. Королев, В. И. Сербин, А. В. Рыбаков, Д. Д. Тумачев, А. А. Левченко</i>	53
Влияние температуры селенизации на микроструктуру и химическое состояние пленок $\text{CuGaSe}_2$ <i>Т. М. Гаджиев, М. А. Алиев, А. М. Исмаилов, А. М. Алиев, Г. А. Алиев, З. Х. Калажкоков, М. Р. Тленкопачев, Х. Х. Калажкоков, А. Ш. Асваров, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский</i>	65
Модифицирование микроструктуры ПТФЭ в сверхкритической среде <i>С. А. Хатипов, Н. В. Садовская, А. С. Авиллов, Р. С. Хатипов, В. М. Бузник</i>	70
Сравнение методов удаления шума на изображении, полученном в зеркальном микроскопе на длине волны 13.84 нм <i>Д. Г. Реунов, И. В. Малышев, Н. И. Чхало</i>	80
Роль кислорода в процессах фазообразования с участием оксидов гомологического ряда $\text{Ba}_{m+n}\text{V}_m\text{O}_y$ ( $m = 1-10$ ; $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ) <i>Н. В. Барковский</i>	86
Закономерности формирования нанофаз и нанопленок $\text{SiO}_2$ на поверхности $\text{Si}$ при имплантации ионов $\text{O}_2^+$ <i>Г. Х. Аллаярова</i>	94
Трехмерное теоретическое исследование резонансного электронного обмена между ионом $\text{H}^-$ и поверхностью $\text{Al}(001)$ , покрытой адсорбатом $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ <i>Ю. А. Мелкозерова, И. К. Гайнуллин</i>	98
Пространственное распределение вылетающего из стационарного плазменного двигателя распыляемого материала стенок разрядной камеры <i>М. В. Абгарян, В. П. Ким, А. А. Семенов</i>	106

# Contents

No. 12, 2022

Study of Human Lipoxygenase by the Method of Molecular and Quantum Mechanics <i>A. A. Yurchenko, P. D. Korotkova, V. I. Timofeev, A. B. Shumm, Y. A. Vladimirov</i>	3
Study of Silicate Sol-Gel Glasses Doped with Cu <sub>2</sub> Se and Eu Nanoparticles Small-Angle Neutron Scattering and Atomic Force Microscopy <i>A. V. Rutkauskas, Yu. E. Gorshkova, V. S. Gurin, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, A. A. Alexeenko</i>	8
Phase-Amplitude Function Method in Polarized Neutron Reflectometry <i>Yu. A. Salamatov, E. A. Kravtsov, V. V. Sadilov, A. V. Nagorny, V. V. Proglyado, M. A. Milyaev</i>	15
Structure and Magnetism of Nanosystems Based on Gd/MgO/Fe Superlattices <i>E. M. Yakunina, E. A. Kravtsov, D. I. Devyaterikov, V. V. Proglyado</i>	21
Features of the Magneto-Optical Response of Nanostructures Formed under Various Regimes of Ion Surface Treatment <i>A. V. Prokaznikov, V. A. Paporkov, V. A. Chirikov</i>	27
Neutron Detection Efficiency and Resolution Simulation of a Scintillation Counter Based on ZnS(Ag): <sup>6</sup> Li <i>D. A. Buchnyy, V. S. Litvin, D. N. Trunov, V. N. Marin, S. N. Axenov, R. A. Sadykov</i>	38
Structural Features of a Solid Solution (ZnSe) <sub>1-x-y</sub> (Ge <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> (GaAs <sub>1-δ</sub> Bi <sub>δ</sub> ) <sub>y</sub> with Various Nano-Inclusions <i>S. Z. Zainabidinov, Sh. B. Utamuradova, A. Y. Boboev</i>	48
Features of Generation of Vortex Motion by Waves on the Surface of Shallow and Deep Water <i>S. V. Filatov, A. V. Poplevin, A. M. Likhter, O. G. Korolev, V. I. Serbin, A. V. Rybakov, D. D. Tumachev, A. A. Levchenko</i>	53
Effect of Selenization Temperature on the Microstructure and Chemical State of CuGaSe <sub>2</sub> Films <i>T. M. Gadzhiev, M. A. Aliev, A. M. Ismailov, A. M. Aliev, G. A. Aliev, Z. Kh. Kalazhokov, M. R. Tlenkopachev, Kh. Kh. Kalazhokov, A. Sh. Asvarov, A. E. Muslimov, V. M. Kanevsky</i>	65
Modification of the Microstructure of PTFE in a Supercritical Fluid <i>S. A. Khatipov, N. V. Sadovskaya, A. S. Avilov, R. S. Khatipov, V. M. Buznic</i>	70
Comparison of Methods for Removing Noise in the Image Obtained in a Mirror Microscope at a Wave Length of 13.84 nm <i>D. G. Reunov, I. V. Malyshev, N. I. Chkhalo</i>	80
The Role of Oxygen in Phase Formation Involving Oxides of the Ba <sub>m+n</sub> Bi <sub>m</sub> O <sub>y</sub> ( <i>m</i> = 1–10; <i>n</i> = 0–5, 7–9, 11, 13, 17) Homologous Series <i>N. V. Barkovskii</i>	86
Regularities of the Formation of SiO <sub>2</sub> Nanophases and Nanofilms on a Si Surface during O <sub>2</sub> <sup>+</sup> Ion Implantation <i>G. Kh. Allayarova</i>	94
3D Theoretical Study of Resonant Charge Exchange between H <sup>-</sup> Ion and Al(001) Surface Covered with Li <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup> Adsorbate <i>J. A. Melkozerova, I. K. Gainullin</i>	98
Spatial Distribution of the Sputtered Discharge Chamber Walls Material Exhausting the Stationary Plasma Thruster <i>M. V. Abgaryan, V. P. Kim, A. A. Semenov</i>	106

УДК 538.911

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИПОКСИГЕНАЗЫ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

© 2022 г. А. А. Юрченко<sup>a, \*</sup>, П. Д. Короткова<sup>b, \*\*</sup>, В. И. Тимофеев<sup>c, d</sup>,  
А. Б. Шумм<sup>b, e</sup>, Ю. А. Владимиров<sup>a, b, c</sup>

<sup>a</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет  
им. Н.И. Пирогова Министерства здравоохранения РФ, Москва, 117997 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, 119333 Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия

<sup>e</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: yurchekoanastasiaaa@yandex.ru

\*\*e-mail: korotkovapol@gmail.com

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Липоксигеназы являются классом ферментов, которые катализируют реакцию диоксигенации полиненасыщенных жирных кислот. Запуская перикисное окисление липидов, липоксигеназы могут принимать участие в процессе ферроптоза, который ассоциирован с рядом патологических состояний, в частности с некоторыми заболеваниями нервной системы. Липоксигеназы представляют собой железосодержащие белки, в которых ион железа расположен в активном центре фермента и необходим для катализа. С использованием комбинированного метода квантовой и молекулярной механики получена модель металлсодержащего сайта липоксигеназы LOX-15. При помощи метода молекулярной динамики и анализа координационных связей иона железа активного центра фермента показано, что такая модель более стабильна по сравнению со стандартной молекулярно-механической моделью и больше подходит для изучения механизма функционирования фермента.

**Ключевые слова:** липоксигеназа, ферроптоз, молекулярная динамика.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120330

### ВВЕДЕНИЕ

Липоксигеназы – это класс ферментов, катализирующих реакцию диоксигенации полиненасыщенных жирных кислот. Липоксигеназы являются железосодержащими белками, в которых ион железа расположен в активном центре фермента и необходим для катализа [1]. Липоксигеназы обнаружены у животных, растений и грибов [1]. Несмотря на такую широкую распространенность, функции липоксигеназ в живой клетке и механизм липоксигеназной реакции изучены не до конца [2, 3]. Тем не менее считают, что липоксигеназы человека принимают участие в процессе ферроптоза – программируемой гибели клеток, когда происходит зависимое от железа перекисное окисление липидов [4, 5]. Также считают, что с ферроптозом ассоциирован ряд патологических состояний, например, некоторые болезни мозга, в том числе болезни Паркинсона и Альцгеймера [6–8]. Таким образом, изучение

процесса ферроптоза является значимой научной задачей. Известна пространственная структура липоксигеназы человека LOX-15 [9]. Она состоит из двух доменов – малого b-домена и большого a-спирального каталитического домена. Липоксигеназа человека – это мембранно-ассоциированный белок. Предположительно, он выполняет свою роль в комплексе с белком-партнером [9]. Исследование функций такой системы экспериментальными методами представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Однако возможно использовать для исследования свойств и функций такого комплекса методы вычислительной биологии. Например, применяя метод молекулярного докинга и молекулярной динамики, можно построить модель исследуемой системы и изучить ее структуру и динамические свойства. С помощью комбинированного метода квантовой и молекулярной механики можно промоделировать катализируемую ферментом реакцию, детально изу-

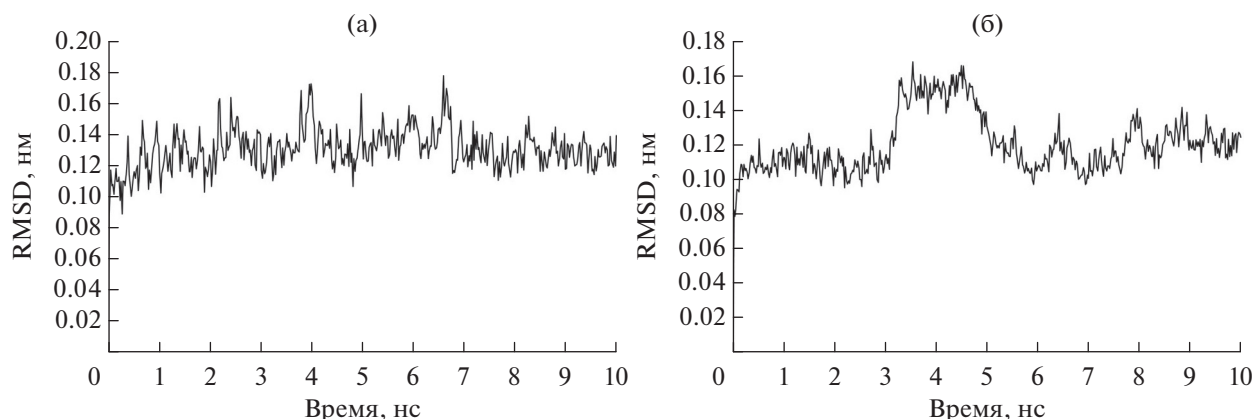


Рис. 1. Среднеквадратичное отклонение RMSD для классической (а) и гибридной (б) систем.

чив таким образом механизм катализа [10]. Однако для металлсодержащих ферментов обычно требуется предварительное построение модели металлсодержащего сайта [11]. Такая модель может быть построена с использованием методов квантовой химии [11]. В настоящей работе была получена модель квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) активного сайта липоксигеназы LOX-15. Методом молекулярной динамики показано, что такая модель более стабильна и больше подходит для изучения механизма функционирования фермента.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Построение модели

Для построения модели КМ/ММ металлсодержащего сайта человеческой липоксигеназы LOX-15 (PDBID:4NRE) применен подход, реализованный в MSCPВ.py (4-(4-chloro-2-methylphenoxu) butanoic acid) [12]. На первом этапе были подготовлены файлы для дальнейшей квантово-механической оптимизации. Для этого был использован интернет-сервис H++ [13]. Для подготовки иона железа применяли программу metalpdb2mol2.py из программного пакета AmberTools19 [14]. После подготовки файлы объединяли и затем с помощью программы pdb4amber [14] получали файл необходимого формата. На следующем этапе была проведена подготовка входных параметров для квантово-механической оптимизации с помощью MSCPВ.py [12]. Квантово-механическую оптимизацию модели проводили с использованием программного пакета GAMESS-US [15]. Расчет осуществляли в приближении V3LYP [16] подхода Кона–Шэма [17], основанном на гибридном функционале, в рамках теории функционала плотности [18]. Параметры силового поля для Amber [19] генерировали с помощью MSCPВ.py [12] и tleap [14].

### Молекулярная динамика

Моделирование методом молекулярной динамики проводили с помощью программы Amber 18 [19]. В качестве силового поля было выбрано поле ff14SB [20]. В качестве модели воды брали модель TIP3P как наиболее подходящую для использования с силовым полем ff14SB. В систему было добавлено 0.15 М KCl, а также несколько ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  для нейтрализации заряда системы. Для релаксации структуры и во избежание стерических клэшей была минимизирована потенциальная энергия. Давление и температура в системе были уравновешены до 1 атм и 310 К путем запуска моделирования с ограничениями в ансамблях *NVT* и *NPT*. Давление и температуру в системе контролировали с помощью термостата Берендсена [21] и баростата Паринелло–Рахмана [22]. Продуктивную симуляцию молекулярной динамики в течение 5 нс для каждой из систем проводили в изотермо-изобарическом ансамбле с шагом 2 фс. Ван-дер-ваальсовы и кулоновские взаимодействия были усечены до 1.4 нм, что оптимально для используемого силового поля [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве начального анализа траекторий были рассчитаны среднеквадратичное отклонение RMSD (root-mean-square deviation), радиус гирации  $R_g$  и среднеквадратичные флуктуации RMSF (root-mean-square fluctuations) для каждой из моделируемых систем. На рис. 1 показаны графики среднеквадратичных отклонений для классической и гибридной системы. Видно, что отклонения находятся в диапазоне 0.1–0.18 нм, что с учетом их размера говорит о стабильности моделируемых систем. На рис. 2 представлены графики радиуса инерции для каждой из систем. Из рисунка видно, что компактность систем существенно не меняется в процессе моделирования. На рис. 3 показаны среднеквадратичные флуктуации для атомов C- $\alpha$  каждой из систем. Из рисунка



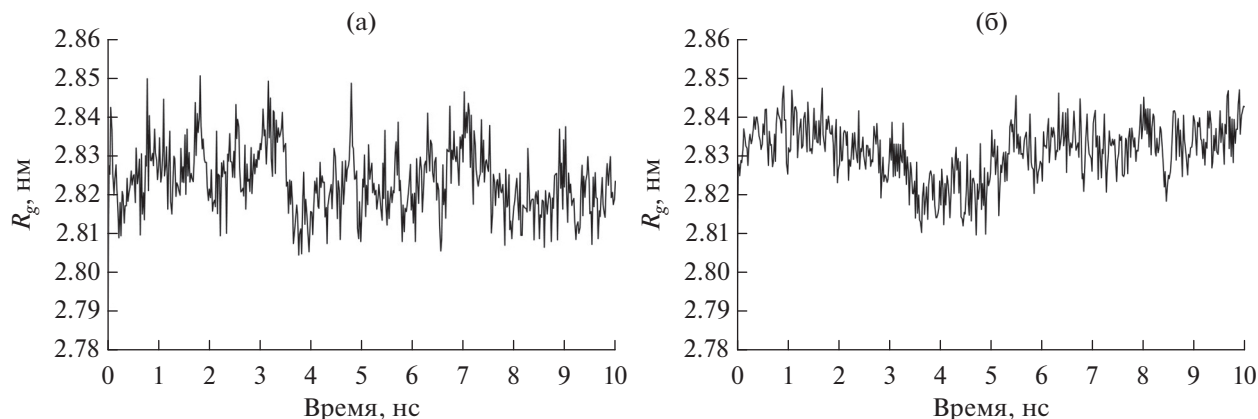


Рис. 2. Радиус гирации  $R_g$  для классической (а) и гибридной (б) систем.

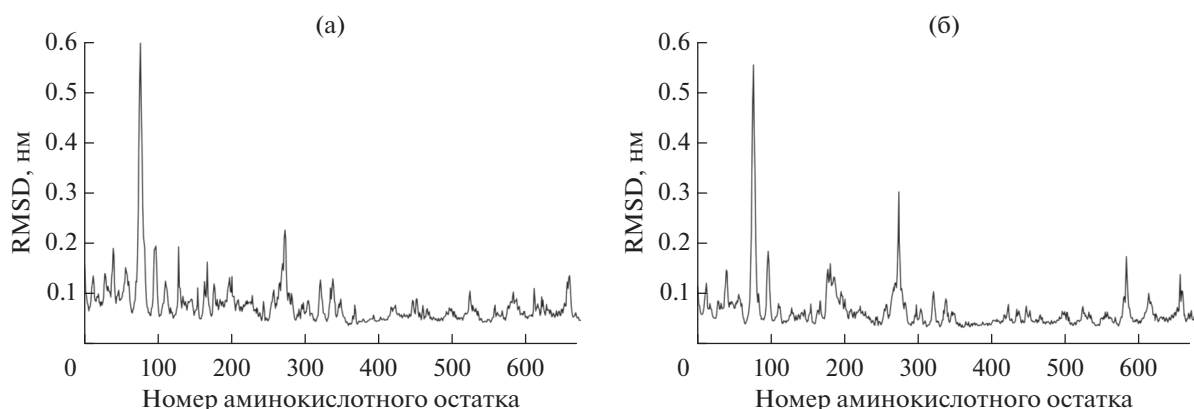


Рис. 3. Среднеквадратичные флуктуации RMSF для классической (а) и гибридной (б) систем.

ка видно, что в районе 80–90 остатков имеется подвижный участок.

Известно, что ион железа в молекуле липоксигеназы LOX-15 координируют три остатка гистидина: His378, His373 и His553 [9] (рис. 4). Поэтому для квантово-механической оптимизации были выбраны эти три аминокислотных остатка и ион железа. Примененный подход Кона–Шэма (B3LYP) представляет собой гибридный функционал, основанный на сочетании метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала Беке–Ли–Янга–Парра [23, 24]. Данный подход наиболее распространен при решении задач в области квантовой химии применительно к макромолекулам, он дает высокую точность расчетов и предъявляет относительно низкие требования к вычислительным мощностям [25]. В результате расчетов были получены параметры силового поля для иона железа и координирующих его остатков. Для проверки полученной модели с помощью программы Amber [19] и силового поля ff14SB [20] была промоделирована молекулярная динамика липоксигеназы LOX-15 в течение 10 нс с использованием стандартной модели металлсодержаще-

го сайта и модели КМ/ММ. Для оценки качества описания металлсодержащего сайта анализировали динамику расстояний от иона железа до координирующих его атомов азота гистидинов (рис. 5, табл. 1). Из таблицы видна тенденция к увеличению расстояния, а также к увеличению

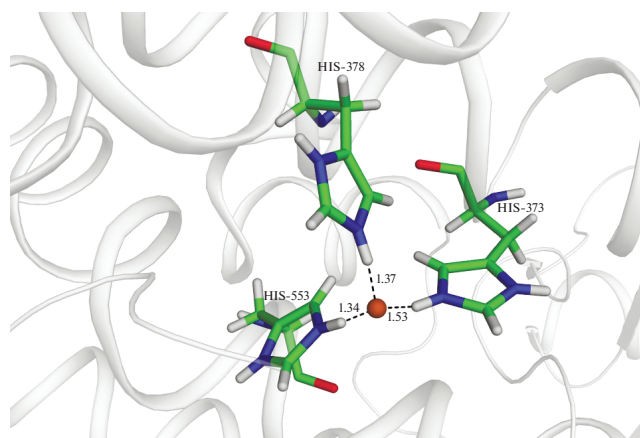
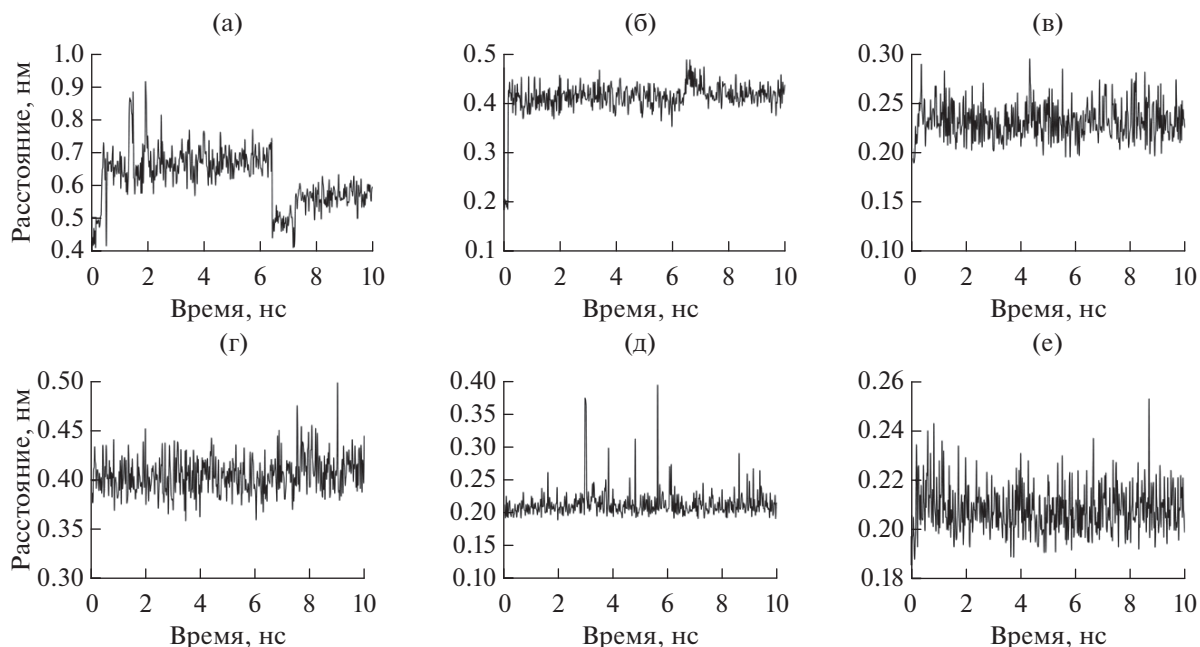


Рис. 4. Ион железа и координирующие его аминокислотные остатки в активном центре липоксигеназы LOX-15.



**Рис. 5.** Зависимость расстояния между атомом азота NE2 553-го (а, г), 373-го (б, д) и 378-го (в, е) гистидина и железом от времени в молекулярно-механической (а–в) и квантово-механической (г–е) моделях.

**Таблица 1.** Средние расстояния и стандартные отклонения расстояний между атомом азота NE2 553-го, 373-го и 378-го гистидина и ионом железа

№ аминокислотного остатка	Молекулярная механика		Квантовая механика	
	расстояние, нм	стандартное отклонение	расстояние, нм	стандартное отклонение
553	0.619	0.082	0.405	0.018
373	0.411	0.034	0.214	0.021
378	0.231	0.018	0.208	0.009

стандартного отклонения при использовании молекулярно-механической модели. Из этого следует, что координационная связь в случае стандартной молекулярно-механической модели присутствует не всегда, а также то, что металлсодержащий сайт относительно нестабилен. Рис. 5 подтверждает эти выводы. Например, видно, что для 553-го гистидина расстояние от координирующего атома азота до атома железа достигает в некоторых случаях 0.9 нм, что однозначно говорит о разрыве координационной связи. Для 373-го гистидина расстояние между ионом железа и координирующим атомом азота стабилизируется вблизи значения 0.411 нм со стандартным отклонением 0.034. Кроме того, из графиков можно видеть, что в случае применения молекулярно-механической модели наблюдается существенное отклонение расстояния между координирующими атомами азота и ионом железа в процессе моделирования от данных рентгеноструктурного анализа, что также говорит о том, что квантово-механическая модель более пригодна для исследования динамики LOX-15.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-14-00244) в части моделирования методами квантовой механики и молекулярной динамики и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа результатов молекулярного моделирования.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brash A.R.* // J. Biol. Chem. 1999. V. 274. № 34. P. 23679. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.34.23679>
2. *Nelson M.J., Seitz S.P.* // Current Opinion Struct. Biol. 1994. V. 4. № 6. P. 878. [https://doi.org/10.1016/0959-440x\(94\)90270-4](https://doi.org/10.1016/0959-440x(94)90270-4)
3. *Куракин Г.Ф., Самоукина А.М., Потанова Н.А.* // Биохимия. 2020. Т. 85. № 9. С. 1256. <https://doi.org/10.31857/S0320972520090067>

4. Dixon S.J., Stockwell B.R. // *Nature Chem. Biol.* 2014. V. 10. № 1. P. 9.  
<https://doi.org/10.1038/nchembio.1416>
5. Stoyanovsky D.A., Tyurina Y.Y., Shrivastava I., Bahar I., Tyurin V.A., Protchenko O., Jadhav S., Bolevich S.B., Kozlov A.V., Vladimirov Y.A., Shvedova A.A., Philpott C.C., Bayir H., Kagan V.E. // *Free Radical Biol. Med.* 2019. V. 133. P. 153.  
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.09.008>
6. Weiland A., Wan, Y., Wu W., Lan X., Han X., Li Q., Wang J. // *Mol. Neurobiol.* 2019. V. 56. № 7. P. 4880.  
<https://doi.org/10.1007/s12035-018-1403-3>
7. Mahoney-Sánchez L., Bouchaoui H., Ayton S., Devos D., Duce J.A., Devedjian J.C. // *Progress Neurobiol.* 2021. V. 196. P. 101890.  
<https://doi.org/10.1016/j.pneurobio.2020.101890>
8. Zhang G., Zhang Y., Shen Y., Wang Y., Zhao M., Sun L. // *J. Alzheimer's Disease.* 2021. V. 80. № 3. P. 907.  
<https://doi.org/10.3233/JAD-201369>
9. Kobe M.J., Neau D.B., Mitchell C.E., Bartlett S.G., Newcomer M.E. // *J. Biol. Chem.* 2014. V. 289. № 12. P. 8562.  
<https://doi.org/10.1074/jbc.M113.543777>
10. Senn H.M., Thiel W. // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. № 7. P. 1198.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200802019>
11. Li P., Merz Jr K.M. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 3. P. 1564.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00440>
12. Li P., Merz Jr K.M. // *J. Chem. Inf. Modeling.* 2016. V. 56. № 4. P. 599.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.5b00674>
13. Anandkrishnan R., Aguilar B., Onufriev A.V. // *Nucl. Acids Res.* 2012. V. 40. № W1. P. W537.  
<https://doi.org/10.1093/nar/gks375>
14. Salomon-Ferrer R., Case D.A., Walker R.C. // *WIRs: Comput. Mol. Sci.* 2013. V. 3. № 2. P. 198.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.1121>
15. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 15. P. 154102.  
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
16. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
17. Kohn W., Sham L.J. // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. № 4. P. A1133.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
18. Hohenberg P., Kohn W. // *Phys. Rev. B.* 1964. V. 136. 3. P. B864.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
19. Case D.A., Cheatham T.E. III, Darden T., Gohlke H., Luo R., Merz K.M. Jr, Onufriev A., Simmerling C., Wang B., Woods R.J. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. № 16. P. 1668.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.20290>
20. Maier J.A., Martinez C., Kasavajhala K., Wickstrom L., Hauser K.E., Simmerling C. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. № 8. P. 3696.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00255>
21. Berendsen H.J.C., Postma J.V., van Gunsteren W.F., Di-Nola A.R.H.J., Haak J.R. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 8. P. 3684.  
<https://doi.org/10.1063/1.448118>
22. Parrinello M., Rahman A. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. № 5. P. 2662.  
<https://doi.org/10.1063/1.443248>
23. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. № 6. P. 3098.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
24. Ernzerhof M., Scuseria G.E. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 11. P. 5029.  
<https://doi.org/10.1063/1.478401>
25. Goerigk L., Hansen A., Bauer C., Ehrlich S., Najibi A., Grimme S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 48. P. 32184.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP04913G>

## Study of Human Lipoxygenase by the Method of Molecular and Quantum Mechanics

A. A. Yurchenko<sup>1, \*</sup>, P. D. Korotkova<sup>2, \*\*</sup>, V. I. Timofeev<sup>3, 4</sup>, A. B. Shumm<sup>2, 5</sup>, Y. A. Vladimirov<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>*Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, 117997 Russia*

<sup>2</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>3</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

<sup>4</sup>*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

<sup>5</sup>*Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: yurchekoanastasiaaa@yandex.ru

\*\*e-mail: korotkovapol@gmail.com

Lipoxygenases are a class of enzymes that catalyze the dioxygenation reaction of polyunsaturated fatty acids. By triggering lipid peroxidation, lipoxygenases can take part in the process of ferroptosis, which is associated with a number of pathological conditions, in particular, some diseases of the nervous system. Lipoxygenases are iron-containing proteins, in which the iron ion is located at the active site of the enzyme and is necessary for catalysis. Using a combined method of quantum and molecular mechanics, a model of the metal-containing site of LOX-15 lipoxygenase was obtained. Using the method of molecular dynamics and analysis of the coordination bonds of the iron ion of the active site of the enzyme, this model was shown to be more stable than the standard molecular mechanical model and more suitable for studying the mechanism of enzyme functioning.

**Keywords:** lipoxygenase, ferroptosis, molecular dynamics.

УДК 535.015:538.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{Cu}_2\text{Se}$ и $\text{Eu}$ , МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. А. В. Руткаускас<sup>a, \*</sup>, Ю. Е. Горшкова<sup>a, b</sup>, В. С. Гурин<sup>c, \*\*</sup>,  
С. Е. Кичанов<sup>a</sup>, Д. П. Козленко<sup>a</sup>, А. А. Алексеенко<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

<sup>b</sup>Казанский федеральный университет, Казань, 420008 Россия

<sup>c</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, 220030 Беларусь

<sup>d</sup>Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,  
Гомель, 246029 Беларусь

\*e-mail: ranton@nf.jinr.ru

\*\*e-mail: gurin@bsu.by

Поступила в редакцию 16.01.2022 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Силикатные золь-гель стекла с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , допированные европием, исследованы методом малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии. На основании экспериментальных данных получены структурные характеристики наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и областей флуктуаций плотности стеклянной матрицы. Установлено, что изменение концентрации европия практически не влияет на морфологию и размер наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Однако наблюдаются локальные изменения в структуре неоднородностей плотности стекла. Обсуждаются возможные структурные механизмы формирования таких композиционных наноматериалов сложного состава.

**Ключевые слова:** стекла, полупроводниковые наночастицы, золь-гель технология, малоугловое рассеяние нейтронов, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120251

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование оптических материалов, способных эффективно излучать световую энергию в заданной области спектра, – важная задача современной физики и химии люминофоров, требующая детальной информации об их структуре и оптических свойствах [1–4]. Перспективными материалами для прозрачных люминесцирующих сред являются композитные стекла, активированные редкоземельными элементами (РЗЭ) и содержащие наночастицы полупроводников [5–7]. Наночастицы могут быть как эффективными поглотителями излучения за счет реализации разных физических механизмов (межзонного, экситонного, плазмонного и других), так и уникальными оптическими излучателями. Сюда относятся и квантовые точки в режиме конфайнмента, и другие 1D и 2D объекты, проявляющие режимы сильного квантования. Введение в такие системы ионов РЗЭ позволяет получать интенсивное излучение люминесценции с достаточно

узкими линиями в различных частях оптического спектра. Сочетание в одном материале поглощающих и излучающих наноструктурированных элементов разной природы открывает широкие возможности для регулирования оптических свойств. Рассматриваемые в настоящей работе оптические стекла являются примером таких композиционных материалов, содержащих наночастицы полупроводника селенида меди и ионов европия в виде оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Отдельно следует отметить, что излучение люминесцентных систем, содержащих полупроводниковые наночастицы разного химического состава и РЗЭ, за счет переноса поглощенной энергии светового излучения от полупроводника к РЗЭ изучали во многих работах [8–13]. Исследуемые композиционные материалы уникальны по нескольким причинам. Во-первых, наночастицы селенида меди в стеклах сложным образом поглощают свет – межзонные переходы резко увеличиваются при изменении стехиометрии наночасти-

цы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  [14]. Во-вторых, появляется дополнительная полоса в ближнем ИК-диапазоне, которая относится либо к плазмонному резонансу вследствие высокой концентрации носителей, либо к электронным переходам с участием примесных уровней в результате частичного окисления  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Полупроводниковые частицы жестко локализованы в термически стабильной и оптически прозрачной матрице стекла, не содержащей других компонентов кроме  $\text{SiO}_2$ , а используемая технология приготовления таких допированных стекол обеспечивает однородность распределения  $\text{Eu}$  в стеклянной матрице. Из-за химической инертности стеклообразной матрицы таких материалов имеются широкие возможности их легирования компонентами различной химической природы, что оказывает влияние на оптические свойства полупроводниковых наночастиц. Исследуемые композиционные стекла демонстрируют интересные нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные свойства в зависимости от состава и структурных параметров наночастиц, а также от содержания европия вследствие комбинации эффектов, проявляемых различными оптическими центрами, и особенностей структуры стеклянной матрицы [15–20].

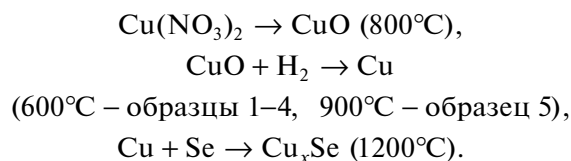
Известно, что люминесценция РЗЭ (например,  $\text{Eu}$ ) в присутствии наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$  существенно изменяется вследствие возможного переноса световой энергии между наночастицами и РЗЭ [15]. При добавлении примесей в виде РЗЭ структура композиционных стекол заметно осложняется, поскольку возникают различные варианты потенциальной локализации РЗЭ, но их низкая концентрация не дает возможность их детектировать дифракционными методами. В то же время детальное понимание влияния особенностей структуры и состава на оптические свойства стекол отсутствует в связи с ограниченностью использованных ранее методов исследования. В этой связи применение метода малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для этих материалов представляется весьма перспективным подходом, поскольку в результате, получаемых этим методом, интегрированы вклады всех компонентов системы и особенностей их структурной организации [21–24]. В наноструктурированных халькогенидах меди выражен плазмонный резонанс вследствие повышенной концентрации носителей заряда, возникающей за счет собственной нестехиометрии и дефектности. Следует отметить, что наночастицы, сформированные в коллоидах [25–27], имеют принципиально иную структурную организацию и иное состояние системы “частицы–окружение”.

Таким образом, целью настоящей работы было исследование структуры золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди и ионы европия, методом МУРН. В качестве комплексного метода привлечена атомно-силовая микроскопия (АСМ) для анализа состояния поверхности композиционных стекол.

## ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Синтез композиционных стекол*

Стекла, исследуемые в рамках настоящей работы, были получены по оригинальной золь-гель технологии, детально описанной в [28–30]. Методика основана на кислотном гидролизе тетраэтоксисилана с получением пористых ксерогелей, способных инкорпорировать жидкую фазу с прекурсорами (растворы солей,  $\text{Cu}$  и  $\text{Eu}$ ), которые являются носителями для проведения реакций формирования наноструктур желаемого химического состава. Далее проводится термическая трансформация  $\text{SiO}_2$ -ксерогеля в стекло, сопровождающаяся взаимодействием меди с селеном и стабилизирующей формирующихся наноструктурированных фаз в матрице стекла. Последовательность химических превращений при образовании  $\text{Cu}_x\text{Se}$  можно представить, как



Для исследований была получена серия стекол с концентрациями наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$  0.13–0.4 мас. % (относительно массы стекла) и  $\text{Eu}$  (оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 0.2–0.3 мас. % (табл. 1). Образец 5 отличается от остальных более высокой температурой получения частиц металлической меди, однако это незначительно влияет на конечное состояние наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , поскольку процесс идет достаточно длительное время – 1 ч, что обеспечивает равновесное термодинамическое состояние восстановленной меди в виде локализованных в ксерогелях наночастиц. Ранее [29, 30] было установлено, что в результате описанных процедур формируются наночастицы селенида меди (в общем случае  $\text{Cu}_x\text{Se}$ , где  $x \sim 2$ ), локализованные в матрице стеклообразного  $\text{SiO}_2$ , преимущественно одиночные, с размерами 5–100 нм.

### *Малоугловое рассеяние нейтронов и анализ данных*

Эксперименты МУРН проводили на время-пролетном спектрометре ЮМО [31, 32] на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (Дубна, Россия). Детекторы спектрометра располагались на расстоянии 5.28 и 13.04 м от образца. Таким образом, достижимый в эксперименте диапазон переданных импульсов  $q$  составлял от 0.007 до 0.25  $\text{\AA}^{-1}$ . Размер образца в нейтронном пучке не превышал 14 мм. Измерения проводили при комнатной температуре. Полученные данные МУРН корректировали с учетом пропускания, толщины образца и фона рассеяния подложкой и эталонным образцом. Кривые МУРН анализировали с помощью программного пакета SasView [33].

**Таблица 1.** Характеристики исследуемых стекол, различающихся способом приготовления и относительной концентрацией оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 

Образец	Концентрация Cu (соотношение Cu/SiO <sub>2</sub> )	Концентрация Eu (соотношение Eu/SiO <sub>2</sub> )
1	0.4	0
2	0.13	0.20
3	0.13	0.30
4	0.13	0.20
5	0.13	0.30

Для получения информации о структуре исследуемых материалов, включающей размеры и морфологию наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , образование возможных агрегатов в объеме стеклянной матрицы, а также изменения самой матрицы вследствие формирования частиц внутри нее, использовали апробированный на разных материалах сложного состава модельный подход на основе экспоненциально-степенного закона Бекожа [34, 35]. Такая модель может учесть изменения кривых рассеяния объектов достаточно широкого размерного диапазона, поскольку сочетает вклады в кривые МУРН по законам Гинье и Порода с плавными переходами между областями разных диапазонов переданного импульса  $q$ , выполняющего здесь роль параметра рассеяния. Интенсивность рассеяния представляется следующим выражением:

$$I(q) = G_1 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g1}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q_1^*}\right)^{P_1} + G_2 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-q^2 R_{g2}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q_2^*}\right)^{P_2}, \quad (1)$$

где коэффициенты  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$  и степени при экспонентах  $P_1$  и  $P_2$  являются оптимизационными параметрами для первого и второго структурного уровня, соответственно, которым отвечают главные параметры размеров рассеивающих объектов – радиусы гирации  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$ . Знаменатели  $q_1^*$  и  $q_2^*$  в степенной функции нормируются как:

$$q_1^* = \frac{q}{\left[\text{erf}\left(\frac{k_1 q R_{g1}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}, \quad q_2^* = \frac{q}{\left[\text{erf}\left(\frac{k_2 q R_{g2}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}, \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – эмпирические коэффициенты. Используя формулы (1) и (2), из экспериментальных данных МУРН можно определить размеры наночастиц и других рассеивающих объектов, например, флуктуаций плотности стеклянной матрицы, а также другие возможные особенности структурной организации частиц [36–38]. Следует отметить, что даже при отсутствии наночастиц в стеклянной матрице в качестве рассеивающих объектов могут выступать неоднородности плотности стекла и дефекты разной природы.

Кроме вышеприведенного анализа по формулам Бекожа для оценки фрактальной размерности рассеивающих объектов использовали классические степенные зависимости для фрактальных неупорядоченных систем, применимые при отсутствии корреляций между исследуемыми частицами, что может быть обосновано вследствие их низкой концентрации в исследуемой системе [39, 40]:

$$I(q) = Aq^{-\alpha} + B, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  – подгоночные коэффициенты, а  $\alpha$  – степень наклона кривой МУРН, характеризующая величину фрактальной размерности [26]. Если исследуемые частицы имеют сложную шероховатую поверхность, то степень наклона находится в диапазон  $1 < \alpha < 3$  (массовый фрактал с размерностью от 1 до 3). В случае, если  $3 < \alpha < 4$ , то можно считать, что имеет место рассеяние поверхностями с разветвленной структурой – поверхностными фракталами с размерностью от 2 до 3, поскольку в таком случае величина фрактальной размерности определяется как  $6 - \alpha$  [26].

#### Атомно-силовая микроскопия

Для визуализации топологии поверхности стекол с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , легированных европием, использовали атомно-силовой микроскоп NTEGRA PRIMA производства компании NT-MDT Spectrum Instruments (Зеленоград, Россия). АСМ-изображения получали с помощью стандартного зонда NSG01 с радиусом кривизны 10 нм. Для анализа экспериментальных АСМ-изображений использовали программу обработки изображений ImageJ [41]. При анализе полученных результатов следует иметь в виду, что наночастицы в исследуемых материалах локализованы во всем объеме образца, в то время как АСМ зондирует только поверхность. Данные АСМ отражают как элементы структуры материала, так и состояние поверхности вследствие ее формирования при термическом превращении ксерогелей в стекло, механической обработке образцов, контакта с атмосферой.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые МУРН для исследуемой серии образцов и их аппроксимация.



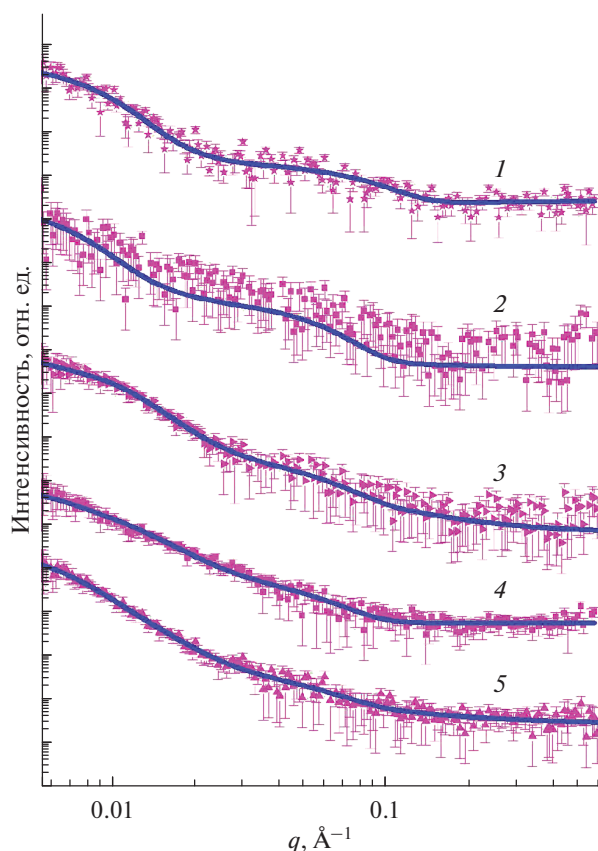


Рис. 1. Результаты измерений МУРН для серии исследуемых образцов, различающихся составом примесей: нумерация спектров соответствует нумерации образцов в табл. 1.

Полученные зависимости всех образцов схожи и не имеют выраженных максимумов, что типично для неупорядоченных систем и материалов с низкой концентрацией рассеивающих объектов. Можно отметить слабо выраженные особенности на первых двух кривых – области перегиба при  $q \sim 0.02-0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Небольшие изменения наклона, которые могут соответствовать изменениям фрактальной размерности рассеивающих объектов, наблюдаются во всех случаях. Таким образом, приблизительный качественный анализ свидетельствует об изменениях структуры стекол даже при незначительных вариациях их состава

Таблица 2. Рассчитанные значения радиусов гирации  $R_{g1}$ ,  $R_{g2}$  и показатели степени  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  из формулы (3) для исследуемой серии образцов

Образец	$R_{g1}$ , нм	$\alpha_1$	$R_{g2}$ , нм	$\alpha_2$
1	253(30)	3.6(1)	22(1)	1.4(1)
2	324(40)	2.0(2)	37(6)	1.8(2)
3	348(26)	3.2(1)	34(7)	2.0(1)
4	303(22)	2.6(2)	34(5)	1.1(2)
5	332(26)	3.7(1)	33(7)	1.4(1)

(табл. 1). В то же время только первый образец отличается от остальных отсутствием европия, но серия кривых на рис. 1 не указывает на существенные отличия кривой 1 от остальных. Следовательно, можно отметить более существенную роль наночастиц селенида меди в формировании картины рассеяния по сравнению с легированием европием. Все зависимости интенсивности МУРН были аппроксимированы с помощью уравнений (1) и (2) в рамках предположения о рассеянии наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , флуктуациях плотности внутри стеклянной матрицы, а также возможных изменений на границе частицы–матрица.

Полученные структурные параметры для наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , их возможных агрегатов и других рассеивающих объектов (например, флуктуаций плотности стекла) представлены в табл. 2. Значения  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$  порядка сотен и десятков нанометров соответственно, и для образца 1 оба параметра заметно меньше, чем для остальных. Радиус гирации  $R_{g2}$  можно отнести собственно к размеру наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , а приблизительно на порядок больший радиус гирации  $R_{g1}$ , вероятно, можно ассоциировать с окружением наночастиц в структуре матрицы стекла, т.е. с его изменениями. Такой эффект может возникнуть вследствие разных коэффициентов термического расширения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при охлаждении от максимальной температуры  $1200^\circ\text{C}$ . Селенид меди сначала находится в расплавленном состоянии ( $T_{\text{пл}} = 1113^\circ\text{C}$ ) [42], и при его кристаллизации можно ожидать существенного изменения объема частиц, что вызывает возникновение напряжений и деформаций в стекле вблизи частиц.

Для образцов 2–5, содержащих Eu наряду с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , отмечаются явно большие значения  $R_{g1}$  и  $R_{g2}$ . В случае высоких концентраций европия  $R_{g1}$  больше, в то время как величины  $R_{g2}$  практически не зависят от его концентрации. Такая ситуация соответствует тому, что  $R_{g2}$  относится к наночастицам  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которые мало реагируют на наличие европия вследствие его довольно низкой концентрации, а  $R_{g1}$  связан с изменениями структуры стекла в окружении частиц. Данное заключение поддерживает предположение, что европий в виде оксидных структур локализуется в стекле, а не в наночастицах. Положение основных линий в спектрах люминесценции таких стекол с европием соответствует ионам  $\text{Eu}^{3+}$  в аморфной матрице [43–45], а  $\text{Eu}^{3+}$  при внедрении в кристаллическую решетку  $\text{Cu}_2\text{Se}$  демонстрировал бы спектры люминесценции, модифицированные кристаллическим полем  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Таким образом, в результате проведенного анализа измерений МУРН серии образцов можно заключить, что в исходных стеклах формируются наночастицы селенида меди диаметром около 57 нм, а в образцах, легированных европием, – около 90 нм ( $D = 2(5/3)^{1/2}R_g$  для сфер). И прибли-

зительно на порядок большего размера образуются области с РЗЭ вокруг частиц. Такое воздействие наночастиц на стекло несколько неожиданно и другими методами не наблюдалось. Данные МУРН согласуются с полученными ранее данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2). Полупроводниковые частицы действительно не имеют жестких границ с матрицей стекла, но ПЭМ демонстрирует только явные изменения в ближайшем окружении. Можно заметить, что подобный эффект существенного увеличения размера частиц вследствие присутствия европия в низкой концентрации достаточно неожиданный и требует подтверждения другими методами.

Анализ фрактальной размерности структуры образцов, полученной в результате аппроксимации данных МУРН по формуле (3) по определению наклона участков кривых, представлен в табл. 3. Несколько разных значений фрактальной размерности, соответствующих разным участкам кривых, указывают на сложность структуры материала, обусловленную присутствием частиц, которую в общем случае нельзя свести к модели изолированных частиц в матрице, поскольку изменения в матрице (например, флуктуации плотности) неоднородны. Примечательно, что величины фрактальной размерности для рассеивающих объектов меньшего масштаба – наночастиц селенида меди – довольно низкие – 1.1–2.0, они относятся к массовым фракталам достаточно низкой плотности. По-видимому, это соответствует неплотной границе раздела частицы–стекло, которая может образоваться в результате обсуждаемого выше затвердевания материала при его охлаждении.

Можно отметить, что эффект влияния европия на размерные характеристики частиц и их окружения имеет место для объектов фрактальной размерности (табл. 2). Величины  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для образца 1 заметно отличаются от остальных, и более высокой концентрации европия соответствуют большие значения фрактальной размерности. Причина такого сложного поведения этих характеристик не ясна, и требуется детальное исследование концентрационной зависимости примесей для серии однотипных образцов.

При обсуждении влияния легирования европием на структуру материалов следует иметь в виду, что информация о состоянии европия в этих стеклах не проясняется также в результате дифракционных исследований на нейтронном дифрактометре ДН-6 [46], поскольку не обнаруживаются кристаллические фазы. Поэтому можно предположить, что Eu в виде оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  распределен в объеме стекла, но в областях, близких к локализованным наночастицам селенида меди, к флуктуациям плотности стекла могут добавляться флуктуации распределения европия в нем.

На рис. 3 в качестве примера представлено АСМ-изображение образца 1. Видно, что на по-

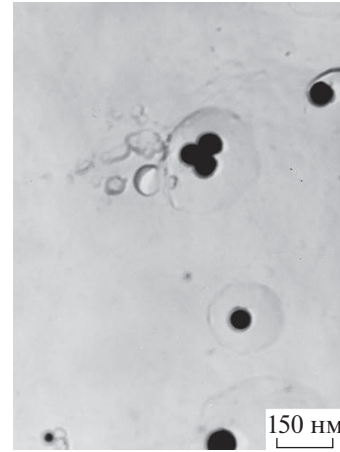


Рис. 2. Пример ПЭМ-изображения наночастиц  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , локализованных в стеклянной матрице. Вокруг полупроводниковых частиц наблюдаются зоны изменений плотности стеклянного материала.

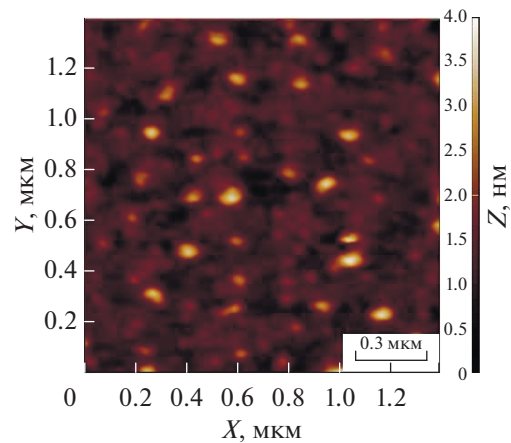


Рис. 3. АСМ-изображение образца 1. Вариация яркости изображения соответствует изменению топологии поверхности стекла. Представлены линейные и глубинные размерные шкалы. Рассчитанная поверхностная концентрация частиц, наблюдаемых в АСМ, составляет  $\sim 2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

верхности находятся частицы разного размера до 100 нм. Подобные изображения других образцов анализировали с помощью стандартных процедур сегментации изображений и получали средние размеры полупроводниковых наночастиц, полагая в первом приближении, что их форма близка к сферической. Можно видеть, что по порядку

Таблица 3. Средний размер поверхностных структур в исследуемой серии образцов по данным АСМ

Образец	Диаметр, нм
1	41(2)
2	57(5)
3	68(3)
4	81(3)
5	60(2)



это соответствует данным МУРН (табл. 2, диаметр частиц  $\sim 2(5/3)^{1/2}R_g$ ). Оба метода подтверждают формирование структурных элементов указанного размерного диапазона, которые можно отнести к наночастицам селенида меди. Но в формировании картины АСМ нельзя исключить разнообразные поверхностные неоднородности. Структурные элементы, которые при сравнении с результатами МУРН можно отнести к большему масштабу размеров ( $R_{g1}$ ), на АСМ-изображениях труднее идентифицировать. Они, вероятно, образуются в результате изменений плотности стеклянной матрицы и не создают существенных искажений рельефа поверхности, которые можно выявить методом АСМ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы структурные особенности силикатных золь-гель стекол с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и европием методами МУРН и АСМ. Установлено, что в стеклах формируются наночастицы селенида меди размером 50–90 нм и существенно изменяется структура матрицы стекла, окружающей частицу. Размер этих локальных неоднородностей в несколько раз больше размеров самих полупроводниковых частиц. При добавлении европия увеличивается как размер наночастиц, так и размер локальных областей в матрице стекла. Предполагается, что европий локализован преимущественно в стекле. Формирующиеся наноструктуры в системе  $\text{Eu}/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{SiO}_2$  по данным МУРН могут быть охарактеризованы как массовые фракталы, но при добавлении ионов европия их размерность заметно возрастает. Полученная информация об особенностях сложной структурной организации системы будет полезна для анализа ее оптических свойств, обусловленных возможным переносом энергии излучения между наночастицами и ионами РЗЭ.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь (2021–2025 гг.) “Материаловедение, новые материалы и технологии”, подпрограмма “Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника (“Наноструктура”)”.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luminescent Materials and Applications / Ed. Kitai A. John Wiley & Sons, 2008.
2. Luminescence. From Theory to Application / Ed. Ronda C. Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2008.
3. *Lyu L., Cheong H., Ai X., Zhang W., Li J., Yang H-H., Lin J., Xing B.* // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 685. <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0065-y>
4. *Zhu X., Zhang J., Liu J., Zhang Y.* // Adv. Sci. 2019. V. 6. P. 1901358. <https://doi.org/10.1002/advs.201901358>
5. *Eliseeva S.V., Bünzli J-C.G.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 189. <https://doi.org/10.1039/B905604C>
6. *Qin X., Liu X., Huang W., Bettinelli M., Liu X.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 4488. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00691>
7. *Зак П.П., Лапина В.А., Павич Т.А., Трофимов А.В., Трофимова Н.Н., Цаплев Ю.Б.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 831. <https://doi.org/10.1070/RCR4735>
8. *Bol A.A., van Beek R., Meijerink A.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 3. P. 1121. <https://doi.org/10.1021/cm011195s>
9. *Chen X.Y., Luo W.Q., Liu Y.H., Liu G.K.* // J. Rare Earths. 2007. V. 25. P. 515. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60555-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60555-9)
10. *Shrivastava R., Shrivastava S.C., Singh R. S., Singh A.K.* // Indian J. Phys. 2015. V. 89. P. 1153. <https://doi.org/10.1007/s12648-015-0694-8>
11. *Ashwini K., Pandurangappa C., Nagabhushana B.M.* // Phys. Scr. 2012. V. 85. P. 065706. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/85/06/065706>
12. *Hu Q., Li Z., Tan Z., Song H., Ge C., Niu G., Han J., Tang J.* // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 6. P. 1700864. <https://doi.org/10.1002/adom.201700864>
13. *Archana L.S., Rajendran D.N.* // Mater. Today: Proc. 2021. V. 41. № 3. P. 461. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.227>
14. *Горбачев В.В.* // Полупроводниковые соединения  $A_2B^{IV}$ . М.: Металлургия, 1980. С. 99.
15. *Gurin V.S., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Zolotovskaya S.A., Alexeenko A.A.* // Proc. SPIE. 2002. V. 4808. P. 123. <https://doi.org/10.1117/12.451977>
16. *Malyarevich A.M., Yumashev K., Lipovskii A.A.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 081301. <https://doi.org/10.1063/1.2905320>
17. *Малыревич А.М., Юмашев К.В.* Твердотельные просветляющиеся среды. Минск: БНТУ, 2008. 204 с.
18. *Zolotovskaya S.A., Savitski V.G., Prokoshin P.V., Yumashev K.V., Gurin V.S., Alexeenko A.A.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. № 7. P. 1268. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.001268>
19. *Gurin V.S., Alexeenko A.A., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Zolotovskaya S.A., Zhavnerko G.A.* // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. P. 1063. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.073>
20. *Yumashev K.V., Gurin V.S., Prokoshin P.V., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A.* // Phys. Stat. Sol. B. 2001. V. 224. P. 815. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200104\)224:3<815::AID-PSSB815>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(200104)224:3<815::AID-PSSB815>3.0.CO;2-H)
21. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(200104\)224:3<815::AID-PSSB815>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(200104)224:3<815::AID-PSSB815>3.0.CO;2-H)
22. *Banfi G.P., Degiorgio V., Speit B.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 6925. <https://doi.org/10.1063/1.355067>
23. *Ushakova E.V., Golubkov V.V., Litvin A.P., Parfenov P.S., Cherevkov S.A., Fedorov A.V., Baranov A.V.* // Opt. Eng. 2015. V. 55. № 8. P. 081302. <https://doi.org/10.1117/1.OE.55.8.081302>
24. *Raghuwanshi V.S., Harizanov R., Haas S., Tatchev D., Gugov I., Dewhurst C., Rüssel C., Hoell A.* // J. Non. Cryst. Solids. 2014. V. 385. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.007>

25. Golubkov V.V., Kim A.A., Nikonov N.V., Tsekhomskii V.A., Shirshnev P.S. // *Glass Phys. Chem.* 2012. V. 38. № 3. P. 259. <https://doi.org/10.1134/S1087659612030042>
26. Hollamby M.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 10565. <https://doi.org/10.1039/C3CP44710C>
27. Авдеев М.В., Аксенов В.Л. // *УФН.* 2010. Т. 180. № 10. С. 1009. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201010a.1009>
28. Boue F. // *Nanostructure Characterization Using Synchrotron Radiation and Neutrons // Nanotechnology in Agriculture and Food Science / Ed. Axelos M.A.V., Van de Voorde M. Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2017. P. 87.*
29. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Alexeenko A.A., Yumashev K.V. // *J. Sol-gel Sci. Technol.* 1998. V. 232/234. P. 162. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00461-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00461-X)
30. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A., Wang S., Yumashev K.V., Prokoshin P.V. // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. V. 3. № 3. P. 493. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00061-7](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00061-7)
31. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Zolotovskaya S.A., Yumashev K.V. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2006. V. 26. P. 952. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.09.021>
32. Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I. // *Neutron News.* 2005. V. 16. № 3. P. 16. <https://doi.org/10.1080/10448630500454361>
33. Kuklin A.I., Soloviov D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B., Gorshkova Yu.E., Erhan R.V., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Gordeliy V.I. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 291. P. 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013>
34. Alina G., Butler P., Cho J., Doucet M., Kienzle P. *SasView for Small-Angle Scattering Analysis.* 2016. <https://www.sasview.org>
35. Beaucage G. // *J. Appl. Crystallogr.* 1995. V. 28. P. 717. <https://doi.org/10.1107/S0021889895005292>
36. Beaucage G., Kammler H.K., Pratsinis S.E. // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 523. <https://doi.org/10.1107/S0021889804008969>
37. Кичанов С.Е., Исламов А.Х., Самойленко С.А., Козленко Д.П., Бедушкин А.В., Гурин В.С., Шевченко Г.П., Трусова Е.Е., Булавин Л.А., Савенко Б.Н. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2014. Т. 5. № 2. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0207352814020103>
38. Kichanov S.E., Gorshkova Yu.E., Rachkovskaya G.E., Kozlenko D.P., Zakharevich G.B., Savenko B.N. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 237. P. 121830. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121830>
39. Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Gorshkova Yu.E., Rachkovskaya G.E., Zakharevich G.B., Savenko B.N. // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121830>
40. Teixeira J. // *J. Appl. Crystallogr.* 1988. V. 21. P. 581. <https://doi.org/10.1107/S00218898801163X>
41. Schmidt P.W. // *Modern Aspects of Small-Angle Scattering / Ed. Brumberger H. Springer Science–Business Media, 1995. P. 1.*
42. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // *Nat. Methods.* 2012. V. 9. № 7. P. 671. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
43. Лидин Р.А., Андреева К.К., Молочко В.А. // *Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2006. С. 104.*
44. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Kaparikha A.V. // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 2442. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.098>
45. Ferrari M., Camprostrini R., Carturan G., Montagna M. // *Phil. Magazine. B.* 1992. V. 65. P. 251. [10.1080/13642819208217900](https://doi.org/10.1080/13642819208217900)
46. Lukowiak A., Chiasera A., Chiappini A., Righini G.C., Ferrari M. // *Handbook on Sol-Gel Science and Technology / Ed. Klein L. et al. Springer, 2018. P. 1607.*
47. Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Savenko B. // *Crystals.* 2018. V. 8. № 8. P. 331. <https://doi.org/10.3390/cryst8080331>

## Study of Silicate Sol-Gel Glasses Doped with Cu<sub>2</sub>Se and Eu Nanoparticles Small-Angle Neutron Scattering and Atomic Force Microscopy

A. V. Rutkauskas<sup>1, \*</sup>, Yu. E. Gorshkova<sup>1, 2</sup>, V. S. Gurin<sup>3, \*\*</sup>, S. E. Kichanov<sup>1</sup>,  
D. P. Kozlenko<sup>1</sup>, A. A. Alexeenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

<sup>2</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

<sup>3</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

<sup>4</sup>Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, 246029 Belarus

\*e-mail: ranton@nf.jinr.ru

\*\*e-mail: gurin@bsu.by

Europium-doped silicate sol-gel glasses with Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles were studied by small-angle neutron scattering and atomic force microscopy. Based on the experimental data, the structural characteristics of both Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles and density fluctuation areas of the glass matrix were obtained. A change in the Eu concentration was found to have almost no effect on the morphology and size of Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles. However, local changes were observed in the structure of glass density heterogeneities. Possible structural mechanisms for the formation of such composite nanomaterials of complex composition are discussed.

**Keywords:** glasses, semiconductor nanoparticles, sol-gel technologies, small-angle neutron scattering, atomic force microscopy.

УДК 538.9

## МЕТОД ФАЗОВО-АМПЛИТУДНЫХ ФУНКЦИЙ В РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ

© 2022 г. Ю. А. Саламатов<sup>a, \*</sup>, Е. А. Кравцов<sup>a, b, \*\*</sup>, В. В. Садилов<sup>c</sup>,  
А. В. Нагорный<sup>c, d, e</sup>, В. В. Проглядо<sup>a</sup>, М. А. Миляев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>c</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

<sup>d</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, 01601 Украина

<sup>e</sup>Государственное учреждение “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”,  
Киев, 03142 Украина

\*e-mail: salamatov@imp.uran.ru

\*\*e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.02.2022 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Приведено преобразование фазового уравнения в матричную форму, позволяющую рассчитывать одновременно все каналы рассеяния в рефлектометрии поляризованных нейтронов. Потенциалы взаимодействия представлены в явном виде. Проанализирован частный случай системы с коллинеарным упорядочением магнитных моментов. Показана возможность решения обратной задачи и экспериментального определения характеристик многослойных систем с различными магнитными состояниями путем одновременного анализа рефлектометрических кривых для различных типов поляризации нейтронов.

**Ключевые слова:** рефлектометрия поляризованных нейтронов, многослойные наногетероструктуры, потенциалы взаимодействия, нелинейное дифференциальное уравнение, нелинейное матричное уравнение, метод Рунге–Кутты, алгоритм Левенберга–Марквардта.

DOI: 10.31857/S1028096022120275

### ВВЕДЕНИЕ

Рефлектометрия поляризованных нейтронов представляет собой удобный и точный метод определения атомной и магнитной структур тонких наноразмерных пленок и сверхрешеток. Она основана на наличии у нейтронов собственного магнитного момента, который при рассеянии взаимодействует с магнитными моментами атомов образца. Это приводит к дополнительному вкладу в потенциал взаимодействия, который существенно зависит от магнитного состояния системы. Для получения наиболее полной информации первичный пучок поляризуют – выстраивают магнитные моменты нейтронов вдоль некоторого выбранного направления. Анализ рассеяния нейтронов с различной поляризацией (в том числе с изменением поляризации в процессе рассеяния) позволяет определить тип магнитного упорядочения атомов или слоев и рассчитать величину и направление магнитных моментов. Особенно активно рефлектометрия поляризованных нейтронов применяется для изучения ме-

таллических многослойных наноструктур, обладающих необычными электрическими и магнитными свойствами и составляющих элементную базу квантовой наноспинтроники. Рефлектометрия является неразрушающим методом и никак не изменяет свойства образца. Все это обусловило довольно широкое применение данного подхода в исследованиях магнитных свойств многослойных пленок [1, 2]. Рефлектометрия поляризованных нейтронов также дает возможность анализа тонких эффектов, например, влияния магнитной текстуры многослойных металлических пленок на рассеяние нейтронов [3].

Для расчета интенсивности рассеяния нейтронов с различной поляризацией на заданной системе применяют обобщенный метод оптических матриц Абеле [4], когда коэффициенты отражения выводятся из произведения матриц размерности  $8 \times 8$ , которые учитывают как ядерное, так и магнитное взаимодействие [5]. В настоящей работе представлен альтернативный подход к расчету интенсивности, основанный на применении

фазово-амплитудных функций и решении нелинейного матричного дифференциального уравнения, связывающего коэффициенты отражения нейтронов и потенциалы взаимодействия. К плюсам этого метода можно отнести меньшие вычислительные затраты (уравнение записывается для матриц  $2 \times 2$ ) и, соответственно, более высокую скорость вычислений. Использование фазово-амплитудных функций также упрощает моделирование и анализ систем со сложным магнитным упорядочением, в частности, с геликоидальным упорядочением моментов.

Метод фазово-амплитудных функций как эффективный способ решения различных задач квантовой механики был введен в работах Калоджеро [6] и Бабикова [7]. В них он представлен в наиболее общем виде. Затем были рассмотрены более узкие задачи, например, применение метода для анализа нелокальных потенциалов взаимодействия [8]. Этот метод был адаптирован для рентгеновской и нейтронной рефлектометрии [9] и показал достаточно хорошие результаты как в моделировании интенсивности отражения от различных систем, так и в определении характеристик потенциала взаимодействия по известной картине зеркального отражения. В [9] также можно найти краткий обзор других работ по применению метода фазово-амплитудных функций. В настоящей работе показано, как с его помощью решать прямую и обратную задачи в рефлектометрии поляризованных нейтронов.

## ТЕОРИЯ МЕТОДА

В отличие от рассеяния рентгеновских лучей и ядерного рассеяния нейтронов взаимодействие поляризованных нейтронов с магнитными моментами атомов является более сложной задачей многоканального рассеяния. Возникают два канала рассеяния – для нейтронов со спином “вверх” и для нейтронов со спином “вниз” (направления выбраны условно). Для упрощения дальнейших выкладок введем обозначения: канал нейтронов со спином “вверх” обозначим знаком “+” (плюс); канал нейтронов со спином “вниз” знаком “–” (минус). Кроме того, имеется перемешивание каналов – нейтроны могут изменить направление спина в момент рассеяния на образце.

В результате получим четыре различных в общем случае коэффициента отражения: два основных, без изменения состояния (“++” и “--”), и два с изменением состояния (“+-” и “-+”). Из-за наличия взаимодействия каналов невозможно получить независимые уравнения для каждого коэффициента отражения. Фазовое уравнение принимает матричный вид, хотя схема его вывода остается аналогичной описанной в [6, 7, 9]:

$$\frac{d}{dx} \mathbf{B} = (\mathbf{E}^+ + \mathbf{B}\mathbf{E}^-) \mathbf{V} (\mathbf{E}^+ + \mathbf{B}\mathbf{E}^-). \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{B}$  – матрица коэффициентов отражения:

$$\mathbf{B} \equiv \begin{pmatrix} B_{++}(x, k) & B_{+-}(x, k) \\ B_{-+}(x, k) & B_{--}(x, k) \end{pmatrix}, \quad (2)$$

каждый элемент матрицы является коэффициентом отражения в определенном канале рассеяния и представляет собой функцию глубины  $x$  и волнового числа  $k = 2\pi/\lambda \sin \theta$ , где  $\lambda$  – длина волны падающих нейтронов,  $\theta$  – угол падения.

Уравнение (1) – не единственно возможная форма записи фазового уравнения. Например, в [10] предлагается выразить фазовое уравнение через логарифмическую производную показателя преломления и эйконал. Этот подход удобен для анализа задач оптики при нормальном падении луча на границу раздела сред. В нейтронной рефлектометрии при скользких углах падения более предпочтительна форма (1).

Матрица  $\mathbf{V}$  описывает потенциал взаимодействия в каждом канале:

$$\mathbf{V} \equiv \begin{pmatrix} V_{++}(x) & V_{+-}(x) \\ V_{-+}(x) & V_{--}(x) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Чаще всего потенциал взаимодействия является только функцией глубины. Но для некоторых веществ, ядра которых резонансно взаимодействуют с тепловыми нейтронами, может возникнуть зависимость потенциала от длины волны и, следовательно, от волнового числа. Примером такого вещества является гадолиний.

Матрицы  $\mathbf{E}^+$  и  $\mathbf{E}^-$  связаны с падающей и отраженной волнами соответственно:

$$\mathbf{E}^+ \equiv \begin{pmatrix} \frac{\exp(ikx)}{\sqrt{-2ik}} & 0 \\ 0 & \frac{\exp(ikx)}{\sqrt{-2ik}} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$\mathbf{E}^- \equiv \begin{pmatrix} \frac{\exp(-ikx)}{\sqrt{-2ik}} & 0 \\ 0 & \frac{\exp(-ikx)}{\sqrt{-2ik}} \end{pmatrix}.$$

Все произведения в уравнении (1) являются матричными и в общем случае некоммутативны. Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \delta_n(x) &= \text{Re}[N(x) b_n(x)], \\ \beta_n(x) &= \text{Im}[N(x) b_n(x)], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $b_n(x)$  – длина ядерного рассеяния нейтронов на глубине  $x$ ,  $N(x)$  – число частиц в единице объема на глубине  $x$ . Величина  $\delta_n(x)$  описывает пре-

ломление и отражение нейтронов в веществе,  $\beta_n(x)$  – поглощение.

Для магнитного рассеяния

$$\delta_m(x) = \mu(x) N(x) b_m(x), \quad \beta_m(x) = 0, \quad (6)$$

где  $b_m(x)$  – длина магнитного рассеяния нейтронов,  $\mu(x)$  – магнитный момент частиц на глубине  $x$  в магнетонах Бора. Мнимая часть длины рассеяния отсутствует, поскольку взаимодействие с магнитной подсистемой не приводит к поглощению нейтронов.

Тогда элементы матрицы потенциала  $\mathbf{V}$  могут быть представлены следующим образом [11]:

$$\begin{aligned} V_{++}(x) &= 4\pi[\delta_n(x) + \delta_m(x) \cos \alpha + i\beta_n(x)], \\ V_{--}(x) &= 4\pi[\delta_n(x) - \delta_m(x) \cos \alpha + i\beta_n(x)], \\ V_{+-}(x) &= V_{-+}(x) = 4\pi\delta_m(x) \sin \alpha. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь введена величина  $\alpha$  – угол между направлением магнитного момента падающих нейтронов и направлением магнитного момента частиц образца. Если в образце не ферромагнитное упорядочение, то  $\alpha$  различен в разных слоях. В геликоидальных системах с плавным поворотом магнитного момента угол является функцией глубины  $\alpha(x)$ . В случае несимметричного взаимодействия каналов рассеяния  $V_{+-}(x) \neq V_{-+}(x)$ , но в рефлектометрии поляризованных нейтронов такие задачи не рассматриваются.

Матричное уравнение (1) может быть представлено и в виде системы из четырех связанных дифференциальных уравнений для каждого коэффициента отражения. Такая система весьма громоздка для записи и неудобна для численного решения, хотя может быть полезна для теоретического анализа частных случаев при определенных значениях и соотношениях между элементами потенциала. Например, используя систему, легко показать, что, если  $V_{+-}(x) = V_{-+}(x)$ , то и  $B_{+-}(x) = B_{-+}(x)$ . Но для расчетных задач предпочтительнее более компактная матричная форма.

Рассмотрим важный частный случай магнитной коллинеарной системы. Возможны два значения угла:  $\alpha = 0^\circ$  (ферромагнитное упорядочение) или  $\alpha = 180^\circ$  (антиферромагнитное упорядочение). Тогда из (7) следует, что  $V_{+-}(x) = V_{-+}(x) = 0$ . Уравнение для коэффициента отражения  $B_{+-}(x)$  имеет вид (аргументы опущены для краткости):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} B_{+-} &= -\frac{1}{2ik} \{[(\exp(ikx) + B_{++}\exp(-ikx)) \times \\ &\times (\exp(ikx) + B_{--}\exp(-ikx)) + \\ &+ B_{+-}\exp(-2ikx)]V_{+-} + \\ &+ B_{+-}[(1 + B_{++}\exp(-2ikx))V_{++} + \\ &+ (1 + B_{--}\exp(-2ikx))V_{--}]\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Первое слагаемое, очевидно, обращается в ноль. Чтобы определить поведение второго слагаемого, необходимо рассмотреть граничное условие для  $B_{+-}$ . В [9, 12] было показано, что граничным условием является амплитуда волны, отраженной от полубесконечной подложки, рассчитанная по формуле Френеля:

$$B_{+-}(0, k) = \frac{k - n}{k + n}. \quad (9)$$

Здесь  $n = \sqrt{k^2 - 4\pi(\delta_{+-} + i\beta_{+-})} = \sqrt{k^2 - V_{+-}} = \sqrt{k^2} = k$ , т.к.  $V_{+-} = 0$ . Тогда граничное условие  $B_{+-}(0, k) = 0$ . Можно показать как аналитически, так и численно, что решением уравнения (8) при таких условиях будет  $B_{+-}(x, k) = \text{const} = 0$ . Это означает, что перемешивания каналов рассеяния в магнитно-коллинеарных системах нет. Система уравнений в этом случае превращается в два независимых уравнения для каждого канала, полностью идентичных фазовому уравнению из [7]:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} B_{++} &= -\frac{1}{2ik} V_{++} (\exp(ikx) + B_{++}\exp(-ikx)), \\ \frac{d}{dx} B_{--} &= -\frac{1}{2ik} V_{--} (\exp(ikx) + B_{--}\exp(-ikx)). \end{aligned} \quad (10)$$

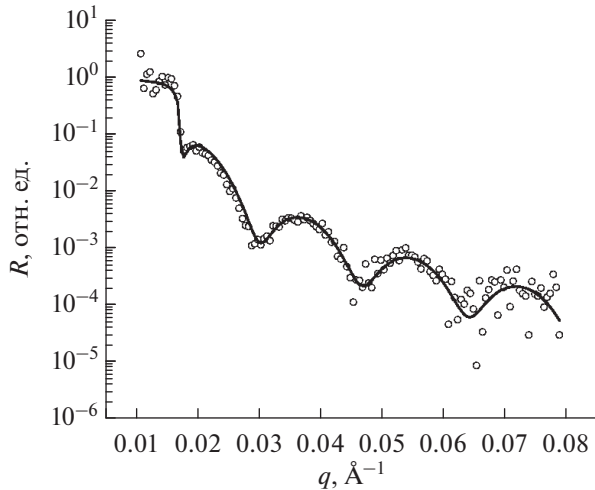
Матричное уравнение (1) может быть решено методом Рунге–Кутты, характеристики потенциала определяются при помощи алгоритма Левенберга–Марквардта [13], возможно применение и других алгоритмов спуска.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АПРОБАЦИЯ

С целью апробации метода были проведены эксперименты по рефлектометрии поляризованных нейтронов на следующих образцах:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(300 \text{ \AA})$  – немагнитная система, проверка возможности обработки простых данных;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(500 \text{ \AA})/\text{Nb}(50 \text{ \AA})$  – система с одним магнитным слоем, проверка возможности обработки данных без переворота спина;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(100 \text{ \AA})/\text{Fe}(250 \text{ \AA})/\text{Nb}(20 \text{ \AA})/\text{Fe}(250 \text{ \AA})/\text{Nb}(50 \text{ \AA})$  – система с двумя магнитными слоями, проверка возможности обработки данных при наличии рассеяния с переворотом спина.

Поверхность подложки совпадает с кристаллографической плоскостью (1  $\bar{1}$ 02). Все образцы были приготовлены на установке магнетронного распыления ULVAC (Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург) [14]. Базовое давление в камере роста составляло  $6 \times 10^{-7}$  Па, давление аргона 0.1 Па, температура комнатная, внешнее магнитное поле отсутствовало.

Нейтронные измерения проводились на времяпролетном рефлектометре поляризованных нейтронов РЕФЛЕКС [15], установленном на им-



**Рис. 1.** Экспериментальная (точки) и рассчитанная (сплошная линия) по результатам обработки рефлектометрические кривые для образца 1.

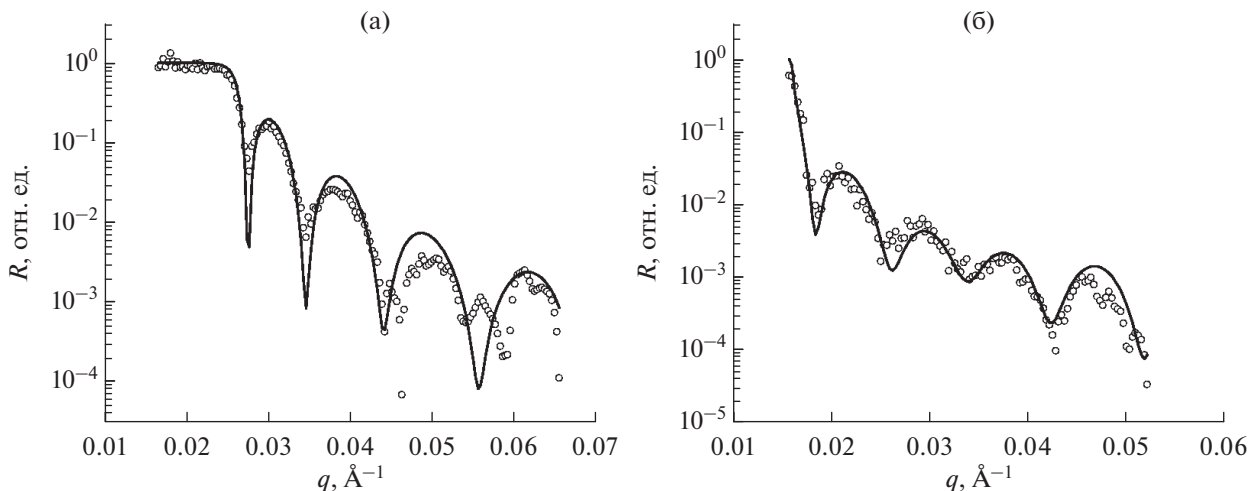
пульсном ядерном реакторе ИБР-2 (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна Московской обл.). На рис. 1 точками представлены экспериментальные рефлектометрические данные для образца 1 – тонкой пленки Nb. В результате обработки эксперимента с использованием метода фазово-амплитудных функций было установлено, что толщина пленки составляет 325 Å. Средние величины шероховатости на границе раздела с подложкой и на поверхности пленки не превышают 4 Å. На поверхности образовался окисленный слой Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной 25 Å. Рефлектометрическая кривая, рассчитанная по определенным параметрам, также представлена на рис. 1. Несоответствие с экспериментальными данными составляет 5.4%.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные для образца Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Nb(100 Å)/Fe(500 Å)/Nb(50 Å). Данный образец снимали в магнитном поле напряженностью 3 кЭ, он находился в состоянии насыщения. Регистрировали нейтроны с поляризацией “+” и “–”. Состояния с изменением спина отсутствуют, поскольку направление намагниченности параллельно спину нейтронов.

По результатам обработки определена следующая структура образца 2: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Nb(114 Å)/Fe(508 Å)/Nb(26)/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(29 Å). Характерная шероховатость поверхности не превышает 8 Å. Образец действительно находится в ферромагнитном состоянии, угол направления намагниченности слоя Fe и спином нейтронов в состоянии “+” равен 0°. Несоответствие между расчетной и экспериментальной кривыми составляет 13% для поляризации “+” и 6% для поляризации “–”. Параметры структуры определяли так, чтобы одновременно обеспечить наиболее оптимальное согласие двух спектров.

Образец 3 перед началом измерений был намагничен до насыщения, рефлектометрические кривые были получены в поле 100 Э. На рис. 3 приведены экспериментальные данные в сравнении с расчетными. Расхождения кривых составляют 13% для поляризации “++”, 10% для “--” и 12% для “+-”.

В данном образце наблюдалось слабое рассеяние нейтронов с переворотом спина (рис. 3в) с поляризацией “+-” и “-+”. Как и следует из теории, эти два типа поляризации совпадают друг с другом в пределах экспериментальной погрешности. Для анализа была взята поляризация “+-”, поскольку в этом случае меньше статистического шума. Наличие рассеяния с переворотом спина свидетельствует о формировании в образце



**Рис. 2.** Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) рефлектометрические кривые для образца 2 и поляризации “+” (а) и “–” (б).

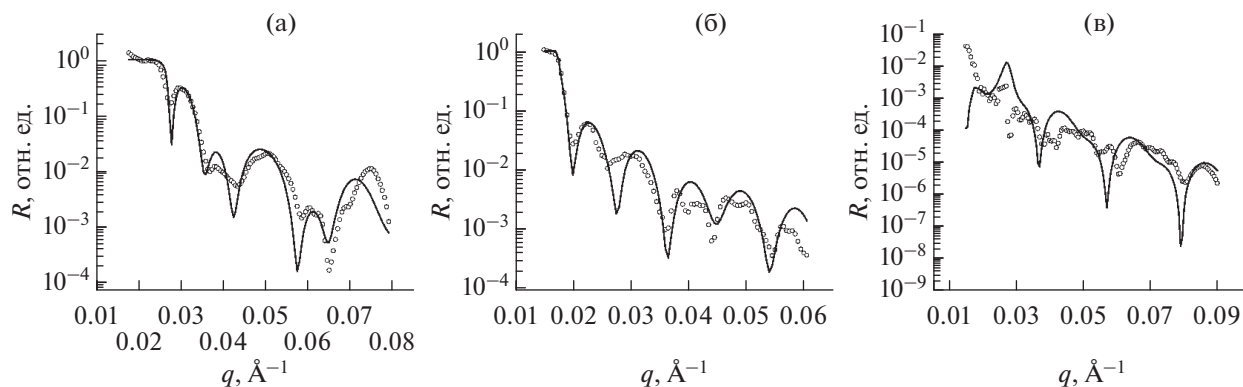


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) рефлектометрические кривые для образца 3 и поляризации “+” (а), “-” (б) и “+-” (в).

слабо неколлинеарного упорядочения магнитных моментов слоев Fe.

В результате анализа было установлено, что образец имеет следующую структуру:  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Nb}(88 \text{ \AA})/\text{Fe}(248 \text{ \AA})/\text{Nb}(21 \text{ \AA})/\text{Fe}(256 \text{ \AA})/\text{Nb}(29 \text{ \AA})/\text{Nb}_2\text{O}_5(31 \text{ \AA})$ . Эти значения хорошо согласуются с номинальными параметрами, заданными при напылении, что свидетельствует о высоком качестве образца. Шероховатость поверхности не превышает  $5 \text{ \AA}$ . Самой размытой оказалась граница между прослойкой Nb и ближайшим к поверхности слоем Fe. Это можно объяснить диффузией Fe в слой Nb еще во время напыления. При этом нет следов интенсивной диффузии из ближайшего к подложке слоя Fe в буферный слой Nb. Связано это с тем, что в тонких слоях обычно не успевают сформироваться кристаллическая решетка, структура слоя близка к аморфной, имеется множество точечных и линейных дефектов. В результате такой слой оказывается более рыхлым. Кроме того, возможен островковый рост тонкого слоя Nb, тогда атомы Fe заполняют пространства между островками, формируя размытую ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) межслойную границу.

Магнитные моменты слоев Fe отклонены от направления внешнего поля на небольшие углы ( $9^\circ$  и  $4^\circ$ ) в разные стороны в плоскости слоев, суммарный момент образца отклонен от направления поля на  $6.5^\circ$ . Неодинаковость углов может быть обусловлена наличием собственной магнитной анизотропии в исследуемой пленке.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен и экспериментально проверен метод фазово-амплитудных функций для анализа данных рефлектометрии поляризованных нейтронов. Матричное дифференциальное уравнение для многоканального рассеяния было приведено к виду, удобному для практического использования в расчетных зада-

чах нейтронной рефлектометрии. Для решения уравнения предлагается использовать метод Рунге–Кутты, для определения характеристик потенциала взаимодействия – алгоритм Левенберга–Марквардта. Были получены экспериментальные рефлектометрические спектры для образцов с различным магнитным состоянием. Во всех случаях обработка кривых с использованием предлагаемого метода позволила определить как структурные, так и магнитные характеристики образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что метод фазово-амплитудных функций может использоваться для моделирования и анализа экспериментальных данных в рефлектометрии поляризованных нейтронов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021)).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г. Рефлектометрия поляризованных нейтронов. М.: Физматлит, 2014. 220 с.
2. Majkrzak C.F. // Physica B. 1991. V. 173. № 1–2. P. 75. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90037-F](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90037-F)
3. Ковалев А.В. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 669. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0163.199307f.0085>
4. Abeles F. // Ann. Physique. 1950. V. 12. № 5. P. 596. <https://doi.org/10.1051/anphys/195012050596>
5. X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Lecture Notes in Physics 770 / Ed. Daillant J., Gibaud A Heidelberg: Springer, 2009. 360 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88588-7>
6. Calogero F. Variable Phase Approach to Potential Scattering. N.Y.: Academic Press Inc., 1967. 243 p.
7. Бабиков В.В. Метод фазовых функций в квантовой механике. М.: Наука, 1976. 288 с.



8. *Talukdar B., Chattarji D., Banerjee P.* // *J. Phys. G.* 1977. V. 3. № 6. P. 813.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4616/3/6/012>
9. *Саламатов Ю.А., Кравцов Е.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 5. С. 3.  
<https://doi.org/10.31857/S1028096021050174>
10. *Крайнов В.П., Пресняков Л.П.* // *УФН.* 1993. Т. 163. № 7. С. 85.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0163.199307f.0085>
11. *Lekner J.* *Theory of Reflection of Electromagnetic and Particle Waves.* Dordrecht: Springer Science–Business Media, 1987. 281 p.
12. *Costa E.D’M., Cordeiro L., Lemes N.H.T., Braga J.P.* // *Química Nova.* 2016. V. 39. № 7. P. 882.  
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160061>
13. *Поляк Б.Т.* // *Тр. Ин-та системного анализа РАН.* 2006. Т. 28. С. 48.
14. Лаборатория квантовой наноспинтроники (оборудование). [http://www.imp.uran.ru/?q=ru/laboratory\\_equipment&lab=10](http://www.imp.uran.ru/?q=ru/laboratory_equipment&lab=10)
15. Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка. Установка РЕФЛЕКС. <http://flnph.jinr.ru/ru/facilities/ibr-2/instruments/reflex>

## Phase-Amplitude Function Method in Polarized Neutron Reflectometry

**Yu. A. Salamatov<sup>1, \*</sup>, E. A. Kravtsov<sup>1, 2, \*\*</sup>, V. V. Sadilov<sup>3</sup>,  
A. V. Nagorny<sup>3, 4, 5</sup>, V. V. Proglyado<sup>1</sup>, M. A. Milyaev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch RAS, Ekaterinburg, 620137 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

<sup>3</sup>*The Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia*

<sup>4</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 01601 Ukraine*

<sup>5</sup>*Institute of Environmental Geochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 03142 Ukraine*

\*e-mail: [salamatov@imp.uran.ru](mailto:salamatov@imp.uran.ru)

\*\*e-mail: [kravtsov@imp.uran.ru](mailto:kravtsov@imp.uran.ru)

The transformation of the phase equation into a matrix form is given, which makes it possible to simultaneously calculate all scattering channels in the reflectometry of polarized neutrons. Interaction potentials are presented explicitly. A special case of a system with collinear ordering of magnetic moments is analyzed. The possibility of solving the inverse problem and experimental determination of the characteristics of multilayer systems with different magnetic states by simultaneous analysis of reflectometry curves for different types of neutron polarization is shown.

**Keywords:** polarized neutron reflectometry, multilayer nanoheterostructures, interaction potentials, non-linear differential equation, non-linear matrix equation, Runge–Kutta method, Levenberg–Marquardt algorithm.



УДК 537.622

## СТРУКТУРА И МАГНЕТИЗМ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ СВЕРХРЕШЕТОК Gd/MgO/Fe

© 2022 г. Е. М. Якунина<sup>а, \*</sup>, Е. А. Кравцов<sup>а, b, \*\*</sup>, Д. И. Девятериков<sup>а</sup>, В. В. Проглядо<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620075 Россия

\*e-mail: eyakuninaart@gmail.com

\*\*e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 25.03.2022 г.

Наноструктуры на основе сверхрешеток Gd/MgO/Fe – искусственный ферромагнитный материал, в котором обменное взаимодействие магнитных моментов слоев Fe через промежуточные диэлектрические и редкоземельные слои может приводить к магнитным конфигурациям, не реализующимся в хорошо изученных системах Fe/Cr и Fe/MgO/Fe. В настоящей работе были исследованы особенности структуры и магнитные свойства серии сверхрешеток Nb (20 нм)/[Gd (5 нм)/MgO (*t* нм)/Fe (5 нм)]<sub>x6</sub>/Nb (5 нм) с различной толщиной слоев диэлектрика MgO (*t* = 0, 0.4, 0.8 и 1.2 нм). Данные рентгеновской рефлектометрии высокого разрешения подтвердили формирование слоистой структуры сверхрешеток с толщинами слоев, близкими к номинальным, и величиной среднеквадратичной шероховатости границы раздела равной 10% от общей толщины слоя. Вибрационная магнитометрия выявила различие в петлях гистерезиса намагниченности образца без слоя MgO и образцов, содержащих слои MgO разной толщины. Образец без слоев диэлектрика имеет существенно меньшую величину намагниченности насыщения.

**Ключевые слова:** слоистые магнитные наноструктуры, магнитное упорядочение, эффект гигантского туннельного магнитосопротивления, магнитные многослойные материалы, магнитные сверхрешетки, спин-зависимое рассеяние электронов, обменная связь, редкоземельный металл.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120329

### ВВЕДЕНИЕ

Металлическая спинтроника – новейшая ветвь микроэлектроники, предполагающая манипуляцию спином электронов в металлических наноструктурах для записи, хранения и передачи информации. Основные объекты металлической спинтроники – слоистые наноструктуры, образованные чередующимися слоями из ферромагнитных металлов и немагнитного металла или диэлектрика. Наиболее популярным видом диэлектрических прослоек является оксид магния (MgO). Было установлено, что при добавлении прослоек MgO их взаимодействие с атомами металлов создает сложные эффекты, влияющие на формирование магнитных свойств всей структуры [1, 2]. Как показали недавние исследования [3, 4], процессами перемагничивания в ферромагнитных слоях можно управлять, помещая прослойку MgO между металлическими слоями и варьируя ее толщину [5, 6]. Можно ожидать, что расположение MgO относительно различных типов металлических слоев, а также их толщина будут определять

сложные магнитные конфигурации в таких наноструктурах.

Эффект гигантского магнитосопротивления – явление, возникающее в магнитных многослойных материалах на основе переходных металлов, которое представляет большое практическое значение для их применения в качестве элементов устройств спинтроники [7]. Наноструктуры на основе Fe/Cr – это классические системы, в которых проявляется данный эффект [8, 9] за счет спин-зависимого рассеяния электронов и осциллирующего обменного взаимодействия магнитных моментов Fe, разделенных тонкими слоями Cr. Другой технологически важной системой являются наноструктуры Fe/MgO/Fe, в них гигантское туннельное магнитосопротивление возникает за счет спин-зависимого туннелирования электронов через слой диэлектрика MgO [10, 11].

Среди редкоземельных ферромагнитных металлов гадолиний (Gd) является одним из наиболее привлекательных для использования в метал-

лических наноструктурах, благодаря его уникальным магнитным и электрическим свойствам [12]. В нескольких исследованиях [13, 14] упомянуто, что намагниченность на поверхности Gd антиферромагнитно связана с объемной намагниченностью. Кроме того, Gd известен как материал, который демонстрирует большое спин-орбитальное расщепление Рашбы на поверхности [15]. Поскольку вклады на границе раздела сред в туннельное магнитосопротивление значительно сильнее, чем вклады в объеме [16, 17], определение характеристик туннельного магнитосопротивления является одним из наиболее эффективных методов исследования границы раздела магнитных материалов.

Наноструктуры Gd/MgO/Fe – это новая система, в которой межслойная связь магнитных моментов Fe обеспечивается посредством чередования тонких слоев диэлектриков, переходных и редкоземельных металлов [18]. В настоящее время наноструктуры подобного типа изучены слабо. Существует всего несколько публикаций по исследованию систем на основе Gd/MgO/Fe [19, 20]. На данный момент неизвестно, как магнитные моменты Fe будут взаимодействовать через тонкую прослойку MgO со слоями редкоземельного металла Gd, а также какие эффекты могут быть сформированы в результате. Настоящее исследование направлено на создание, анализ структурных особенностей и магнитных свойств систем на основе сверхрешеток Gd/MgO/Fe. Результаты работы являются важной частью понимания, как формируется микроскопическая картина перемагничивания в системах Gd/MgO/Fe в зависимости от характеристик слоев MgO и Gd.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серия из четырех сверхрешеток Nb/[Gd/MgO/Fe]<sub>x6</sub>/Nb с различной толщиной слоев диэлектрика MgO синтезирована методом высоковакуумного магнетронного напыления на подложки SiO<sub>2</sub> при комнатной температуре. В качестве буфера был использован слой Nb толщиной 20 нм. Для защиты от окисления готовые структуры также покрывали слоем Nb толщиной 5 нм. Дальнейшие исследования были проведены на четырех образцах Nb (20 нм)/[Gd (5 нм)/MgO (t нм)/Fe (5 нм)]<sub>x6</sub>/Nb (5 нм), различающихся толщиной слоев диэлектрика: t = 0 нм (образец 1), t = 0.4 нм (образец 2), t = 0.8 нм (образец 3) и t = 1.2 нм (образец 4). Скорость напыления каждого материала определяли с помощью оптического профилометра Zygo New View 7300 по известному времени напыления и измеренной на профилометре высоте “ступеньки”.

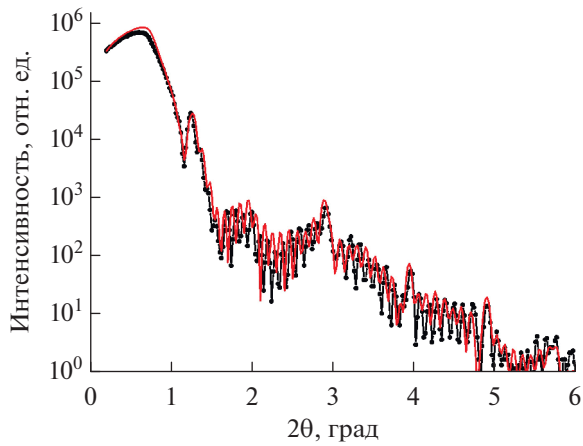
Структурную характеризацию исследуемых образцов осуществляли методами рентгеновской рефлектометрии высокого разрешения. Измере-

ния были выполнены на дифрактометре Empyrean PANalytical с использованием CoK<sub>α</sub>-излучения в геометрии параллельного пучка. Параллельный пучок сформирован с помощью рентгеновского зеркала W/Si, установленного на первичном пучке; параллельного пластинчатого коллиматора и плоского графитового монохроматора, установленных на вторичном пучке. Щель для падающего луча составляла 0.08 мм, для дифрагированного луча – 0.1 мм. Анализ рентгеновских данных проводили с помощью коммерческих программ PANalytical X'Pert Reflectometry и X'Pert Epitaxy. Магнитные свойства образцов исследовали методом вибрационной магнитометрии, измерения проводили при комнатной температуре.

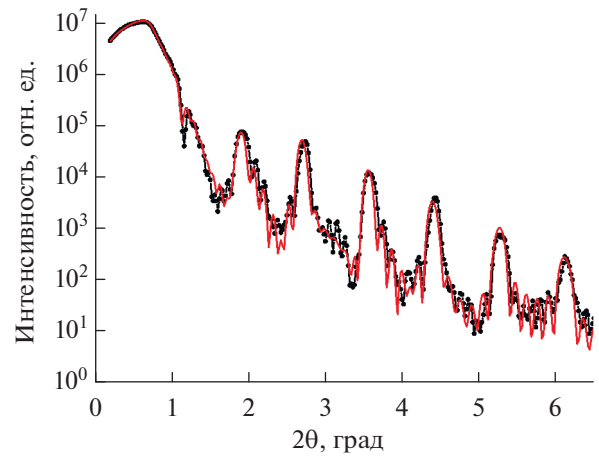
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Толщину слоев, плотность материалов и среднеквадратичную шероховатость границ раздела определяли методом рентгеновской рефлектометрии высокого разрешения. Установлено, что структура всех образцов идентична. На рис. 1–4 показаны экспериментальные рефлектометрические кривые (символы) и кривые наилучшего соответствия модели (линия). Параметры модельных кривых приведены в соответствующих табл. 1–3. Отметим, что толщины слоев близки к номинальным, а сформированная слоистая структура имеет довольно четкие границы раздела: шероховатость на границе между слоями составляет приблизительно 10% от толщины самого слоя. Как можно заметить, вид рефлектограммы для образца 1 значительно отличается от рефлектограмм для остальных образцов. Причина такого поведения в том, что в отсутствие прослойки MgO из-за равенства толщин слоев Fe и Gd по условиям симметрии становятся запрещенными рефлексы четных порядков. При наличии прослойки MgO появляются рефлексы четных порядков, как видно на рис. 2–4. Буферный, более толстый слой Nb, выращен непосредственно на подложке, поэтому его структура отличается от структуры более тонкого защитного слоя, что объясняет значительное различие в данных по плотности двух слоев ниобия, приведенных ниже в табл. 1–3.

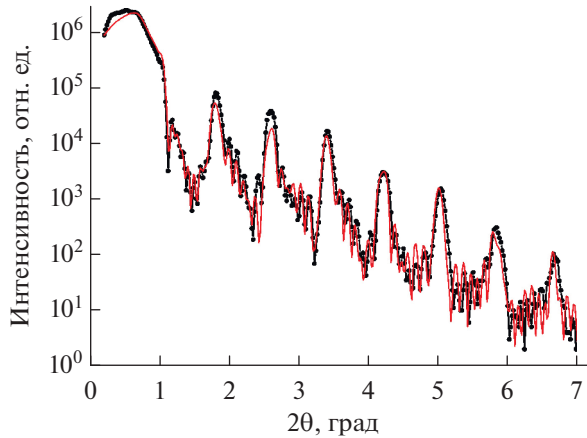
Макроскопические магнитные свойства изучали с помощью лабораторного вибрационного магнитометра. На рис. 5 приведены кривые намагничивания для исследуемых образцов. Как видно из приведенного графика, введение прослойки MgO существенно изменяет магнитные свойства исследуемых систем и приводит к значительному увеличению намагниченности насыщения. Величина намагниченности насыщения в сверхрешетках с прослойками MgO примерно соответствует ее значению для не взаимодействующих пленок Fe, вклад в намагниченность от слоев Gd не обнаружен. Для образца 1 намагниченность насыщения меньше, что предполагает наличие магнитного момента в слоях Gd, который



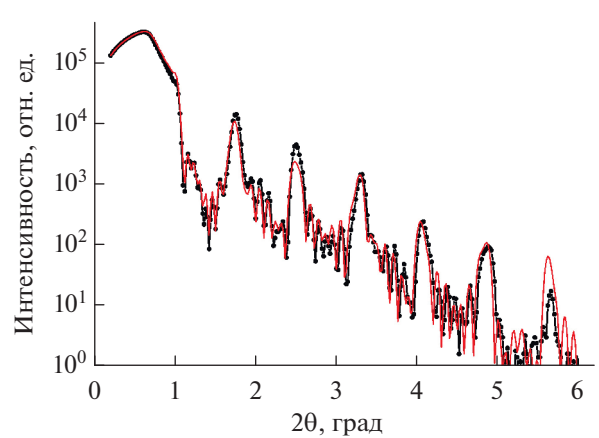
**Рис. 1.** Экспериментальная рентгеновская рефлектограмма образца 1 (символы) и модельная кривая (линия).



**Рис. 2.** Экспериментальная рентгеновская рефлектограмма образца 2 (символы) и модельная кривая (линия).



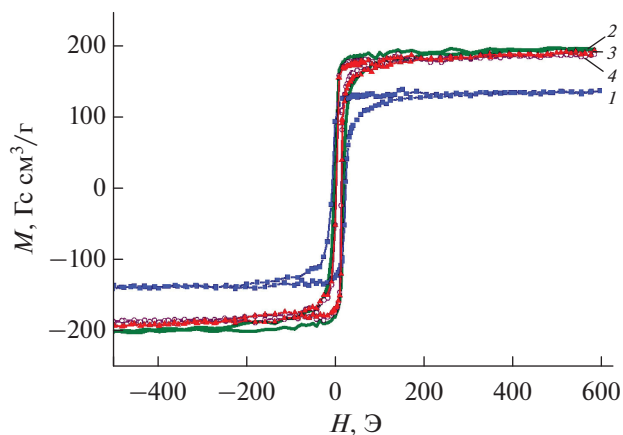
**Рис. 3.** Экспериментальная рентгеновская рефлектограмма образца 3 (символы) и модельная кривая (линия).



**Рис. 4.** Экспериментальная рентгеновская рефлектограмма образца 4 (символы) и модельная кривая (линия).

**Таблица 1.** Структурные параметры образца 1 с толщиной слоев диэлектрика  $\text{MgO } t = 0$ , полученные после обработки данных рентгеновской рефлектометрии

Материал слоя	Толщина слоя, нм	Шероховатость на границе раздела слоев, нм	Плотность, $\text{г/см}^3$
Nb	19	0.7	9.4
Gd	4.3	0.5	7.4
Fe	4.8	0.5	7.6
Nb	4.1	0.4	8.7
$\text{NbO}_2$	2.5	0.4	5.4



**Рис. 5.** Петли магнитного гистерезиса сверхрешеток с различной толщиной слоя MgO  $t$  от 0 до 1.2 нм: образец 1 (1), образец 2 (2), образец 3 (3), образец 4 (4).

антипараллелен магнитному моменту в слоях Fe. Таким образом, в системе Fe/Gd суммарный магнитный момент представляет собой разность моментов Fe и Gd, причем магнитный момент в слоях Gd сохраняется при температурах выше температуры Кюри объемного Gd.

Таким образом, наличие диэлектрической прослойки препятствует обменному взаимодействию Fe и Gd и суммарный магнитный момент определяется суммой коллинеарно упорядоченных магнитных моментов слоев Fe и Gd. В результате анализа кривых намагничивания исследуемых образцов были вычислены следующие параметры: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность, их величины приведены в табл. 4.

**Таблица 2.** Структурные параметры образца 3 с толщиной слоев диэлектрика MgO  $t = 0.8$  нм, полученные после обработки данных рентгеновской рефлектометрии

Материал слоя	Толщина слоя, нм	Шероховатость на границе раздела слоев, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Nb	20.5	0.4	7.8
Gd	4.8	0.1	7.8
MgO	1.4	0.1	3.2
Fe	4.4	0.5	8.1
Nb	4.3	0.3	9.3
NbO <sub>2</sub>	2.8	0.4	5.4

**Таблица 3.** Структурные параметры образца 4 с толщиной слоев диэлектрика MgO  $t = 1.2$  нм, полученные после обработки данных рентгеновской рефлектометрии

Материал слоя	Толщина слоя, нм	Межслойная шероховатость, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Nb	20.5	0.8	8.8
Gd	4.8	0.4	7.8
MgO	1.7	0.1	3.2
Fe	4.5	0.4	8
Nb	4.2	0.4	9.1
NbO <sub>2</sub>	2.6	0.5	5.4

**Таблица 4.** Параметры образцов 1–4, полученные методом вибрационной магнитометрии

Образец	Толщина слоя MgO $t$ , нм	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность насыщения, Гс · см <sup>3</sup> /г	Остаточная намагниченность, Гс · см <sup>3</sup> /г
1	0	16	140	120
2	0.8	10	190	150
3	1.4	8	200	155
4	1.7	8	190	155

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы структурные особенности и магнитные свойства наносистем на основе сверхрешеток Nb(20 нм)/[Gd(5 нм)/MgO( $t$  нм)/Fe(5 нм)]<sub>x6</sub>/Nb(5 нм) с различной толщиной слоев диэлектрика MgO ( $t = 0, 0.4, 0.8$  и  $1.2$  нм). Методами рентгеновской рефлектометрии подтвердили формирование слоистой структуры сверхрешеток с толщинами слоев, близкими к номинальным, и величиной среднеквадратичной величины шероховатости границ раздела, приблизительно равной 10% от толщины самого слоя. В отсутствие прослойки MgO из-за равенства толщин слоев Fe и Gd, исчезают рефлексы четных порядков.

Магнитометрические исследования показали, что петли гистерезиса имеют форму, характерную для подобных структур. Величина магнитных полей насыщения оказалась равной приблизительно 300 Э. Обнаружено, что образец 1, не содержащий слой диэлектрика, имеет существенно меньшую величину намагниченности насыщения, чем образцы с прослойкой MgO. Это означает, что в образце 1 магнитный момент слоев Gd антипараллелен магнитному моменту слоев Fe. Таким образом, в системе Fe/Gd суммарный магнитный момент представляет собой разность моментов Fe и Gd. Наличие диэлектрической прослойки препятствует обменному взаимодействию Fe и Gd, и суммарный магнитный момент определяется суммой коллинеарно упорядоченных магнитных моментов слоев Fe и Gd.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021). Рентгеноструктурные измерения выполнены в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема "Спин" № 122021000036-3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hellman F., Hoffmann A., Tserkovnyak Ya. et al. // *Rev. Modern Phys.* 2017. V. 89. P. 025006. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025006>
- Yu G.-H., Peng W.-L., Zhang J.-Ya. // *Rare Metals.* 2017. V. 36. P. 155. <https://www.doi.org/10.1007/s12598-017-0880-2>
- Якунина Е.М., Кравцов Е.А., Хайдуков Ю.Н. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след.* 2021. № 8. С. 16. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096021080185>
- Якунина Е.М., Кравцов Е.А., Хайдуков Ю.Н. и др. // *ФТТ.* 2021. № 9. С. 1306. <https://www.doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51256.21H>
- Yanga G., Zhang J.-Y., Jiang S.-L. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 396 P. 705. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.012>
- Kozioł-Rachwał A., Janus W., Szpytma M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 141603. <https://doi.org/10.1063/1.5112093>
- Ennen I., Kappe D., Rempel T. et al. // *Sensors.* 2016. V. 16. P. 904. <https://www.doi.org/10.3390/s16060904>
- Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2472. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
- Binasch G., Grunberg P., Saurenbach F., Zinn W. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 4828. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.4828>
- Якунина Е.М., Боднарчук В.И., Проглядо В.В. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис- след.* 2014. № 1. С. 30. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352814100205>
- Parkin S.S.P., Kaiser C., Panchula A. et al. // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 862. <https://www.doi.org/10.1038/nmat1256>
- Elliott R.J. // *Magnetic Properties of the Rare Earth Metals.* 1972. P. 1. [https://www.doi.org/10.1007/978-1-4757-5691-3\\_1](https://www.doi.org/10.1007/978-1-4757-5691-3_1)
- Heinemann M., Temmerman W.M. // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 4348. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4348>
- Weller D., Alvarado S.F., Gudat W. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. № 14. P. 1555. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1555>
- Krupin O., Bihlmayer G., Starke K. et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. № 20. P. 201403. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.201403>
- LeClair P., Swagten H.J.M., Kohlhepp J.T. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2933>
- Zhang S., Levy P.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 5660. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5660>
- Zhu T., Xiang X., Shen F. et al. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 094423. <https://www.doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094423>
- Takahashi Y.T., Shiota Y., Miwa S. et al. // *IEEE Transactions on Magnetism.* 2013. V. 49. P. 4417. <https://www.doi.org/10.1109/TMAG.2013.2247745>
- Funabashia N., Higashida R., Aoshima K., Machida K. // *AIP Adv.* 2019. V. 9. P. 035336. <https://doi.org/10.1063/1.5080147>

## Structure and Magnetism of Nanosystems Based on Gd/MgO/Fe Superlattices

E. M. Yakunina<sup>1, \*</sup>, E. A. Kravtsov<sup>1, 2, \*\*</sup>, D. I. Devyaterikov<sup>1</sup>, V. V. Proglyado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metal Physics, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620075 Russia*

*\*e-mail: yakuninaart@yandex.ru*

*\*\*e-mail: kravtsov@imp.uran.ru*

Nanostructures based on Gd/MgO/Fe superlattices are an artificial ferromagnetic material in which the exchange interaction of the magnetic moments of Fe layers through intermediate dielectric and rare-earth layers can lead to magnetic configurations that are not realized in the well-studied Fe/Cr systems and Fe/MgO/Fe. In this work, we investigated the complex structural and magnetic properties of a series of superlattices Nb(20 nm)/[Gd(5 nm)/MgO(*t* nm)/Fe(5 nm)]<sub>*x*6</sub>/Nb(5 nm) with different thicknesses of MgO dielectric layers (*t* = 0, 0.4, 0.8, and 1.2 nm). High-resolution X-ray reflectometry data confirmed the formation of a layered structure of superlattices with layer thicknesses close to nominal and sharp interlayer boundaries. Vibration magnetometry revealed a difference in the hysteresis loops of a sample without MgO layer and samples in which MgO layers of different thicknesses were present. A sample with zero thickness of the dielectric layers has a significantly lower saturation magnetization.

**Keywords:** layered magnetic nanostructures, magnetic ordering, giant tunneling magnetoresistance effect, magnetic multilayer materials, magnetic superlattices, spin-dependent electron scattering, exchange coupling, rare earth metal.

УДК 537.5

## ОСОБЕННОСТИ МАГНИТООПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОСТРУКТУР, СФОРМИРОВАННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

© 2022 г. А. В. Проказников<sup>а</sup>, \*, В. А. Папорков<sup>б</sup>, \*\*, В. А. Чириков<sup>б</sup><sup>а</sup>Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева,  
Ярославль, 150007 Россия<sup>б</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
Ярославль, 150003 Россия

\*e-mail: prokaznikov@mail.ru

\*\*e-mail: pva@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 22.02.2022 г.

Исследованы магнитооптические эффекты в наноструктурированных системах, сформированных в различных технологических режимах ионной обработки поверхности некоторых материалов. Установлено, что в системах, в состав подложек которых входит свинец, при определенных режимах обработки поверхности формируются структуры, дающие магнитооптический отклик при комнатной температуре, который характерен для систем при наличии магнитных вихрей. Экспериментально и методом компьютерного моделирования изучены условия появления магнитных вихрей в исследуемых системах.

**Ключевые слова:** ионная обработка поверхности, режимы обработки в аргоновой плазме, магнитооптические эффекты в наноструктурированных системах, наноструктуры халькогенидов свинца, магнитные вихри, нанопленки кобальта.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120226

### ВВЕДЕНИЕ

Топологические особенности магнитных структур привлекают внимание большого числа научных коллективов ввиду перспективы их применения в качестве носителей единиц информации при создании компактной магнитной памяти [1, 2]. В настоящее время большое внимание уделяется разработке магнитной памяти, основанной на топологических особенностях магнитных структур. Одним из первых исследований в этом направлении является работа [3], в которой сформулированы принципы функционирования магнитной памяти, основанной на движении доменных стенок в магнитных нанопроводах вследствие импульсов спин-поляризованного тока. В последующих работах в этом направлении была принята концепция уменьшения размеров элементарных магнитных конфигураций за счет использования топологических вихревых магнитных структур [4–8]. К настоящему времени представлено большое число работ в области разработки и миниатюризации магнитной памяти на основе топологических магнитных структур в конденсированных средах пониженной размерности, в том числе

и со сложной топологией поверхности [9, 10]. Топология поверхности играет существенную роль в стабилизации и управлении параметрами магнитных структур нанометровых размеров ввиду того, что на искривленных поверхностях вихревые структуры становятся более устойчивыми [11]. Изготовление нанометровых структур с искривленной поверхностью представляет собой отдельную технологическую проблему, которая может быть решена различными способами [12–14]. Одним из таких способов является ионная обработка поверхности различных материалов [15].

При определенном подборе параметров ионной обработки возможно формирование структур на поверхности различных материалов в широком диапазоне масштабов – от микрометров до нанометров. Подобная обработка приводит к появлению новых свойств у материалов, например, к появлению различной окраски наноструктурированной поверхности кремниевых структур [16]. Металлическое покрытие магнитными наноструктурированными материалами также вносит свои характерные особенности в физические свойства сформированных объектов [17].

Большой интерес научных групп вызывает изменение магнитного состояния и положения магнитных вихрей. Ряд работ посвящен исследованию быстрых процессов изменения магнитного состояния, в частности, тонких слоистых пленочных структур с кобальтом (например, [18]). Рассматривают два основных процесса, ответственных за сверхбыстрые изменения в спиновой подсистеме. Один из механизмов связан с изменениями плотности состояний с разной ориентацией спинов за счет изменения обменного параметра. Другой механизм – с рождением магнонов в подсистеме горячих электронов со спином. Настоящее исследование позволяет указать путь исключения процессов перемагничивания и размагничивания при функционировании магнитных устройств на скирмионах в противоположность схеме, предложенной в [7].

Управление состояниями и положением магнитных вихрей вызывает особый интерес. В [19] представлены исследования в области конструирования магнитной памяти, содержащей ячейки с магнитными вихрями, состояние которых контролируют с помощью переменного тока. В [20] предложены структуры логических элементов на основе свойств устойчивых топологических вихревых конфигураций (скирмионов). В [21] изучали динамику резонансного перемещения магнитного вихря в схеме с тремя контактами. Таким образом, для разработки и создания магнитной памяти, а также технологии обработки информации на основе магнитных вихревых структур необходимо детальное исследование путей конкретной реализации предложенных научных идей.

## ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Образец с трехмерной магнитной наноструктурой создавали в сложном технологическом процессе перераспыления одновременно двух мишеней – кобальта и титана – в аргоновой плазме (время обработки  $t = 102$  с) на кремниевой подложке. Такой способ обработки приводит к замещению кобальта наноструктурированным титаном, а специфика подобного процесса описана в научной литературе [22]. После формирования хаотически расположенных наностолбиков, покрытых титаном на кремниевой подложке, с характерными размерами менее 100 нм наносили слой кобальта толщиной 100 нм методом магнетронного напыления. После стадии перераспыле-

ния образец представлял собой хаотически расположенные кремниевые, покрытые титаном “микростолбики” неправильной формы. Форма магнитной части (кобальт) отдельного объекта близка к эллиптической. Внутри этой эллиптической кобальтовой структуры находится кремниевое, покрытое титаном основание (рис. 1). Типичный размер отдельных “столбикообразных” структур  $\Lambda$  составлял порядка 50–100 нм. Окончательный результат после магнетронного напыления слоя кобальта толщиной  $\sim 100$  нм приведен на рис. 1а (образец 1). Характерный диаметр магнитной части трехмерных эллипсоидных структур  $\sim 100$  нм соответствует по порядку величины размерам вихревых структур.

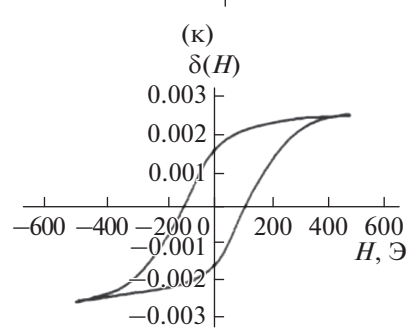
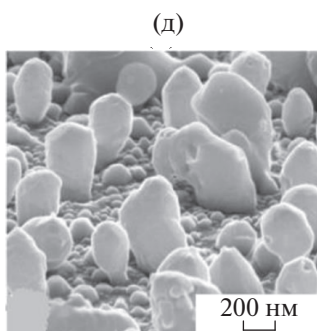
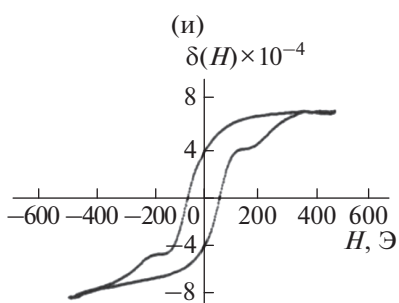
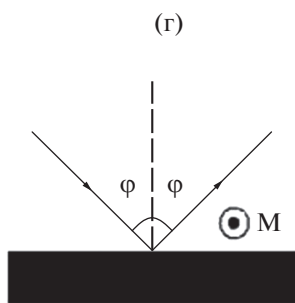
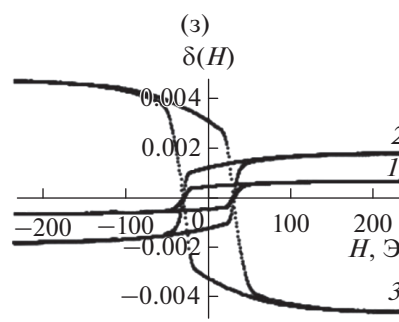
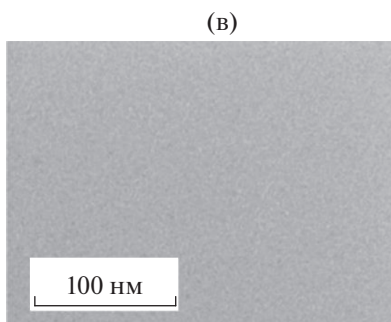
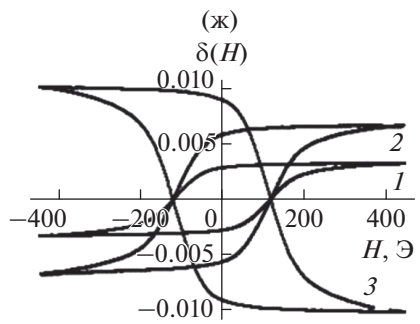
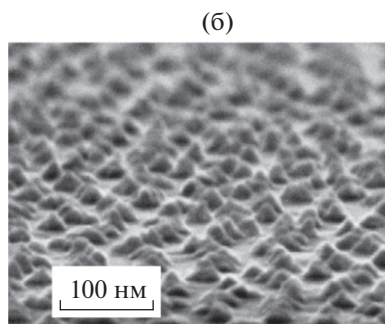
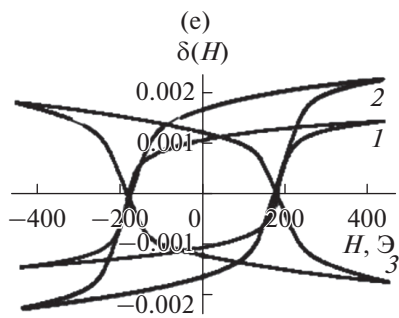
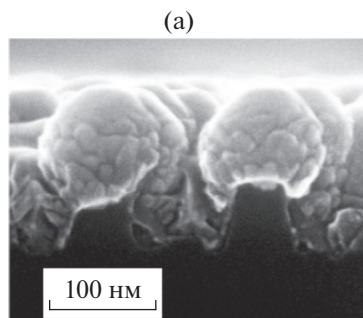
Структуры другого вида формировались следующим образом. Изготовление образца включало в себя напыление на кремниевую подложку тантала в качестве выравнивающего слоя, затем наносили слой алюминия толщиной 1 мкм, после чего проводили анодирование в щавелевой кислоте ( $H_2C_2O_4$ ) с последующим травлением слоя пористого алюминия в смеси  $H_3PO_4$  и  $CrO_3$ . В результате технологических операций сформировались хаотически расположенные “нанохолмики” ( $Al_2O_3$ ) различных размеров, находящиеся на некотором расстоянии друг от друга. На заключительном этапе магнетронным способом напыляли слой кобальта толщиной 8 нм. Изображение поверхности образца приведено на рис. 1б (образец 2).

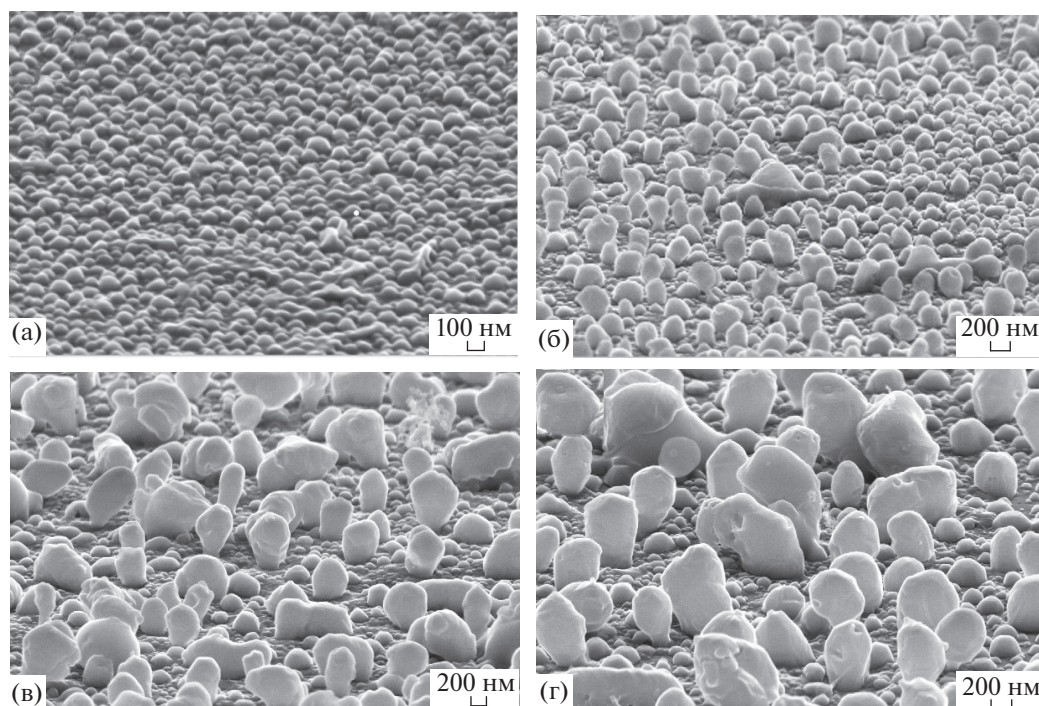
Для сравнения и более детального анализа результатов измерений был изготовлен тестовый образец с однородной пленкой кобальта толщиной 6 нм на кремниевой подложке, напыленной магнетронным способом. Изображение поверхности образца приведено на рис. 1в (образец 3).

В настоящей работе пленки PbSe толщиной 3 мкм были выращены на кристаллической кремниевой подложке Si(111) с буферным слоем  $CaF_2$  толщиной 2–4 нм методом молекулярно-лучевой эпитаксии [23]. Пленки селенида свинца были монокристаллическими и ориентированные вдоль оси роста [111]. Плазмохимическую обработку эпитаксиальных структур PbSe/ $CaF_2$ /Si(111) проводили в реакторе плотной плазмы в высокочастотном разряде (13.56 МГц) при малом давлении и малой энергии ионов  $Ag^+$  (20–30 эВ), близкой к порогу распыления. Время обработки составляло 60–240 с. На рис. 1д показано изменение морфо-

**Рис. 1.** Структуры с кобальтовой нанопленкой: а – на основе покрытых сверху титаном кремниевых наноструктур (образец 1); б – на основе анодированного алюминия на кремниевой подложке (образец 2); в – на кремнии (образец 3). Схема эксперимента в конфигурации магнитооптического экваториального эффекта Керра ( $\gamma$ ): черный прямоугольник – исследуемый образец;  $\phi$  – угол падения/отражения,  $M$  – направление внешнего магнитного поля. Образец PbSe после обработки в  $Ag^+$  плазме в течение 4 мин (д). Зависимости амплитуды эффекта Керра  $\delta(H)$  при  $\lambda = 633$  нм для образцов 1–3 (е–з) при углах падения  $25^\circ$  (1),  $40^\circ$  (2),  $75^\circ$  (3) и для образца PbSe (и, к) при углах падения  $52.5^\circ$  (и) и  $65^\circ$  (к).







**Рис. 2.** Общий вид обработанных плазмой образцов селенида свинца после напыления слоя кобальта толщиной 30 нм и обработки в плазме  $\text{Ag}^+$  в течение: а – 60; б – 120; в – 180; г – 240 с.

логии поверхности после обработки в течение 4 мин. При увеличении времени плазмохимической обработки растет относительное содержание свинца, о чем свидетельствует состав поверхностного слоя образцов и появление характерных особенностей, присущих кристаллам свинца. После формирования наноструктур на поверхность образцов методом магнетронного распыления был нанесен слой кобальта толщиной 10 нм для проведения магнитооптических исследований. Этот слой наносили после каждой серии исследований магнитооптических свойств, в общей сложности слой кобальта формировали четыре раза (рис. 1д).

Описанная выше процедура позволила исследовать магнитооптические свойства магнитных структур на наноструктурированной поверхности в зависимости от толщины магнитной пленки. В зависимости от времени плазмохимической обработки поверхности образцов образовывались отдельные структуры, отличающиеся формой и размерами. По мере роста времени плазмохимического травления увеличивался размер структур, и уменьшалась плотность их расположения на поверхности пластины (рис. 2).

Изменение толщины пленки Co на образцах на основе PbSe (рис. 2) продемонстрировало, что в случае структур с высокой плотностью распределения наноструктурных элементов ( $\Lambda \leq 100$  нм) магнитооптические петли гистерезиса, характер-

ные для магнитных вихрей, не появлялись. Толщину пленки Co на наноструктурах PbSe изменяли, поскольку закономерности, характерные для магнитных вихрей, появлялись на магнитооптических петлях гистерезиса при малых толщинах пленки Co – порядка 10 нм (рис. 1и). Эти закономерности возникали при  $\Lambda \geq 100$  нм и исчезали при толщинах слоев кобальта больше 20 нм.

#### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В работе исследовали магнитооптические петли гистерезиса и угловые зависимости амплитудных значений магнитооптического экваториального эффекта Керра и коэффициентов отражения. Исследования проводили при комнатной температуре согласно методике, детально изложенной в [24]. Образец помещали между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле частотой 30 Гц с амплитудой до 500 Э, достаточной для магнитного насыщения образца [24]. Поляризованный в плоскости падения ( $p$ -волна) лазерный пучок света диаметром 1 мм падал на поверхность пленки под разными углами в стандартной конфигурации для измерений эффекта Керра, направление магнитного поля было перпендикулярным плоскости падения. Измеряли величину

$$\delta = \Delta I / I(0), \quad (1)$$

где  $\Delta I = I(H) - I(0)$ . Здесь  $I(H)$  – интенсивность света, отраженного от намагниченной поверхности,  $I(0)$  – интенсивность света, отраженного от ненамагниченной поверхности,  $H$  – напряженность магнитного поля. Значение  $\Delta I$  пропорционально переменной составляющей тока фотоприемника,  $I(0)$  пропорционально постоянной составляющей тока. Зависимость величины  $\delta$  от напряженности магнитного поля  $\delta(H)$  представляла собой магнитооптическую петлю гистерезиса.

Длина волны когерентного излучения лазера составляла  $\lambda = 633$  нм. Размер пятна охватывал несколько элементов сформированных структур, поэтому измеряли усредненные характеристики отраженного сигнала. Результаты магнитооптических измерений представлены на рис. 1е–1к. Следует отметить, что нормированные магнитооптические петли гистерезиса (рис. 1е–1з) структур (рис. 1а–1в) не зависят от углов падения излучения. Магнитооптическая петля гистерезиса (рис. 1и) для структуры, изображенной на рис. 1д, имеет форму, характерную при наличии в системе магнитных вихрей. Подобные петли наблюдались для нескольких структур. Вихревые магнитные структуры возникают при определенных толщинах пленок, специфических свойствах границ разделов между конкретными материалами, определенной форме структуры [25, 26] и так далее.

## ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Теория топологических магнитных структур основана на нелинейной сигма-модели (например, [27, 28]). Согласно теории в магнитных структурах могут существовать топологические системы с особыми конфигурациями магнитных моментов, такие как магнитные вихри, скирмионы. Многовихревые состояния также реализуются в двумерных магнитных системах [29] при определенных условиях, как предсказывает теория. Существуют характерные особенности формирования топологических структур на криволинейных магнитных поверхностях [30–33]. Криволинейная поверхность может способствовать эффективным взаимодействиям различных типов [32, 33].

Расчет возможных конфигураций магнитных моментов для конкретной системы может быть выполнен с помощью компьютерного моделирования на основе уравнения Ландау–Лифшица, которое включает различные механизмы взаимодействия магнитных моментов с эффективным магнитным полем [34]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{\gamma\alpha}{M_0}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}), \quad (2)$$

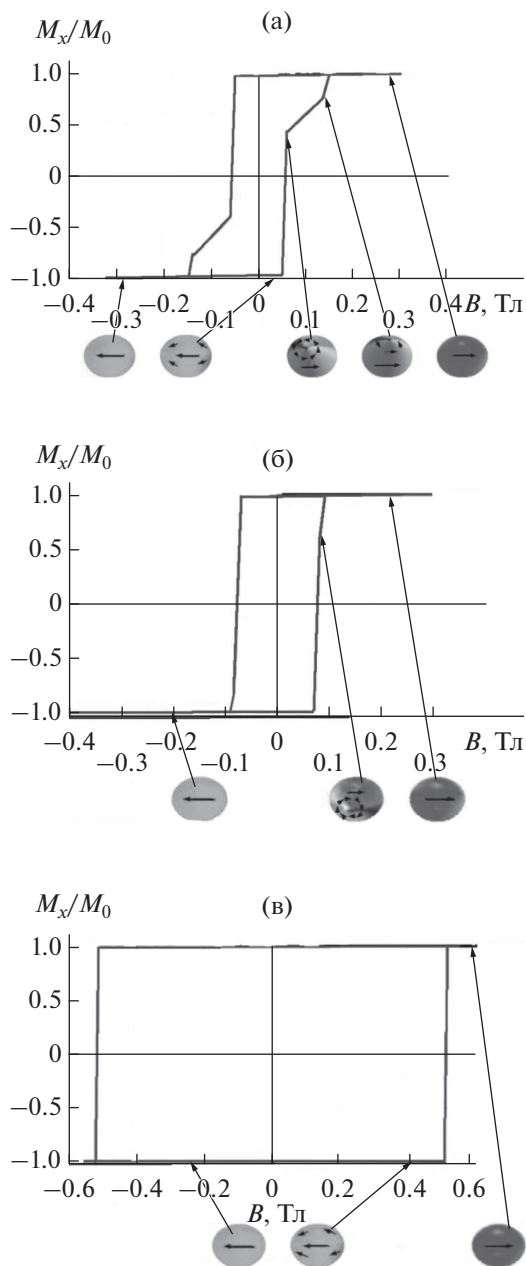
где  $\mathbf{M}$  – намагниченность,  $M_0$  – намагниченность насыщения кобальта,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,

$\alpha$  – безразмерный коэффициент затухания,  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\mu_0^{-1} \partial E / \partial \mathbf{M}$  – эффективное магнитное поле,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Гн/м. Эффективное поле определяется в соответствии с выражением, где энергия  $E$  включает различные типы взаимодействия: обмен, энергию Зеемана, энергию размагничивания, энергию анизотропии кристаллов. В терминах континуальной модели для компьютерных расчетов полная энергия представлена в следующем виде [34]:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j - \sum_{\langle i,j \rangle} D_{i,j} (\mathbf{M}_i \times \mathbf{M}_j) - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{M}_i - \frac{1}{2} \mu_0 \sum_i \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{H}_d, \quad (3)$$

где  $J$  – обменная константа,  $D_{ij}$  – постоянная Дзялошинского–Мория,  $\mathbf{M}_i$  – намагниченность  $i$ -го элемента перегородки ( $i$ -й ячейки),  $i, j$  – номера взаимодействующих элементов,  $\mathbf{H}$  – вектор напряженности внешнего магнитного поля,  $\mathbf{H}_d$  – вектор напряженности поля размагничивания. В выражение (3) можно добавить другие виды энергии, например, энергию анизотропии кристаллов.

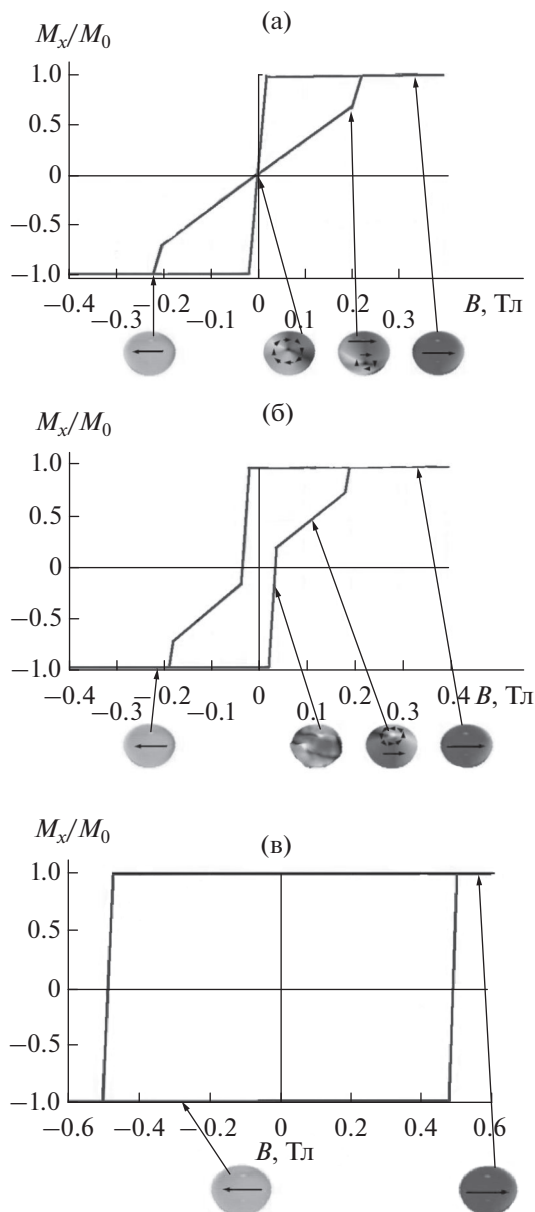
Объектом моделирования был цилиндр диаметром 150, 250, 500 нм и высотой 15, 20, 30, 50 и 100 нм. Намагниченность насыщения составила  $M_0 = 1.44 \times 10^6$  А/м. Внешнее магнитное поле было приложено в плоскости подложки и отклонено от оси легкого намагничивания на  $5^\circ$ . Константа анизотропии изменялась от значения, равного константе анизотропии пленки кобальта  $K_1 = 4.4 \times 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>, до константы объемного кобальта  $K_1 = 4.4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Выбор различных констант анизотропии обусловлен тем, что при использовании излучения, длина волны которого превышает характерные размеры структуры ( $\lambda > \Lambda$ ), мы по существу имеем дело с эффективной средой. Из-за неоднородности осаждения магнитной пленки на наноструктурированную поверхность ее магнитные характеристики могут существенно варьироваться. Компьютерное моделирование проводили в среде MuMax<sup>3</sup> [34]. В случае цилиндра толщиной 15 нм на петле гистерезиса видно плато, связанное с образованием вихря (рис. 3а). При толщине 30 нм с соотношением диаметр/толщина 150/30 в нулевом поле образуется вихрь (рис. 4а). Подобное имеет место и в случае цилиндрической структуры с близким соотношением диаметр/толщина 100/20. Аналогичные области, показанные на рис. 3, 4, наблюдаются на петлях, экспериментально полученных в настоящей работе. При моделировании использовали следующие численные значения параметров: параметр обменного взаимодействия  $A = 1.3 \times 10^{-11}$  Дж/м, постоянная затухания Ландау–Лифшица  $\alpha = 0.02$ , намагниченность насыщения  $M_0 = 1.44 \times 10^6$  А/м,



**Рис. 3.** Петли магнитного гистерезиса и магнитные конфигурации для цилиндрической структуры диаметром 150 нм и толщиной 15 нм с константами анизотропии  $K_1$ : а –  $4.4 \times 10^4$ ; б –  $1 \times 10^5$ ; в –  $4.4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>.

константы анизотропии  $K_1 = 4.4 \times 10^4$ ,  $1 \times 10^5$ ,  $4.4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, внешнее магнитное поле изменялось от  $-1$  до  $1$  Тл и было отклонено от оси легко намагничивания на  $5^\circ$ .

На основании результатов моделирования можно сделать вывод, что существует набор чисто геометрических параметров для определенного магнитного материала при формировании достаточно устойчивых магнитных вихревых структур. Поперечные размеры (перпендикулярные оси

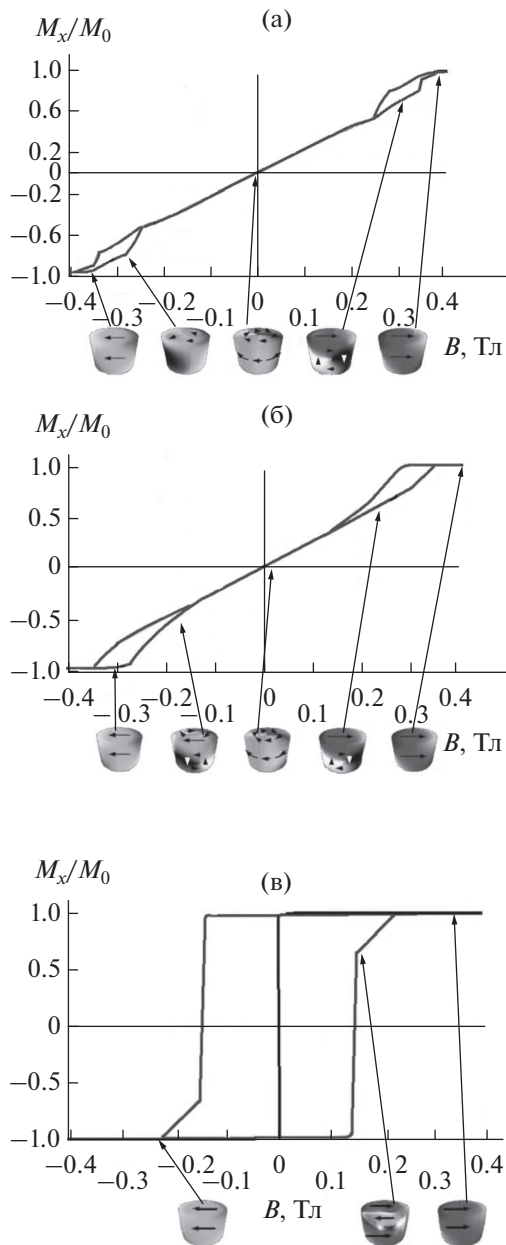


**Рис. 4.** Петли магнитного гистерезиса и магнитные конфигурации для цилиндрической структуры диаметром 150 нм и толщиной 30 нм с параметром анизотропии  $K_1$ : а –  $4.4 \times 10^4$ ; б –  $1 \times 10^5$ ; в –  $4.4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>.

цилиндра) в этом случае имеют порядок или превышают характерный масштаб  $\Lambda \geq 100$  нм (рис. 5). При толщине магнитной пленки  $\Lambda \geq 100$  нм в вертикальном направлении (рис. 5б) появляется доменная структура. В этом случае верхняя и нижняя части цилиндра могут иметь некоррелированные друг с другом намагниченности. Таким образом, характерный масштаб  $\Lambda \geq 100$  нм связан с магнитными свойствами материала и геометрией образца.

Отметим также тот факт, что результаты микромагнитного моделирования и их сравнение с





**Рис. 5.** Петли магнитного гистерезиса и магнитные конфигурации для цилиндрической структуры диаметром 150 нм и толщиной 100 нм с параметром анизотропии  $K_1$ : а –  $4.4 \times 10^4$ ; б –  $1 \times 10^5$ ; в –  $4.4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>.

экспериментальными данными показали, что кривизна поверхности влияла на конфигурацию и значения магнитных моментов, т.е. в целом на характер петель магнитного гистерезиса (рис. 3–5). Это связано с тем, что длина волны падающего излучения больше радиуса кривизны образующихся структур ( $\lambda > \Lambda$ ).

Результаты микромагнитного моделирования показали, что при перемагничивании сферической поверхности диаметром порядка сотен нанометров не было характерного плато на петле

магнитного гистерезиса, хотя вихревые структуры присутствовали. Таким образом, форма петли гистерезиса отражает геометрические особенности наноструктуры. В случае сферической поверхности, усеченной на четверть, характерное плато, наблюдаемое для цилиндрических структур, также отсутствовало. Усеченные сферы из магнитного материала являются типичными структурами, которые могут быть использованы для аппроксимации нанорельефа, реализованного в эксперименте, с напыленной магнитной пленкой нанометровой толщины.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитооптическая петля гистерезиса на рис. 1и, измеренная при угле падения света  $52.5^\circ$ , имеет принципиально иную форму по сравнению с другими петлями гистерезиса, представленными на рис. 1. Аналогичное поведение петель, которое сопровождается появлением характерного плато (рис. 3а), интерпретируется в [9] как зарождение/аннигиляция магнитного вихря. Кроме того, в [9] аналогичный результат был получен для криволинейных поверхностей, что связано с наличием плато в тех же масштабах, которые упоминаются в настоящем исследовании, но в случае магнитомягких материалов, например, пермаллоя ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ).

Исследование перемагничивания структурированной системы с петлями гистерезиса, показанными на рис. 1и, 1к, и их сравнение с петлей гистерезиса для однородной пленки кобальта (рис. 1з) позволяет оценить среднюю работу (энергию) перемагничивания, а также среднюю работу (энергию) образования магнитного вихря. Оценка потерь энергии на гистерезис, отнесенных к единице объема (удельные потери энергии), определяется по формуле:  $\epsilon = \oint \mathbf{H} d\mathbf{B}$ , где  $\mathbf{H}$  – вектор напряженности магнитного поля,  $\mathbf{B}$  – вектор магнитной индукции. В настоящей работе состояние насыщения всегда достигалось при  $H \sim 500$  Э. Для определения площади петли гистерезиса был использован тот факт, что для всех углов падения в магнитном поле  $H \approx 500$  Э ( $1 \text{ Э} = 79.6 \text{ А/м}$ ) значение магнитооптического экваториального эффекта Керра  $\delta = \delta_m$  соответствует индукции насыщения  $B_s$ , которая равна 1.8 Тл для кобальта. На основе результатов [2] для пленки кобальта толщиной 10 нм на плоской поверхности оценки дают значение  $\epsilon_{\text{Co}} \approx 23 \times 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> (рис. 1з). Оценка потерь энергии при формировании гистерезиса в процессе перемагничивания с появлением вихревых магнитных состояний составляет  $\epsilon_v \approx 41 \times 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> (рис. 1и). Средняя удельная энергия  $\epsilon_v$  также включает вклады структур без вихревых состояний из-за конечного

размера лазерного луча и неоднородности магнитной структуры, показанной на рис. 1. Если магнитный вихрь не образуется, то удельные потери энергии на перемагничивание (рис. 1и) оцениваются как  $\epsilon \approx 61 \times 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>. Таким образом, образование магнитного вихря приводит к снижению удельных потерь энергии на перемагничивание.

На криволинейной поверхности в исследуемых системах магнитный вихрь образуется, когда характерный размер пространства, занимаемого вихрем, составляет 100 нм ( $\Lambda \geq 100$  нм) при толщине пленки  $Co \sim 10$  нм. Характерная длина ( $\Lambda$ ) определяется размером области наноструктурированной поверхности и ее структурой, которые необходимы для создания магнитного вихря. Эти факторы определяются, в частности, плотностью расположения элементов наноструктуры и их размерами. Плотное распределение элементов наноструктуры на масштабах менее 100 нм ( $\Lambda \leq 100$  нм) не способствует созданию магнитных вихрей в исследуемых системах. Магнитные вихри в рассматриваемом случае формируются на криволинейных поверхностях элементов наноструктуры с низким распределением плотности этих элементов на масштабах порядка и более 100 нм. Таким образом, для создания магнитного вихря на криволинейной поверхности в исследуемых системах необходима область размером  $\Lambda \geq 100$  нм. Область вокруг магнитного вихря определяется плавным изменением физических свойств (таких как кривизна) на масштабах порядка характерной длины  $\Lambda$ . Если рельеф наноструктуры резко изменяется в масштабах порядка  $\Lambda$  и менее, то магнитный вихрь не возникает. Эти факты накладывают некоторые ограничения на плотность в расположении магнитных вихрей.

В этом исследовании магнитные структуры создаются на криволинейных поверхностях с различными характерными размерами. Только системы с размерами порядка или более 100 нм приводят к созданию магнитных вихревых структур. Такие структуры могут быть изготовлены на основе халькогенидов свинца после плазменного травления  $Ag^+$ . Таким образом, существуют некоторые ограничения на плотность магнитной памяти, которые могут быть реализованы на основе предлагаемой технологии.

В настоящей работе были изучены магнитооптические свойства наноструктур с различной кривизной поверхности на каждом элементе. Установлено, что магнитооптическая петля гистерезиса, соответствующая образованию топологического магнитного вихря, формируется при определенных углах падения света и толщине магнитной пленки. Этот факт указывает на то, что кривизна поверхности играет определенную роль в формировании топологических магнитных

структур, что позволяет контролировать их локализацию.

Локальная структура поверхности играет определенную роль в формировании топологических магнитных структур в связи с тем, что она способствует формированию эффективного магнитного поля различной конфигурации [30–33]. В случае плоской поверхности такие эффекты отсутствуют, так как они связаны исключительно с кривизной поверхности. Отметим, что направление эффективного магнитного поля может быть ортогонально поверхности [31]. Кривизна поверхности определяет как особенности топологических магнитных конфигураций, так и их размеры. Поперечные размеры скирмиона в случае цилиндра можно оценить по выражению [31]:

$\zeta = \int \sqrt{g_{\rho\rho}/g_{\phi\phi}} d\rho$ , где  $g_{\mu\nu}$  – метрический тензор,  $\rho$ ,  $\phi$  – полярные координаты. Энергия магнитного вихря определяется по формуле:  $E_V = 2\pi J \zeta$ , где  $J$  – интеграл обмена. Обменная энергия скирмиона для параболоида вращения оценивается согласно:  $E_S = 8\pi J$ , что является абсолютным минимумом для обменной энергии в случае непрерывной спиновой структуры с целочисленным топологическим зарядом [31]. Оценки энергии обменного взаимодействия для вихревых магнитных структур и скирмиона, приведенные в научной литературе, приводят к значительному разбросу численных значений – от  $\sim 0.1$  до  $\sim 60$  эВ, что зависит от специфики формируемых структур (например, [31, 35]). Отметим, что непрерывный параболоид является наиболее оптимальным приближением любой криволинейной поверхности.

Оценка интеграла обмена для кобальта дает значение порядка 37 мэВ, в то время как энергия скирмиона оценивается как 942 мэВ. Отметим, что энергия скирмиона в отсутствие внешнего масштаба является масштабно-инвариантной величиной (например, [31]). Размер скирмиона  $\lambda_S$  связан с кривизной поверхности к согласно [31]:  $\lambda_S^{-1} = r_0^{-1} + \kappa$ , где  $r_0$  – внешний параметр, например, радиус отверстия на поверхности. Кривизна и неоднородность поверхности, таким образом, определяют размер локализации вихря. В рассматриваемом случае топологические магнитные неоднородности (вихрь, скирмион) локализируются в областях с большей кривизной (рис. 2в, 2г), которые наблюдаются при больших углах падения света, о чем свидетельствует характер петле магнитооптического гистерезиса (рис. 1и, 3а).

В [36–38] указывается на способность свинца, как в виде слоев, так и при легировании, значительно изменять магнитные свойства слоев графена ввиду сильного спин-орбитального взаимодействия. Отметим, что графен имеет гексагональную кристаллическую решетку [39]. Кобальт может быть в трех различных кристаллических

модификациях, наиболее распространенная – гексагональная [40]. Эта структура является наиболее перспективной с точки зрения ее магнитных свойств, которые могут быть успешно использованы в современных устройствах, основанных на спиновых эффектах [7]. Сильное обменное спин-орбитальное взаимодействие слоев графена и свинца приводит к проявлению необычных магнитных свойств у графена и выстраиванию спинов в определенных направлениях. В [36] сообщается о возникающих гигантских эквивалентных магнитных полях, вызывающих в системе графен/свинец уровни квантования, аналогичные уровням Ландау в сильном магнитном поле. Аналогичный эффект возможен и в случае гексагональной модификации кобальта, напыленного на обогащенную свинцом поверхность, в виду схожих особенностей строения зоны Бриллюэна в гексагональной структуре. В настоящей работе предполагали, что именно это и происходит в случае нанесения слоев кобальта толщиной 10–20 нм на поверхность обработанного ионами  $Ag^+$  образца соединения  $PbSe$ , в котором по мере обработки ионами  $Ag^+$  увеличивается относительное содержание свинца по сравнению с селеном, как показывают экспериментальные исследования [23]. Возникающие при комнатной температуре вихревые магнитные структуры радикально изменяют форму магнитооптических петель гистерезиса (рис. 1а). При этом возможно возникновение различных магнитных конфигураций как с ориентацией в плоскости магнитных пленок, так и перпендикулярно ей, подобно тому как в системе графен/свинец возможна спиновая ориентация как в плоскости пленки, так и перпендикулярно ее поверхности [37, 38].

## ВЫВОДЫ

Исследованы закономерности магнитооптического отклика металлизированных наноструктурированных поверхностей кремния, оксида алюминия и селенида свинца. Изложены условия создания магнитных вихрей в наноструктурированных материалах. Наноструктурирование связано с образованием криволинейных поверхностей отдельных рассеивающих элементов с разной кривизной. На петлях гистерезиса магнитооптического экваториального эффекта Керра обнаружены особенности, присущие вихревым магнитным структурам. Исследованы закономерности эволюции формы петель гистерезиса в зависимости от характерных размеров наноструктур, толщины магнитной пленки и угла падения электромагнитного излучения. Обнаруженные закономерности позволяют утверждать, что вихревые магнитные структуры формируются при определенных соотношениях между радиусом кривизны структуры и толщиной металлической пленки.

Установлено, что для наноструктурированных систем существует пространственный параметр, определяющий появление магнитной вихревой структуры, – характеристическая длина  $\Lambda$ . Она обозначает возможное минимальное расстояние между вихрями. Вихревые структуры формируются вблизи выпуклых поверхностных структур в масштабах  $\Lambda \geq 100$  нм в случае пленок кобальта толщиной 10 нм на наноструктурированных подложках из  $Si$ ,  $Al_2O_3$ ,  $PbSe$ . Наличие взаимодействия Дзялошинского–Мория из-за отсутствия обратной симметрии указывает на то, что граница раздела  $Co-Pb$  достаточно хорошо стабилизирует магнитные вихревые структуры на криволинейных поверхностях. В случае наноструктурированных поверхностей, покрытых пленкой кобальта толщиной 10 нм, и  $\Lambda < 100$  нм магнитные вихревые структуры не появляются. В этом случае форма нормированной магнитооптической петли гистерезиса не зависит от угла падения лазерного излучения. Компьютерное моделирование возникновения и развития вихревых магнитных структур на криволинейных поверхностях хорошо согласуется с наблюдаемыми закономерностями возникающих магнитных вихревых структур и их корреляцией с кривизной поверхности. Сравнение экспериментально полученных магнитооптических петель гистерезиса показало, что формирование магнитных вихревых структур минимизирует потери энергии на перемагничивание.

Изучен магнитооптический отклик наноструктурированных систем, которые были сформированы в различных технологических режимах и процессах методами ионной обработки поверхности ряда материалов, в частности, кремния, алюминия и халькогенидов свинца ( $PbSe$ ). Установлено, что если состав подложек включает свинец, то в результате определенных режимов обработки поверхности формируются структуры, дающие магнитооптический отклик, который обусловлен наличием в системе магнитных вихрей. Экспериментальными методами и посредством компьютерного моделирования проанализированы физические условия появления магнитных вихрей в исследуемых системах. Появление магнитных вихрей при комнатной температуре связывается с сильным спин-орбитальным обменным взаимодействием между атомами кобальта в нанослоях, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, и атомами свинца в обогащенной свинцом подложке. Обогащение материала подложки свинцом происходит при обработке поверхности селенида свинца в ионной плазме  $Ag^+$ . Таким образом, в представленной технологии обработка поверхности  $PbSe$  ионной плазмой  $Ag^+$  играет существенную роль как в плане формирования структур оптимального масштаба, так в обогащении границы раздела

атомами свинца, обладающими сильным спин-орбитальным взаимодействием.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность И.И. Амирову за помощь в изготовлении структур, С.П. Зимину за предоставление эпитаксиально выращенных образцов и В.В. Наумову за нанесение магнитных нанослоев.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 0066-2019-0003) ФТИАН РАН им. К.А. Валиева Министерства образования и науки России с использованием оборудования центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parkin S., Yang S.-H.* // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. P. 195.  
<https://doi.org/10.1038/nnano2015.41>
2. *Guimaraes A.P.* Principles of Nanomagnetism. Springer, 2017. 330 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-59409-5>
3. *Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L.* // Science. 2008. V. 320. P. 190.  
<https://doi.org/10.1126/science.1145799>
4. *Pigeau B., de Loubens G., Klein O., Riegler A., Lochner F., Schmidt G., Molenkamp L.W., Tiberkevich V.S., Slavin A.N.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 132506.  
<https://doi.org/10.1063/1.3373833>
5. *Geng L.D., Jin Y.M.* // J. Magn. Magn. Mat. 2017. V. 423. P. 84.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.062>
6. *Kronmuller H., Parkin S.* Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. N.Y.: Wiley, 2007. 2912 p.
7. *Zang J., Cros V., Hoffmann A.* Topology in Magnetism. Springer Series in Solid State Science. Vol. 192. Springer, 2018. 416 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-97334-0>
8. *Gobel B., Schaffer A.F., Berakdar J., Mertig I., Parkin S.S.P.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 12119.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48617-z>
9. *LoBue M., Mazaleyrat F., Ammar M., Barrue R., Champion Y., Faure S., Hytch M., Snoek E., Steiner J., Alouges F.* // J. Magn. Magn. Mat. 2010. V. 322. P. 1290.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.04.081>
10. *Sapozhnikov M.V., Ermolaeva O.L., Gribkov B.G., Nafedov I.M., Karetnikova I.R., Gusev S.A., Rogov V.V., Troitskii B.B., Khokhlova L.V.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 054402.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054402>
11. *Streubel R., Makarov D., Kronast F., Kravchuk V., Albrecht M., Schmidt O.G.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 174429.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174429>
12. *Fernandez-Pacheco A., Streubel R., Fruchart O., Hertel R., Fischer P., Cowburn R.P.* // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 15756.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms15756>
13. *Fernandez-Pacheco A., Serrano-Ramon L., Michalik J.M., Ibarra M.R., De Teresa J.M., O'Brien L., Petit D., Lee J., Cowburn R.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1492.  
<https://doi.org/10.1038/srep01492>
14. *Ozel T., Zhang B.A., Gao R., Day R.W., Lieber C.M., Nocera D.G.* // NanoLett. 2017. V. 7. P. 1950.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01950>
15. *Фальконе Д.* Теория распыления. УФН. 1992. Т. 162. № 1. С. 71.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0162.199201c.0071>
16. *Залуцкая А.А., Проказников А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 6. С. 86.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352814060195>
17. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Талызин И.В., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Васильев С.А., Колоцов А.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 31.  
<https://doi.org/10.1134/S1028096019120264>
18. *Turgut E., Zusin D., Legut D., Carva K., Knut R., Shaw J.M., Chen C., Tao Z., Nembach H.T., Silva T.J., Mathias S., Aeschlimann M., Oppeneer P.M., Kapteyn H.C., Murnane M.M., Grychtol P.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 220408.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.220408>
19. *Bohlens S., Kruger B., Drews A., Bolte M., Meier G., Pfannkuche D.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 142508.  
<https://doi.org/10.1063/1.2998584>
20. *Zhang X., Ezawa M., Zhou Y.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 9400.  
<https://doi.org/10.1038/srep09400>
21. *Kasai S., Nakano K., Kondou K., Ohshima N., Kobayashi K., Ono T.* // Appl. Phys. Express. 2008. V. 1. P. 091302.  
<https://doi.org/10.1143/APEX.1.091302>
22. *Zhang K., Bobes O., Hofsass H.* // Nanotechnol. 2014. V. 25. P. 085301.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/8/085301>
23. *Зимин С.П., Амиров И.И., Наумов В.В., Гусева К.Е.* // Письма в ЖТФ. 2018. Вып. 12. С. 32.  
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46288.17277>
24. *Buchin E.Yu., Vaganova E.I., Naumov V.V., Paporkov V.A., Prokaznikov A.V.* // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. № 7. P. 589.  
<https://doi.org/10.1134/S1063785009070025>
25. *Lebib A., Li S.P., Natali M., Chen Y.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 7. P. 3892.  
<https://doi.org/10.1063/1.1355282>
26. *Cowburn R.P., Koltsov D.K., Adeyeye A.O., Welland M.E.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. № 5. P. 1042.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1042>
27. *Tselvelik A.M.* Quantum Field Theory in Condensed Matter Physics. N.Y.: Cambridge University Press, 1998.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511615832>



28. Kardar M. *Statistical Physics of Fields*. N.Y.: Cambridge University Press, 2007.  
<http://www.cambridge.org/9780521873413>
29. Metlov K.L. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 107201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.107201>
30. Carvalho-Santos V.L., Elias R.G., Altbir D., Fonesca J.M. // *J. Magn. Magn. Mat.* 2015. V. 391. P. 179.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.078>
31. Vilas-Boas P.S.C., Elias R.G., Altbir D., Fonesca J.M., Carvalho-Santos V.L. // *Phys. Lett. A.* 2015. V. 379. P. 47.  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.10.025>
32. Sheka D.D., Kravchuk V.P., Gaididei Y. // *J. Phys. A.* 2015. V. 48. P. 125202.  
<https://doi.org/10.1088/1751-8113/48/12/125202>
33. Gaididei Y., Kravchuk V.P., Sheka D.D. // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 257203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.257203>
34. Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F.B., Van Waeyenberge F. // *AIP Adv.* 2014. V. 4. P. 107133.  
<https://doi.org/10.1063/1.4899186>
35. Tejo F., Riveros A., Escrig J., Guslienko K. Y., Chubykalo-Fesenko O. // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 6280.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-73458-6>
36. Calleja F., Ochoa H., Garnica M., Barja S., Navarro J.J., Black A., Black A., Otrokov M.M., Chulkov E.V., Arnau A., Vasquez de Parga A.L., Guinea F., Miranda R. // *Nature Phys.* 2015. V. 11. P. 43.  
<https://doi.org/10.1038/NPHY53173>
37. Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Calleja F., Shikin A.M., Vilkov O., Rybkin A.G., Estyunin D., Muff S., Dil J.H., Vasquez de Parga A.L., Miranda R., Ochoa H., Guinea F., Cerda J.I., Chulkov E.V., Arnau A. // *2D Mater.* 2018. V. 5. P. 035029.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1583/aac596>
38. Ma D., Yang Z. // *New J. Phys.* 2011. V. 13. P. 123018.  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/12/123018>
39. Wallage P.G. // *Phys. Rev.* 1947. V. 71. № 9. P. 622.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
40. De la Pena Oshea V.A., Moreira I.P.R., Roldan A., Illas F. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 024701.  
<https://doi.org/10.1063/1.3458691>

## Features of the Magneto-Optical Response of Nanostructures Formed under Various Regimes of Ion Surface Treatment

A. V. Prokaznikov<sup>1, \*</sup>, V. A. Paporkov<sup>2, \*\*</sup>, V. A. Chirikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Valiev Physical and Technological Institute, Yaroslavl Department, Yaroslavl, 150007 Russia

<sup>2</sup>Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

\*e-mail: [prokaznikov@mail.ru](mailto:prokaznikov@mail.ru)

\*\*e-mail: [pva@uniyar.ac.ru](mailto:pva@uniyar.ac.ru)

Magneto-optical effects in nanostructured systems formed in various technological regimes of ion treatment of the surface of some materials are studied. It has been established that in systems containing lead as a substrate, under certain surface treatment regimes, structures are formed that give a magneto-optical response at room temperature, which is typical for systems with magnetic vortices. The conditions for the appearance of magnetic vortices in the systems under study have been studied experimentally and by computer simulation.

**Keywords:** ion surface treatment, regimes of sputtering in argon plasma, magneto-optical effects in nanostructured systems, lead chalcogenide nanostructures, magnetic vortices, cobalt nanofilms.

УДК 539.1.074.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И РАЗРЕШЕНИЯ РЕГИСТРАЦИИ НЕЙТРОНОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ СЧЕТЧИКОМ НА БАЗЕ $ZnS(Ag):^6LiF$

© 2022 г. Д. А. Бучный<sup>a, b, \*</sup>, В. С. Литвин<sup>a, c</sup>, Д. Н. Трунов<sup>a</sup>,  
В. Н. Марин<sup>a</sup>, С. Н. Аксенов<sup>a</sup>, Р. А. Садыков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт ядерных исследований РАН, Москва, 117312 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, 115409 Россия

<sup>c</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: dbuchnyu@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2022 г.

После доработки 25.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

С помощью моделирования методом Монте-Карло был проведен анализ эффективности разработанных в ИЯИ РАН многослойных сцинтилляционных детекторов (счетчиков) нейтронов на основе  $ZnS(Ag):^6LiF$ . Получена спектральная зависимость эффективности счетчика от угла падения пучка нейтронов. Проведен ряд численных экспериментов на модели времяпролетного порошкового дифрактометра с кольцевыми детекторами на основе разработанных счетчиков, с целью оценки его разрешения. Полученные результаты полезны для оптимизации конфигурации счетчиков и составленных из них детектирующих блоков в условиях сохранения их компактности и простоты изготовления.

**Ключевые слова:** моделирование методом Монте-Карло, сцинтиллятор, детектор нейтронов, импульсный источник нейтронов, нейтронная дифракция.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120081

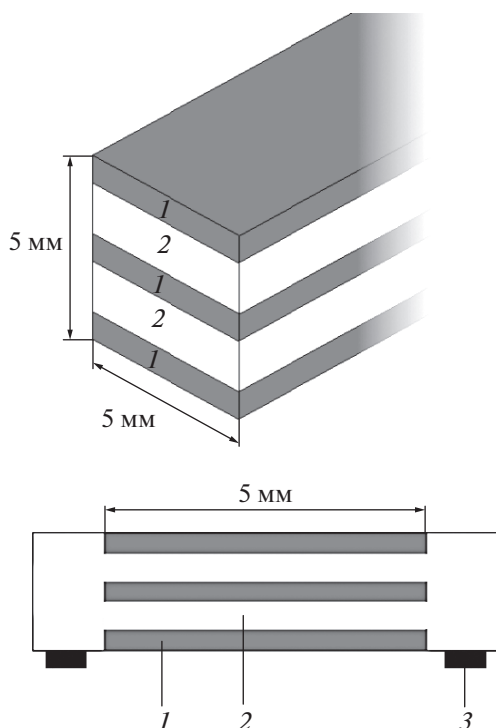
### ВВЕДЕНИЕ

Моделирование методом Монте-Карло применяется в нейтронографии с конца прошлого века и в настоящее время является для этой области науки незаменимым инструментом, приложения которого включают, но не ограничиваются постановкой виртуальных экспериментов [1, 2]; проектированием и модернизацией исследовательских установок [3, 4], а также их отдельных компонент [5, 6], в том числе детекторов [7–10]. В ведущих исследовательских центрах были разработаны программные пакеты, специально предназначенные для симуляций методом Монте-Карло, основанных на трассировке нейтронных траекторий. Примерами таких пакетов могут служить VITESS [11] и McStas [12], которые уже более двадцати лет поддерживаются разработчиками и регулярно получают новые функции, что подчеркивает актуальность решаемых ими задач.

В случае детектирующих систем работа с цифровым двойником и симуляция эксперимента позволяют сократить время разработки и подобрать подходящую конфигурацию системы в со-

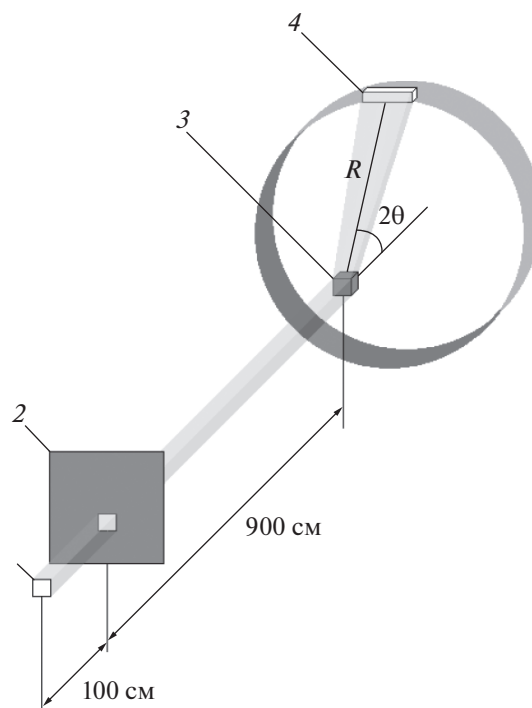
ответствии с возложенными на нее задачами, а также упрощают интерпретацию результатов, полученных в ходе тестовых измерений [13–15]. В настоящее время научным сообществом ведется активная работа по проектированию новых детекторов нейтронов и модернизации существующих, что обусловлено двумя основными факторами: наметившимся переходом от реакторных нейтронных источников к импульсным на базе ускорителей и растущим дефицитом гелия-3 за рубежом [16, 17]. Благодаря развитию микроэлектроники, в частности, технологии кремниевых фотоумножителей (SiPM) одним из наиболее перспективных подходов к созданию высокоэффективных детекторов представляется использование сцинтилляционных детектирующих систем, не требующих высоких напряжений, при этом обладающих быстрым временем отклика и малыми слепыми зонами [17, 18].

В Институте Ядерных Исследований (ИЯИ РАН) были разработаны кольцевые сцинтилляционные детекторы нейтронов, состоящие из линейных счетчиков на основе  $ZnS(Ag):^6LiF$  и твердотельных фотоумножителей (SiPM) (рис. 1). К преиму-



**Рис. 1.** Счетчик нейтронов, рассматриваемый в модели: 1 – слой сцинтилляционного материала  ${}^6\text{Li}$ , 2 – слой ПММА световода, 3 – SiPM.

ществам счетчиков данного типа можно отнести небольшое рабочее напряжение, пренебрежимо малые слепые зоны и относительно высокую эффективность регистрации нейтронов [19]. Сочетание небольших габаритов и эффективности данных приборов позволяет создавать из них блоки детекторов, обладающие возможностью регистрировать нейтроны в большом телесном угле, и получать дифрактограммы в широком диапазоне переданных импульсов при порошковой время-пролетной дифракции нейтронов [20]. Ранее с использованием разработанных детекторов были проведены тестовые дифракционные эксперименты при угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  [21], подобное изображенному на рис. 2. При использовании данных счетчиков для регистрации нейтронов, рассеянных под другими углами, возможны два подхода: создание блоков детектирования со счетчиками, ориентированными строго перпендикулярно направлению рассеяния, или использование счетчиков с фиксированной ориентацией, например, параллельно или перпендикулярно падающему на образец пучку. В первом варианте все счетчики обладают одинаковой эффективностью независимо от угла рассеяния, однако возможна потеря разрешения вследствие неточности юстировки счетчиков. Последняя конфигурация упрощает изготовление детекторов и позволяет



**Рис. 2.** Схема модельного дифрактометра, реализованного при помощи программного пакета VITESS: 1 – поверхность замедлителя нейтронов ( $1 \times 1$  см), 2 – коллимирующая щель ( $1 \times 1$  см), 3 – поликристаллический образец ( $1 \times 1 \times 1$  см), 4 – нейтронный счетчик кольцевого детектора ( $2\theta$  – угол дифракции, расстояние образец–детектор  $R = 30$  см).

создавать универсальные дифрактометры с перемещаемыми блоками детекторов. При этом актуальным становится исследование эффективности регистрации нейтронов при различных углах рассеяния, поскольку разработанные счетчики нейтронов имеют сложную структуру и прямоугольное сечение и, как следствие, зависимость эффективности регистрации от ориентации относительно пучка нейтронов.

В данной работе проведено моделирование методом Монте-Карло многослойного сцинтилляционного счетчика на базе  $\text{ZnS}(\text{Ag}):{}^6\text{LiF}$ , как в качестве обособленного элемента, так и в роли составляющей блока детекторов в дифракционном эксперименте. Основной задачей моделирования является анализ эффективности в зависимости от ориентации и предварительная оценка разрешающей способности дифрактометра в зависимости от конфигураций нейтронного детектора с целью оптимизации конструкции блока детекторов при условии сохранения компактности, небольшого числа слоев сцинтиллятора и простоты изготовления.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

При моделировании рассматривался линейный счетчик, прямоугольное поперечное сечение которого ( $5 \times 5$  мм) составляют три слоя материала сцинтиллятора на основе  ${}^6\text{Li}$  толщиной 0.5 мм, разделенные двумя слоями световода из органического стекла (ПММА) толщиной 1.75 мм каждый (рис. 1.). Длина единичного линейного счетчика составляет 50 мм. Светосбор осуществляется посредством фокусирующих линз типа “рыбий глаз” на торцах световода, которые размещены непосредственно перед SiPM [22]. Важно отметить, что 8% массы ПММА-световода составляет водород, обладающий высоким показателем сечения некогерентного рассеяния нейтронов, что приводит к искажению нейтронных траекторий внутри счетчика.

В процессе моделирования осуществлена оценка разрешения нейтронного счетчика при измерении времяпролетных спектров, рассеянных на поликристаллическом образце нейтронов. При проведении численного эксперимента использовался программный пакет VITESS (Virtual Instrumentation Tool for ESS), предоставляющий широкие возможности настройки конфигурации установки и мониторинга нейтронных потоков в ходе численного эксперимента: анализ спектра нейтронного пучка, его расходимости, поляризации, времени пролета и т.д. Все модули VITESS исполняются параллельно, обмениваясь данными в режиме реального времени, что дает возможность работать с большим количеством траекторий ( $10^{10}$ – $10^{12}$ ) при ограниченных вычислительных мощностях [23].

На рис. 2 приведена схема модельного эксперимента по дифракции нейтронов, длина пролетной базы в данной модели составляет 10 м. В данном случае линейный счетчик рассматривался как составляющая кольцевого сцинтилляционного детектора, подобного разработанному ранее ИЯИ РАН. С целью экономии вычислительных ресурсов моделирование было разделено на два условных этапа. В ходе первого этапа источник производит коллимированный нейтронный пучок, подаваемый затем на образец для вычисления трехмерной дифракционной картины, которая записывается в виде файла с таблицей нейтронных траекторий. Второй этап составляет серия экспериментов по регистрации рассеянных образцом нейтронов при различных углах рассеяния  $2\theta$ . В процессе эксперимента использовались сохраненные в файле траектории, как входные данные, что позволяло проводить вычисления для различных конфигураций детектора без необходимости повторной симуляции процесса рассеяния нейтронного пучка на образце.

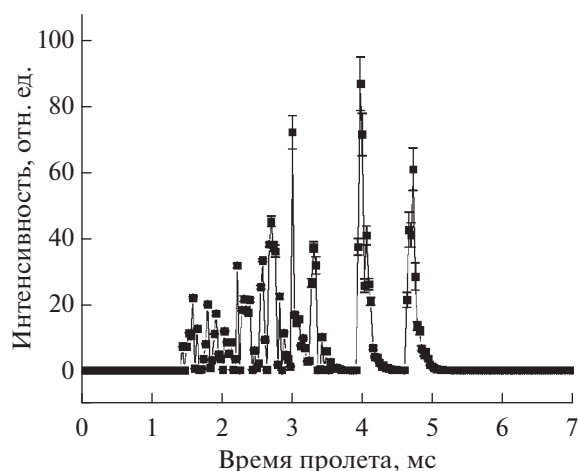
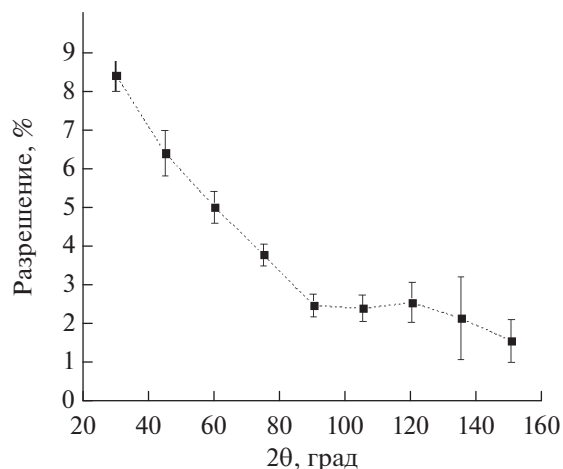


Рис. 3. Дифрактограмма, полученная в ходе виртуального эксперимента для угла рассеяния  $2\theta$ .

Спектральные и временные характеристики модельного источника нейтронов приближены к спектрам импульсного источника нейтронов РАДЭКС, ИЯИ РАН. Исходя из проведенных измерений, длительность импульса этого источника составляет 90 мкс при  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  [24]. Были рассмотрены нейтроны с длиной волны  $\lambda < 2.1 \text{ \AA}$  при частоте импульсов источника 50 Гц. При этом программный модуль источника выступает также как коллиматор пучка, генерируя траектории нейтронов, выходящие с поверхности плоского замедлителя ( $1 \times 1$  см) и проходящие через направляющее окно ( $1 \times 1$  см), расположенное на расстоянии 100 см от поверхности. Полученный пучок проходит оставшуюся часть пролетной базы и рассеивается на образце, в качестве которого использован кубический ( $1 \times 1 \times 1$  см) образец поликристаллического алмаза (карбонадо), который ранее неоднократно использовался на источниках ИЯИ РАН в качестве тестовых образцов. Рассеянные образцом нейтроны, попадают затем в линейный счетчик, который является сегментом кольцевого детектора, находящийся на расстоянии  $R = 30$  см от образца. Зарегистрированные счетчиком нейтроны составляют времяпролетный спектр, соответствующий выбранному углу рассеяния. Для модели были выбраны углы рассеяния  $2\theta = 20^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ$ . Оценка разрешения дифрактометра  $\Delta d/d$  при выбранном угле производится путем измерения ширины на полувысоте брэгговских пиков (рис. 3). Для этого в дифрактограмме для каждого угла рассеяния  $2\theta$  выбирался одиночный пик наибольшей интенсивности, который, после вычитания фона, подгонялся функцией псевдо-Фойгта. Из результатов подгонки определялась ширина на полувысоте и погрешность ее определения.



**Рис. 4.** Разрешающая способность сцинтилляционного счетчика в численном дифракционном эксперименте ( $2\theta$  – угол дифракции, расстояние образец-детектор  $R = 30$  см).

На рис. 4 приведена полученная зависимость разрешающей способности сегмента кольцевого детектора (счетчика) от угла рассеяния нейтронов с образца. Как видно, разрешающая способность нейтронных детекторов в модельном дифракционном эксперименте варьируется от 2.0% до 7.6% в зависимости от угла рассеяния регистрируемых нейтронов. При этом погрешность, вносимая длительностью нейтронного импульса для длины волны в  $1 \text{ \AA}$  составляет 2% и может быть уменьшена путем увеличения пролетной базы установки.

### АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Необходимо учитывать, что модульная структура пакета VITESS подразумевает линейную и последовательную передачу информации о нейтронных траекториях между компонентами установки, и поэтому имеет ограниченные возможности моделирования устройств, подобных рассмотренному в этой работе сцинтилляционному детектору. В частности, прошедшие сквозь одну из плоскостей сцинтиллятора нейтроны, в принципе, могут вернуться в нее в результате обратного рассеяния на последующих элементах.

В связи с вышеизложенным, для исследования функции эффективности одиночного нейтронного счетчика при различных конфигурациях плоскостей сцинтиллятора и угла рассеяния была написана программа на языке Python, проводящая моделирование прохождения нейтронного пучка через многослойную структуру с использованием метода трассировки нейтронных траекторий [25]. В ходе симуляции происходит пошаговая генерация траектории нейтронов, проходя-

щих через счетчик, при этом к каждой итерации применяются вероятности поглощения/рассеяния нейтрона на его текущем окружении (блок-схема программы приведена на рис. 5).

Угол дифракции попадающих на счетчик нейтронов определяет ориентацию его поперечного сечения относительно рассеянного пучка от образца и угловой размер детектора. Так, наименьший угловой размер детектора будет при угле дифракции  $2\theta = 90^\circ$ . При увеличении/уменьшении угла в пределах  $45^\circ < 2\theta < 135^\circ$ , модель учитывает нейтроны, вошедшие в счетчик через боковую поверхность, соответственно, повышается и угловой размер детектора.

Заявленная производителем эффективность детектирования тепловых нейтронов одним слоем  $\text{ZnS(Ag):}^6\text{LiF}$  составляет 42% при длине волны  $1.9 \text{ \AA}$ . На основании этого концентрация атомов  $^6\text{Li}$  в пластинах сцинтиллятора в рамках данной модели принята соответствующей макроскопическому сечению поглощения  $n\sigma = 10.9 \text{ см}^{-1}$  для этой длины волны, исходя из формулы (1):

$$0.42 = 1 - \exp(-dn\sigma),$$

где  $d$  – толщина пластины сцинтиллятора;  $n$  – концентрация атомов  $^6\text{Li}$ ;  $\sigma$  – микроскопическое сечение поглощения нейтронов атомами  $^6\text{Li}$  при длине волны  $1.9 \text{ \AA}$ .

Событие регистрации нейтрона принято эквивалентным его поглощению ядром  $^6\text{Li}$ . Для учета рассеяния нейтронов на атомах водорода в объеме световода было использовано приближение изотропного упругого рассеяния нейтронов. Таким образом, при событии рассеяния нейтрон меняет направление, случайным образом, на угол, равномерно распределенный по телесному углу  $4\pi$ .

Некогерентное рассеяние нейтронов внутри счетчика оказывает влияние, с одной стороны, на его эффективность: изначально не поглощенные в слое сцинтиллятора нейтроны могут вернуться в него, рассеявшись на последующих ПММА-слоях, кроме того, в результате искажения траектории нейтрон может покинуть счетчик раньше, чем это произошло бы на изначальной траектории и наоборот. С другой стороны, рассеяние вносит вклад в фактическую длину пролета нейтрона, оценка которого приведена на рис. 6. Три характерных пика соответствуют поглощению нейтронов в каждом из слоев сцинтиллятора при угле дифракции  $2\theta = 90^\circ$ , рассеяние нейтронов в световодах приводит к уширению пиков и появлению “фона” между ними. Тем не менее, разброс длин траекторий нейтронов внутри детектора не превышает 7 мм, а, следовательно, он пренебрежимо мал по отношению к пролетной базе реальных экспериментальных установок.

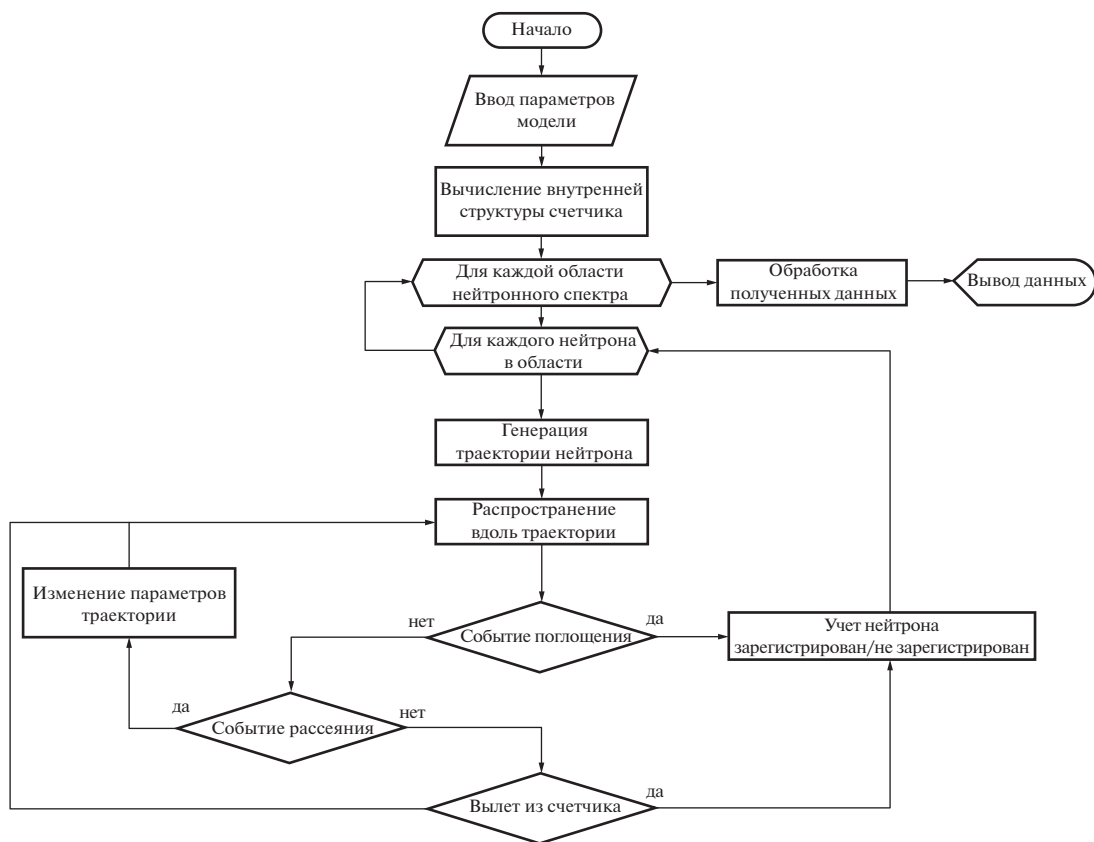


Рис. 5. Блок-схема моделирования прохождения нейтронов через счетчик программой на языке Python.

Разработанная модель учитывает два варианта расположения плоскостей сцинтиллятора: параллельно и перпендикулярно оси падающего на образец пучка нейтронов. В ходе серии симуляций проведено их сравнение при длинах волн нейтронов 0.7–4.7 Å (рис. 7). Можно видеть, что ориентация плоскостей не оказывает существенного влияния на эффективность регистрации нейтронов в окрестностях углов дифракции 45° и 135°, что обусловлено изотропным рассеянием нейтронов в слоях световода при прохождении через счетчик. При этом диапазон углов, в котором эффективность практически не зависит от ориентации счетчика, растет по мере увеличения энергии детектируемых нейтронов.

На рис. 8–10 изображены полученные в ходе моделирования спектральные эффективности регистрации нейтронов счетчиком на различных углах рассеяния с учетом оптимального варианта ориентации плоскостей сцинтиллятора. При углах, близких к  $2\theta = 90^\circ$ , вклад третьего слоя сцинтилляционного материала незначителен из-за упругого рассеяния распространяющихся в его направлении нейтронов обратно в предыдущие два слоя, либо вне детектора. В связи с этим была опробована альтернативная упрощенная конструкция счетчика, которая использует два слоя

сцинтиллятора толщиной 0.5 мм, разделенные ПММА-световодом толщиной 4 мм. Тем не менее, даже вблизи угла  $2\theta = 90^\circ$  полученная в ходе симу-

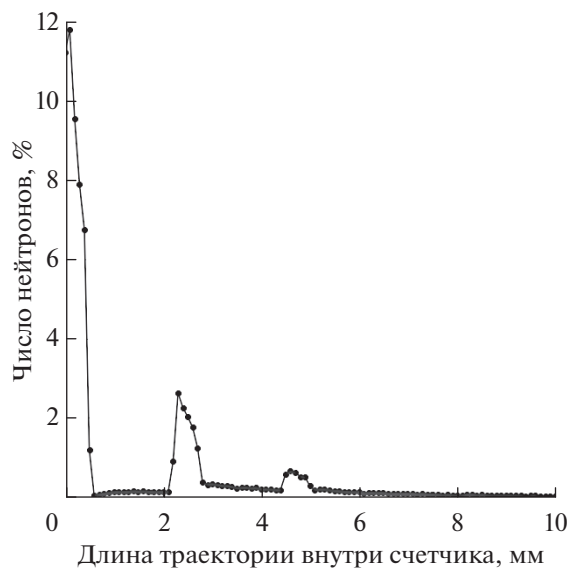
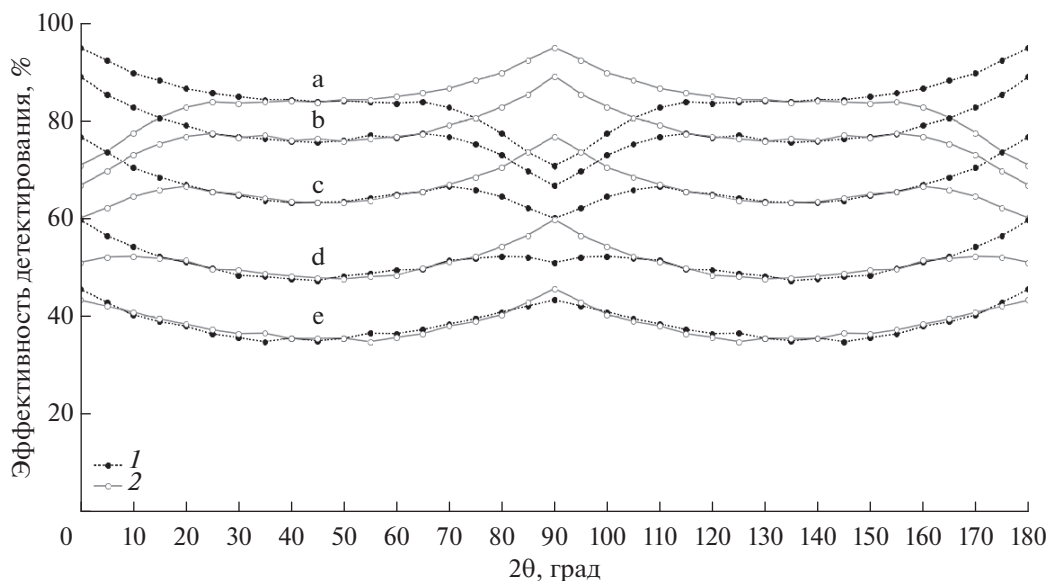
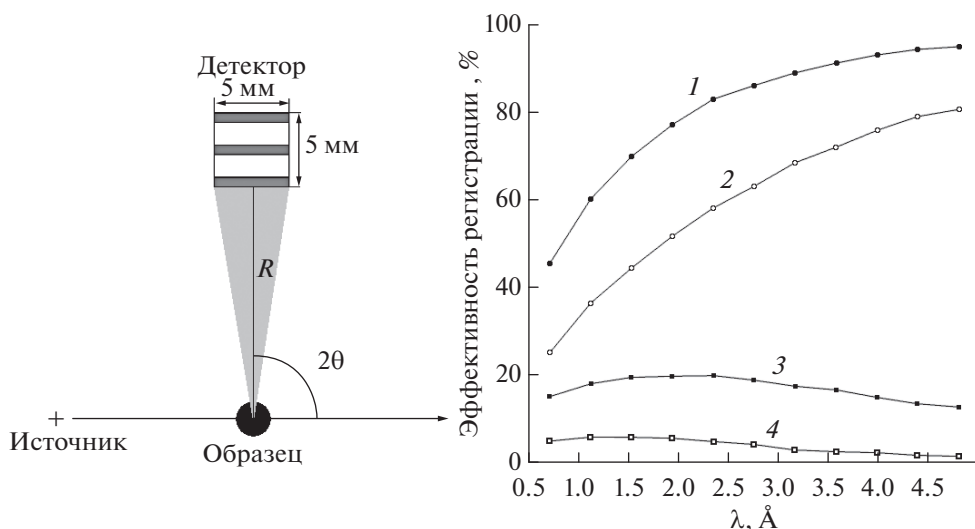


Рис. 6. Распределение длин траекторий нейтронов внутри сцинтилляционного счетчика (Угол дифракции  $2\theta = 90^\circ$ , расстояние образец–детектор  $R = 30$  см).





**Рис. 7.** Зависимость от угла дифракции  $2\theta$  эффективности регистрации нейтронов счетчиками с перпендикулярной (1) и параллельной (2) оси пучка ориентацией плоскостей сцинтиллятора для нейтронов с длиной волны  $\lambda = 4.7$  (а), 3.1 (b), 1.9 (c), 1.1 (d), 0.7 Å (e) (расстояние образец–детектор  $R = 30$  см).



**Рис. 8.** Спектральная эффективность регистрации нейтронов на угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  и расстоянии образец–детектор  $R = 30$  см, плоскости сцинтиллятора параллельны оси нейтронного пучка (1 – эффективность всего счетчика, 2–4 – эффективность отдельных пластин сцинтиллятора).

лации эффективность двухслойной конструкции детектирующих слоев заметно уступает трехслойной (рис. 11). Данное обстоятельство можно объяснить увеличением толщины рассеивающего ПММА-слоя между пластинами сцинтилляционного материала, в результате чего увеличивается доля нейтронов, выходящих из детектора через боковую поверхность до попадания в слой ZnS(Ag)/LiF.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ

Для исследования зависимости эффективности счетчика от угла дифракции были проведены тестовые измерения на радиоизотопном источнике. В эксперименте использовался пучок нейтронов от радиоизотопного источника Cf-252 с 20-ти сантиметровым замедлителем из  $D_2O$ . Пу-



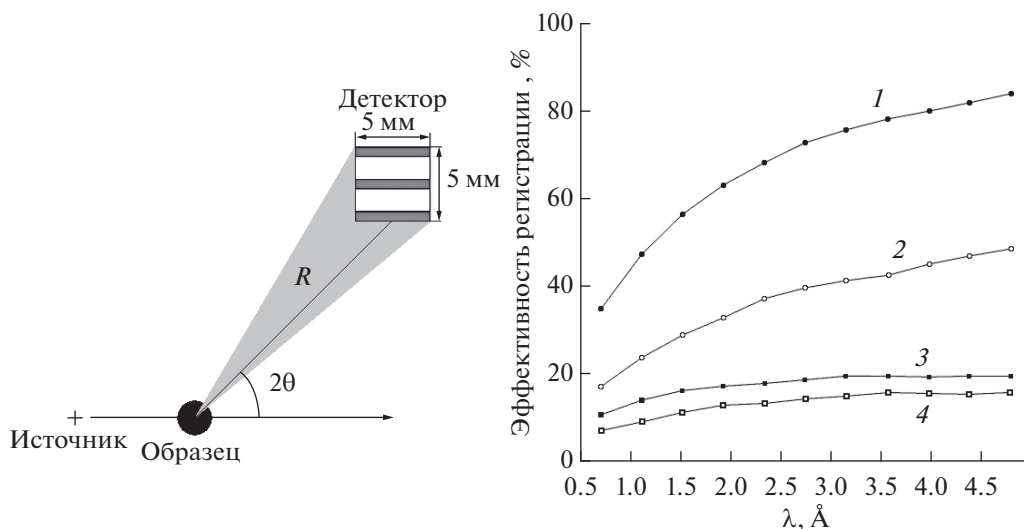


Рис. 9. Спектральная эффективность регистрации нейтронов на угле рассеяния  $2\theta = 45^\circ$  и расстоянии образец–детектор  $R = 30$  см, плоскости сцинтиллятора параллельны оси нейтронного пучка (1 – эффективность всего счетчика, 2–4 – эффективность отдельных пластин сцинтиллятора).

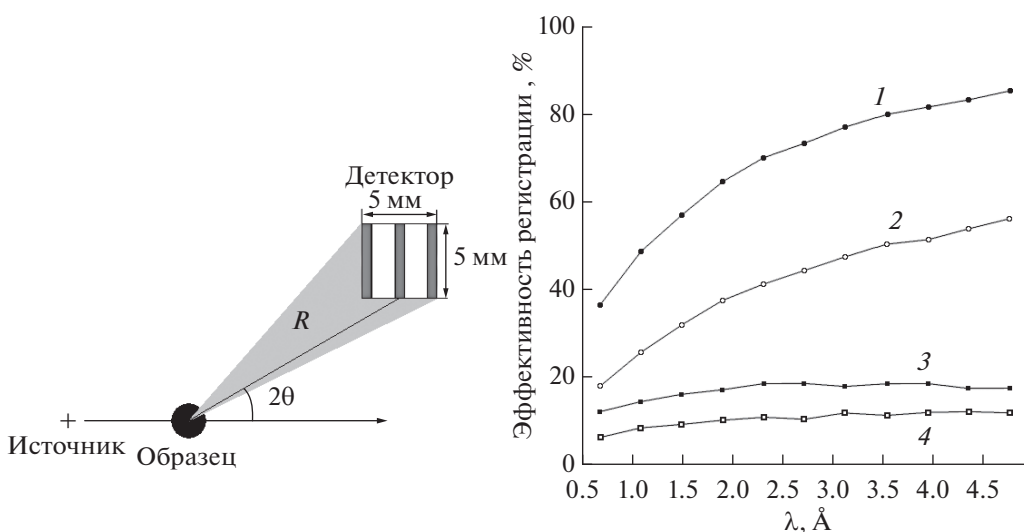
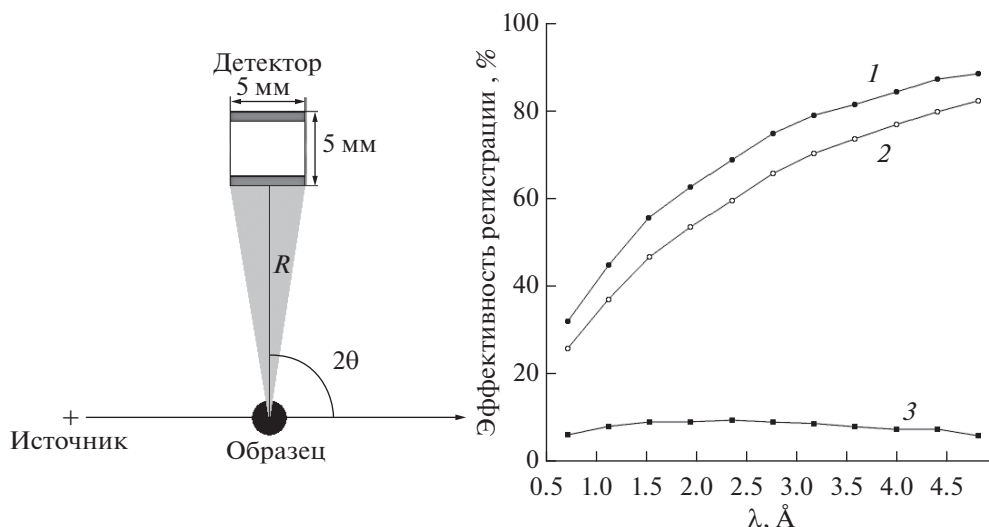


Рис. 10. Спектральная эффективность регистрации нейтронов на угле рассеяния  $2\theta = 30^\circ$  и расстоянии образец–детектор  $R = 30$  см, плоскости сцинтиллятора перпендикулярны оси нейтронного пучка (1 – эффективность всего счетчика, 2–4 – эффективность отдельных пластин сцинтиллятора).

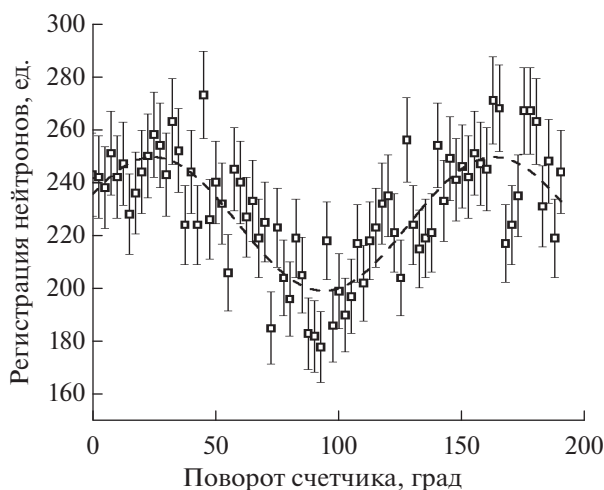
чок замедленных нейтронов был сколлимирован с помощью бериллиевых пластин и кадмиевой щели. Таким образом, был сформирован пучок размером  $10 \times 100$  мм. Счетчик находился на расстоянии 30 см от коллимирующей щели в вертикальном положении и вращался вокруг своей оси с помощью шагового двигателя. То есть, была воспроизведена геометрия рассматриваемого в работе дифрактометра, где функцию образца выполняет замедлитель. Кадмиевые соотношения для данных источника и детектора составило 1 : 30.

Измерения проводились с шагом в  $5^\circ$  с одинаковым временем экспозиции, при был совершен оборот счетчика на  $180^\circ$ .

Полученная в ходе эксперимента зависимость числа зарегистрированных нейтронов от угла счетчика приведена на рис. 12. Следует отметить, что в эксперименте был использован пучок с широким спектром с неизвестным максимумом, а не монохроматический, как в модели. Поэтому для корректного сравнения необходимо проведение измерений на монохроматических пучках или с



**Рис. 11.** Спектральная эффективность регистрации нейтронов в двухслойной конфигурации счетчика на угле рассеяния  $2\theta = 90^\circ$  и расстоянии образец–детектор  $R = 30$  см, плоскости сцинтиллятора параллельны оси нейтронного пучка (1 – эффективность всего счетчика, 2, 3 – эффективность отдельных пластин сцинтиллятора).



**Рис. 12.** Экспериментальная зависимость числа нейтронов, зарегистрированных трехслойным счетчиком.

использованием времяпролетной методики. Последний вариант может быть реализован на импульсных источниках ИЯИ РАН, и в дальнейшем планируется провести такие измерения.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В рамках данной работы были построены модели методом Монте-Карло для изучения эффективности нейтронного сцинтилляционного счетчика как элемента блока детекторов порошкового дифрактометра, а также разрешения самого дифрактометра. В модели, описывающей прохождение нейтронов через счетчик, установлено, что ориентация плоскостей сцинтиллятора при дли-

не волны нейтронов  $2 \text{ \AA}$  и менее оказывает существенное влияние на эффективность детектирования только при углах дифракции  $2\theta$  близких к  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $180^\circ$ . Следовательно, использование счетчиков с ориентацией перпендикулярно падающему на образец пучку необходимо только для сегментов, регистрирующих рассеяние под большими или малыми углами. Кроме того, проведен анализ эффективности отдельных слоев сцинтилляционного материала и проведено сравнение двухслойной и трехслойной конфигурации счетчика. Анализ численных экспериментов показал, что эффективность трехслойного счетчика нейтронов (при одинаковых размерах всего счетчика) значительно выше эффективности двухслойного счетчика нейтронов (при одинаковых размерах всего счетчика). Разность эффективностей для этих двух вариантов составляет 5–20% в диапазоне 5–0.5 Å соответственно.

Экспериментальная проверка полученной путем моделирования угловой зависимости эффективности счетчика подтверждает характер этой зависимости: минимальная при пучке нейтронов, параллельном сцинтиллятору, и максимальная при перпендикулярной ориентации. Разность между минимумом и максимумом составляет примерно 20%, как у модельных кривых для нейтронов с  $\lambda = 0.7\text{--}1.9 \text{ \AA}$ .

В результате численного эксперимента порошковой времяпролетной дифракции нейтронов источника РАДЭКС на образце поликристаллического алмаза получена оценка разрешения элементов блока детекторов, которое уменьшается от 2 до 7.6% при уменьшении угла рассеяния нейтронов от  $150^\circ$  до  $30^\circ$  градусов соответственно. Разрешающая способность на малых углах может

быть повышена путем увеличения у соответствующего им сегмента детектирующей системы расстояния образец–детектор.

Перечисленные результаты позволяют сформулировать рекомендации при проектировании блоков детекторов, составленных из линейных сцинтилляционных счетчиков, разработанных в ИЯИ РАН, а также упростят интерпретацию данных, полученных в ходе тестовых экспериментов. В частности, для достижения максимальной эффективности разработанных нами счетчиков нейтронов, их необходимо размещать перпендикулярно пучку рассеянных на образце нейтронов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15. СИН.21.0021).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Udby L., Willendrup P.K., Knudsen E., Niedermayer C., Filges U., Christensen N.B., Farhi E., Wells B.O.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2011. V. 634. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.06.235>
2. *Литвин В.С., Бучный Д.А., Ульянов В.А., Сыромятников В.Г., Булкин А.П., Столяров А.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Поташев С.И., Садыков Р.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. Т. 7. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S1028096021070116>
3. *Kanaki K., Kittelmann T., Xiao C., Klinkby E., Knudsen E.B., Willendrup P., Hall-Wilton R.* // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 551. P. 386. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.03.025>
4. *Павлова А.Е., Петрова А.О., Коник П.И., Павлов К.А., Григорьев С.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. Т. 1. С. 80. <https://doi.org/10.31857/S102809602101012X>
5. *Klenø K.H., Lieutenant K., Andersen K.H., Lefmann K.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2012. V. 696. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.08.027>
6. *Павлов К.А., Коник П.И., Сыромятников В.Г., Москвин Е.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. Т. 11. С. 82. <https://doi.org/10.7868/S0207352817110117>
7. *Hartwig Z.S., Gumplinger P.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2014. V. 737. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.11.027>
8. *Jaworski G., Palacz M., Nyberg J., G. de Angelis, G. de France, Di Nitto A., Egea J., Erduran M.N., Erturk S., Farnea E., Gadea A., Gonzalez V., Gottardo A., Huyuk T., Kownacki J., Pipidis A., Roeder B., Soderstrom P.-A., Sanchis E., Tarnowski R., Triossi A., Wadsworth R., Valiente Dobon J.J.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2012. V. 673. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.01.017>
9. *Кузьмин Е.С., Бокучава Г.Д., Зимин И.Ю., Круглов А.А., Кучинский Н.А., Малышев В.Л.* // Приборы и техника эксперимента. 2021. № 2. С. 25. <https://doi.org/10.31857/S0032816221010316>
10. *Bouchama L., Gromushkin D.M., Dmitrieva A.N.* // Scientific notes of the Moscow University Faculty of Physics. 2018. № 4. 1840202. eLIBRARY ID: 36928441
11. *Wechsler D., Zsigmond G., Streffer F., Mezei F.* // Neutron News. 2000. V. 11. №4. P. 25. <https://doi.org/10.1080/10448630008233764>
12. *Willendrup P.K., Lefmann K.* // J. Neutron Research. 2020. V. 22. P. 1. <https://doi.org/10.3233/JNR-190108>
13. *Woracek R., Penumadu D., Kardjilov N., Hilger A., Boin M., Banhart J., Manke I.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. 4069. <https://doi.org/10.1002/adma.201400192>
14. *Ming H., Tao M., Jin C., Yan Z., Yong-yi H., Jing-jing Z., Jian W., Tie-kuang D.* // Chinese Astronomy and Astrophysics. 2016. V. 40. P. 474. <https://doi.org/10.1016/j.chinastron.2016.10.002>
15. *Tain J.L., Agramunt J., Algora A., Aprahamian A., Cano-Ott D., Fraile L.M., Guerrero C., Jordan M.D., Mach H., Martinez T., Mendoza E., Mosconi M., Nolte R.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2015. V. 774. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.11.060>
16. *Hurd A.J., Kouzes R.T.* // The European Physical J. Plus. 2014. V. 129. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2014-14236-6>
17. *Pietro Paolo A., Angelone M., Bedogni R., Colonna N., Hurd A.J., Khaplanov A., Murtas F., Pillon M., Piscitelli F., Schooneveld E.M., Zeitelhack K.* // Physics Reports. 2020. V. 875. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.06.003>
18. *Cieślak M.J., Gamage K.A.A., Glover R.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 480. <https://doi.org/10.3390/cryst9090480>
19. *Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н., Столяров А.А.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. №18. С. 96.
20. *Марин В.Н., Трунов Д.Н., Садыков Р.А., Литвин В.С., Аксенов С.Н.* // Научно-практическая конференция “Научное приборостроение – современное состояние и перспективы развития”. 2016. / ФАНО, Москва. сб. материалов. С. 188.
21. *Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2018. Т. 1. С. 1. <https://doi.org/10.7868/S003281621801007X>
22. *Марин В.Н., Садыков Р.А., Литвин В.С., Трунов Д.Н.* Кольцевой детектор тепловых нейтронов. Патент на полезную модель № 177857. 2018. Заявка № 2017 143 247. Дата регистрации 11.12.2017.
23. *Zendler C., Lieutenant K., Nekrassov D., Fromme M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 528. 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/528/1/012036>
24. *Литвин В.С., Алексеев А.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Клементьев Е.С., Марин В.Н., Поташев С.И., Столяров А.А., Лебедь Ю.Б., Кузнецов В.Л., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Садыков Р.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 3. С. 25. <https://doi.org/10.1134/S0207352819030132>
25. *Knudsen E.B., Tranum-Rømer A., Willendrup P.K., Christiansen P., Lefmann K.* // J. Neutron Research. 2014. V. 17. № 1. P. 27. <https://doi.org/10.3233/JNR-130003>

## Neutron Detection Efficiency and Resolution Simulation of a Scintillation Counter Based on ZnS(Ag):<sup>6</sup>Li

D. A. Buchnyy<sup>1, 2, \*</sup>, V. S. Litvin<sup>1, 3</sup>, D. N. Trunov<sup>1</sup>, V. N. Marin<sup>1</sup>, S. N. Axenov<sup>1</sup>, R. A. Sadykov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Nuclear Research of the RAS, Moscow, 117312 Russia*

<sup>2</sup>*National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia*

<sup>3</sup>*P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: dbuchnyy@yandex.ru*

Ring scintillation neutron detectors consisting of linear counters based on ZnS(Ag):<sup>6</sup>LiF were developed by INR RAS. In this paper a numerical analysis of the neutron detection efficiency and resolution of various linear counter configurations is performed in order to optimize them considering compactness and technical simplicity. A number of Monte Carlo simulations were carried out reflecting the process of neutron passage inside the counter as well as the registration of a neutron beam scattered on a polycrystalline sample.

**Keywords:** Monte Carlo simulation, scintillator, neutron detector, pulsed neutron source, neutron diffraction.

УДК 666.5.017

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА (ZnSe)<sub>1-x-y</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(GaAs<sub>1-δ</sub>Bi<sub>δ</sub>)<sub>y</sub> С РАЗЛИЧНЫМИ НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ

© 2022 г. С. З. Зайнабидинов<sup>a, \*</sup>, Ш. Б. Угамурдова<sup>b, \*\*</sup>, А. Й. Бобоев<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Андижанский государственный университет им. З.М. Бабура,  
Андижан, 170100 Узбекистан<sup>b</sup>Научно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном  
университете Узбекистана, Ташкент, 100057 Узбекистан

\*e-mail: prof\_sirojiddin@mail.ru

\*\*e-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 22.05.2022 г.

Принята к публикации 22.05.2022 г.

Пленки твердых растворов замещения (ZnSe)<sub>1-x-y</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(GaAs<sub>1-δ</sub>Bi<sub>δ</sub>)<sub>y</sub> (0 ≤ x ≤ 0.725 и 0 ≤ y ≤ 0.638) с различными нановключениями были выращены в температурном интервале кристаллизации висмутсодержащего раствора-расплава 750–650°C при скорости охлаждения подложки 1 град./мин. Тонкий слой, обогащенный Ge и GaAs<sub>1-δ</sub>Bi<sub>δ</sub>, образуется между подложкой и приповерхностной областью пленки. Полученные пленки монокристаллические, имеют ориентацию (100) и *p*-тип проводимости, их толщина составляет 10 мкм. Они имеют структуру сфалерита с параметром решетки 0.5663 нм. Обнаружено, что парные атомы Ge частично замещают молекулы ZnSe в дефектных областях матричной решетки пленки, а остальные атомы формируют нанокристаллы германия с параметром решетки *a*<sub>Ge</sub> = 0.5659 нм и размером 47 нм на границах раздела субкристаллитов пленки. Установлено, что в процессе кристаллизации в соединениях GaAs<sub>1-δ</sub>Bi<sub>δ</sub> образуются нановключения, т.е. квантовые ямы с размерами 43 нм в приповерхностных областях пленки.

**Ключевые слова:** твердый раствор, тонкие пленки, поверхности, нановключение, дефектная область, субкристаллит, квантовая яма, нанокристалл.

DOI: 10.31857/S1028096022120342

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем сегодняшнего дня является решение ряда научно-технических задач, связанных с расширением функциональных возможностей нано- и микроэлектронных систем полупроводниковых электронных изделий в широком диапазоне температур [1, 2]. В настоящее время имеется достаточное число публикаций, посвященных данной проблеме, например легированию примесными атомами, создающими различные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводниковых монокристаллов Si, Ge, GaAs и других, а также дефектам, вводимым при выращивании и нейтронно-трансмутационном легировании. Однако вопросы поведения дефектов и их влияния на токоперенос как в полупроводниковых материалах, так и полупроводниковых многослойных структурах остаются малоизученными. В то же время определение оптимальных технологических условий легирования и создания совершенных структур эпитаксиальных тонких пленок, подбор необходимых компонен-

тов и примесных атомов, которые позволяют целенаправленно управлять их свойствами, представляют большой научный и практический интерес. Особенно мало сведений о результатах исследований молекулярных примесей, поведении нанокристаллитов в твердом растворе, зависимости процессов токопереноса от состава базового материала, взаимодействия нанокристаллитов в полупроводниковых материалах.

В настоящей работе представлены результаты исследования некоторых структурных особенностей пленок твердых растворов (ZnSe)<sub>1-x-y</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub> · (GaAs<sub>1-δ</sub>Bi<sub>δ</sub>)<sub>y</sub>, выращенных на подложке *n*-GaAs(100).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпитаксиальные слои (ZnSe)<sub>1-x-y</sub>(Ge<sub>2</sub>)<sub>x</sub> · (GaAs<sub>1-δ</sub>Bi<sub>δ</sub>)<sub>y</sub> были выращены методом жидкостной эпитаксии по технологии, изложенной в [3]. В вертикальной графитовой кассете укрепляли две горизонтально расположенные подложки.

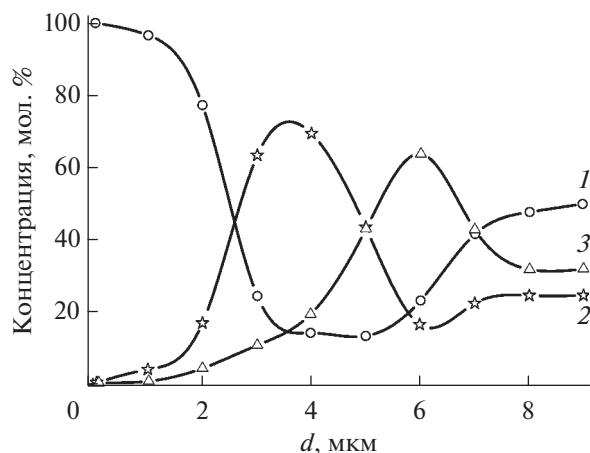


Рис. 1. Профиль распределения молекул ZnSe (1),  $\text{Ge}_2$  (2) и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  (3) в эпитаксиальном слое  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ ,  $d = 0$  соответствует границе подложки и пленки.

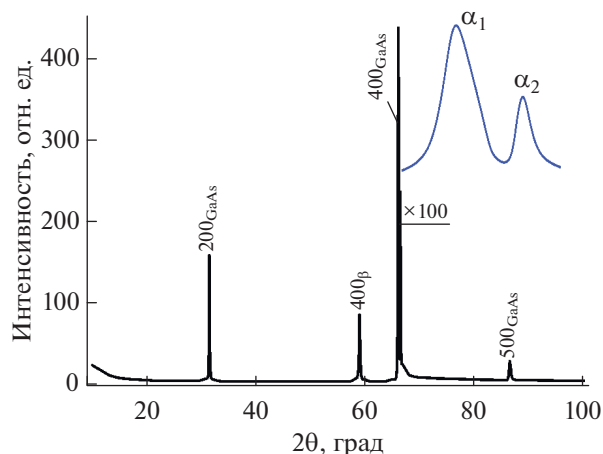


Рис. 2. Диффрактограмма подложки GaAs.

Арсенид-галлиевые подложки, вырезанные из монокристаллического GaAs с ориентацией (100) в форме шайбы диаметром 20 мм и толщиной ~350 мкм, имели *n*-тип проводимости и концентрацию носителей  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Процесс кристаллизации тонкой пленки состоял в принудительном охлаждении оловянного раствора-расплава в атмосфере водорода, очищенного палладием. Состав раствора-расплава был выбран на основе данных [4, 5] и первоначальных исследований системы GaAs–Ge–ZnSe–Sn. Образцы выращивали при различных параметрах жидкостной эпитаксии. Пленки с заданными заранее физическими свойствами были получены в температурном интервале кристаллизации висмутосодержащего раствора-расплава 750–650°C и скорости охлаждения подложки 1 град/мин. Выращенные пленки имели *p*-тип проводимости и толщину 10 мкм.

Химический состав выращенных эпитаксиальных слоев  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$  исследовали на рентгеновском микроанализаторе Jeol JSM 5910 LV. Проведен фазовый анализ гетероструктур *n*-GaAs–*p*– $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$  с помощью рентгеновского дифрактометра третьего поколения типа Empyrean Malvern. Для определения максимума пика использована программа OriginPro2019. Рентгенодифракционные измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано в диапазоне  $2\theta_{\text{B}} = 15^\circ - 100^\circ$ , скорость сканирования 1 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе результатов рентгеновского микрозондового анализа был определен профиль распределения молекул ZnSe,  $\text{Ge}_2$  и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  в зависимости от глубины эпитаксиального слоя (рис. 1). Как видно из рисунка, молярное содержание GaAs и ZnSe сначала плавно увеличивается по толщине пленки  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x \cdot (\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ , достигая максимальных значений  $x = 0.725$  и  $y = 0.638$ , соответственно, что свидетельствует о высоком перенасыщении раствора-расплава на фронте кристаллизации  $\text{Ge}_2$  и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$ . Далее молярное содержание  $\text{Ge}_2$  и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  медленно уменьшается, достигая значений  $x = 0.23$  и  $y = 0.3$  в приповерхностной области пленки.

Поскольку рост эпитаксиального слоя осуществляется из ограниченного объема раствора-расплава и растворимость  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  в три раза меньше растворимости ZnSe в висмуте, а Ge – в два раза, после интенсивного введения Ge и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  в твердую фазу раствор-расплава обедняется, что в дальнейшем вызывает постепенное уменьшение молярного содержания Ge и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  в направлении роста. На глубине 1 мкм от поверхности пленки молярное содержание Ge и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  не превышает 23 и 30% соответственно. Таким образом, выращенная пленка представляет собой твердый раствор замещения  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$  ( $0 \leq x \leq 0.725$  и  $0 \leq y \leq 0.638$ ) с постепенно изменяющимся составом. Тонкий слой, обогащенный Ge и  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$ , образуется между подложкой и приповерхностной областью пленки.

На рис. 2 показана диффрактограмма подложки GaAs, на которой наблюдается серия отражений типа  $h00$  ( $h = 1, 2, 3, \dots$ ), что соответствует кристаллографической ориентации (100). Основное отражение  $400_{\text{GaAs}}$  с  $d/n = 0.1412 \text{ нм}$  и его  $\beta$ -составляющие видны при углах рассеяния  $2\theta = 66.25^\circ$  и  $58.8^\circ$  соответственно. Расщепление профиля  $400_{\text{GaAs}}$  на компоненты излучения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  и их расчетные значения, определенные с помощью соот-

ношения  $I(\alpha_1) = 2I(\alpha_2)$ , свидетельствуют о незначительных упругих микроискажениях решетки монокристалла GaAs. Такие области искажений приводят к увеличению параметра решетки подложки, который был определен по основному рефлексу 400 с помощью экстраполяционной функции Нельсона–Рейли [6]:

$$f = 1/2 \cos^2\theta/\theta + \cos^2\theta/\sin\theta, \quad (1)$$

и оказался равным 0.5653 нм. Это значение немного больше, чем табличное значение  $a_{\text{GaAs}} = 0.5646$  нм [7], здесь  $\theta$  – угол рассеяния. Дополнительным подтверждением этого служит присутствие на дифрактограмме слабого запрещенного отражения 500 с  $d/n = 0.1128$  нм ( $2\theta = 86.1^\circ$ ) для структур типа сфалерита. Обычно по закону погасания на дифрактограмме арсенид-галлия с неискаженной решеткой в структуре типа сфалерита эта линия не должна присутствовать. Такое дифракционное отражение наблюдается только при наличии микроискажения кристаллической решетки GaAs [8, 9]. Также было определено отношение интенсивностей рефлексов  $I_{500}/I_{400}$ , которое равно  $2.74 \times 10^{-4}$ , т.е. немного больше, чем  $10^{-4}$ , что свидетельствует о значительно меньших микроискажениях [10]. Таким образом, малая полуширина (FWHM = 0.008 рад) и высокая интенсивность ( $4.5 \times 10^4$  имп. · с<sup>-1</sup>) отражения 400<sub>GaAs</sub>, а также уровень фона неупругого рассеяния на дифрактограмме указывают на достаточную высокую степень совершенства кристаллической решетки монокристалла GaAs.

На рис. 3 приведена дифрактограмма полученного эпитаксиального слоя  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x \cdot (\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ . Как видно, поверхность выращенной пленки соответствует кристаллографической ориентации (100). На дифрактограмме пленки видно, что интенсивность отражения 400 уменьшилась на 11%, и наблюдается его сдвиг в сторону меньших углов рассеяния (рис. 4), а интенсивность отражения 200 уменьшилась в 2.8 раза по сравнению с интенсивностью таких же рефлексов подложки монокристалла GaAs. Наблюдаемые эффекты свидетельствуют об изменении кристаллической решетки твердого раствора  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ . В связи с этим был определен параметр решетки эпитаксиальной пленки по двум рефлексам 200 и 400 с помощью формулы (1), который оказался равным 0.5663 нм. Это значение несколько больше, чем параметр решетки  $a_s = 0.5653$  нм монокристалла GaAs, что очень близко к табличному значению параметра решетки  $a_{\text{ZnSe}} = 0.5661$  селенида цинка. Это указывает на то, что решетка базового материала приближается к кристаллической решетке другого компонента твердого раствора  $(\text{ZnSe})_{1-x-y} \cdot (\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ , т.е. подтверждается тот факт, что матричный слой состоит из полупро-

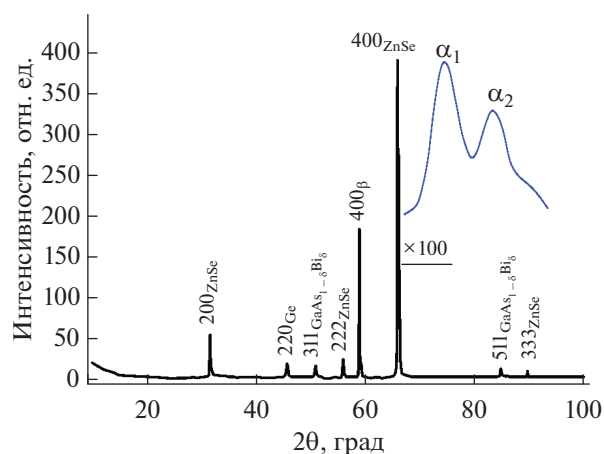


Рис. 3. Дифрактограмма эпитаксиальной пленки  $(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ .

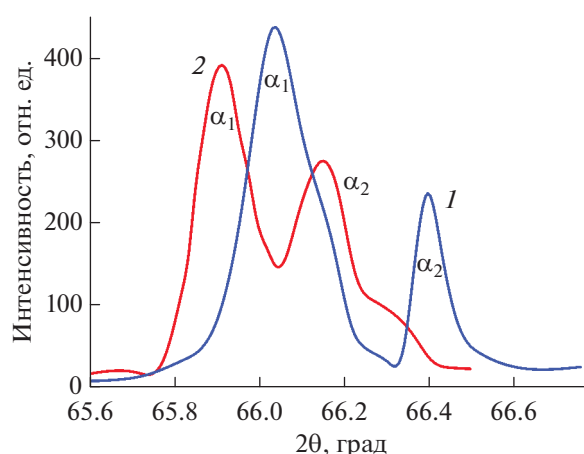


Рис. 4. Профиль дифракционного отражения 400 подложки (1) и эпитаксиальной пленки  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$  (2).

водникового соединения ZnSe. Поэтому при углах рассеяния  $2\theta = 56.1^\circ$  и  $89.6^\circ$  на дифрактограмме наблюдаются слабые отражения  $222_{\text{ZnSe}}$  с  $d/n = 0.1636$  нм и  $333_{\text{ZnSe}}$  с  $d/n = 0.2831$  нм соответственно. Для структур типа сфалерита на основе монокристалла ZnSe с кристаллографической ориентацией [100] по законам погасания рефлексов отражения 222 и 333 являются запрещенными [11, 12], и это указывает на появление микроискажений кристаллической решетки пленки. Дополнительным подтверждением этого служит уровень фона неупругого рассеяния на дифрактограмме твердого раствора  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x \cdot (\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ , который на 9% выше, чем уровень фона на дифрактограмме подложки при малых и средних углах рассеяния (в пределах от  $10^\circ$  до  $60^\circ$ ). Это свидетельствует о возникновении микроискажений под влиянием накопления энергии



упругой деформации в решетке пленки. Существование таких микроискажений кристаллической решетки, возможно, является причиной различных нанообразований. Подтверждением формирования нанообразований в кристаллической решетке является появление рефлекса 220 с  $d/n = 0.1001$  нм при углах рассеяния  $2\theta = 45.3^\circ$  на дифрактограмме пленки, который принадлежит нанокристаллам Ge. Из следующего выражения были определены размеры блоков (субкристаллитов) пленки и нанокристаллитов Ge по полуширине профилей рефлексов 400 и 220 соответственно [13]:

$$D = K\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (2)$$

где  $D$  – размер кристаллитов [нм],  $\lambda$  – длина волны излучения (0.154 нм),  $\theta$  – угол рассеяния,  $\beta$  – физическое уширение линии на дифрактограмме (ширина рефлекса на половине максимума интенсивности) [рад], коэффициент  $K \approx 0.94$  [13]:

$$\beta = \frac{1}{2}(B - b + \sqrt{B(B - b)}), \quad (3)$$

где  $B$  – истинное уширение рефлекса,  $b$  – истинное геометрическое уширение рефлекса.

Расчеты значений  $D$  по приведенной формуле показали, что размер субкристаллитов твердого раствора 60 нм, а размер нанокристаллитов Ge 47 нм. Экспериментально определен параметр решетки нанокристаллитов Ge с помощью формулы (1), который составлял  $a_{Ge} = 0.5659$  нм, что также близко к его табличному значению  $a_{Ge} = 0.5657$  нм. Таким образом, парные атомы Ge частично замещают молекулы ZnSe в дефектных областях матричной решетки пленки, а остальные атомы участвуют в формировании нанокристаллов германия размером 47 нм на границах раздела субкристаллитов пленки.

На дифрактограмме пленки еще наблюдаются два слабых отражения 311 с  $d/n = 0.1791$  нм и 511 с  $d/n = 0.1143$  нм при углах рассеяния  $2\theta = 50.9^\circ$  и  $84.8^\circ$  соответственно. Анализ показал, что эти отражения соответствуют соединению типа  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$ . Экспериментально определен параметр решетки  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$  по рефлексам 311 и 511 с помощью формулы (1), который составил 0.5941 нм. Рассогласование постоянных решеток матричного слоя  $a_{mc}$  и соединений  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$  определено из следующего выражения [14, 15]:

$$\xi = 2|a_{mc} - a_{GaAsBi}|/(a_{mc} + a_{GaAsBi}), \quad (4)$$

в рассматриваемом случае оно равно 0.048, т.е. соответствует системе  $GaAsBi/ZnSe(100)$  с рассогласованием решеток 4.8%, и эта разница приводит к формированию нанобъектов в приповерхностных областях пленки [16]. Кроме того, авторы [17], исходя из энергии ковалентной связи атомов материалов нановключений и матрицы,

предлагают разделить их на “квантовые точки” и “квантовые ямы” следующим образом: когда ширина запрещенной зоны нановключений ( $E_{gA}$ ) больше, чем ширина запрещенной зоны базового полупроводника ( $E_{gB}$ ) –  $E_{gA} > E_{gB}$ , образуется квантовая точка, и когда, наоборот,  $E_{gA} < E_{gB}$ , тогда квантовая яма. Также была определена ширина запрещенной зоны  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$  в зависимости от химического состава компонента с помощью следующего выражения [18]:

$$E_{GaAsBi} = (1 - \delta)E_{gGaAs} + \delta E_{gGaBi} - \xi\delta(1 - \delta), \quad (5)$$

где  $\delta$  – атомное содержание As и Bi в соединении  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$ , которое определено на основе результатов рентгеновского микрозондового анализа,  $\delta = 0.125$ ,  $\xi$  – рассогласование постоянных решеток GaAs и GaBi, определенное из выражения (4), которое равно 0.18. Ширина запрещенной зоны  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$  равна 1.21 эВ. Это значение меньше, чем экспериментальная ширина запрещенной зоны матричного слоя ( $E_{mc} = 1.53$  эВ), и соединения  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$  само образует нановключение, т.е. квантовые ямы в приповерхностных областях пленки. Размеры этих квантовых ям определены из экспериментальных данных – по рефлексам 300 и 500 с помощью формулы (2), которые составляли 43 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выращенные монокристаллические пленки с ориентацией (100) и параметром решетки 0.5663 нм представляют собой твердые растворы замещения  $(ZnSe)_{1-x-y}(Ge_2)_x(GaAs_{1-\delta}Bi_\delta)_y$  ( $0 \leq x \leq 0.725$  и  $0 \leq y \leq 0.638$ ) с постепенно изменяющимся составом. Тонкий слой, обогащенный Ge и  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$ , образуется между подложкой и приповерхностной областью пленки. Парные атомы Ge частично замещают молекулы ZnSe в дефектных областях матричной решетки пленки, а остальные атомы формируют нанокристаллы германия с параметром решетки  $a_{Ge} = 0.5659$  нм размерами 47 нм на границах раздела субкристаллитов пленки. Соединение  $GaAs_{1-\delta}Bi_\delta$  образует нановключение, т.е. квантовые ямы, в приповерхностных областях пленки. Размеры этих квантовых ям определены из экспериментальных данных по рефлексам 311 и 511 с помощью соотношения Селякова–Шеррера и составляют 43 нм.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны д. ф.-м. н., проф. А.С. Саидову за содействие в проведении экспериментов по выращиванию твердых растворов  $(ZnSe)_{1-x-y}(Ge_2)_x \cdot (GaAs_{1-\delta}Bi_\delta)_y$ . Работа выполнена по гранту № Ф2-68 Комитета по координации и развитию науки и технологии при Кабинете министров Республики Узбекистан.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоус А.И., Ефименко С.А., Турцевич А.С. Полупроводниковая силовая электроника. М.: Техносфера, 2013. 216 с.
2. Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н., Маскаева Л.Н. Материалы современной электроники. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014. 272 с.
3. Раззаков А.Ш. Исследования условий эпитаксиального роста новых варизонных твердых растворов  $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  и их некоторых электрических, фотоэлектрических свойств: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: ФТИ, 1998. 153 с.
4. Бобоев А.Й. Структурные особенности, электрофизические и фотоэлектрические свойства гетероструктур  $n\text{-(GaAs)}-p\text{-(GaAs)}_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{ZnSe})_y$ . Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: ИФПМ, 2019. 127 с.
5. Усмонов Ш.Н. Взаимодействие примесей в твердых растворах на основе кремния, арсенида-галлия, селенида-цинка, сернистого кадмия и электрофизические свойства гетероструктур, полученных на их основе: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ташкент: ФТИ, 2018. 220 с.
6. Сетюков О.А., Самойлов А.И. // Научные публикации сотрудников ВИАМ. 2011. Т. 77. Вып. 8. С. 4.
7. Равделя А., Пономаревой А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 138 с.
8. Зайнабидинов С.З., Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каланов М.У., Усмонов Ш.Н., Рустамова В.М., Бобоев А.Й. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. Вып. 1. С. 60.
9. Зайнабидинов С.З., Саидов А.С., Бобоев А.Й., Усмонов Ж.Н. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 107.
10. Шульпина И.Л., Кютт Р.Н., Ратников В.В., Прохоров И.А., Безбах И.Ж., Щеглов М.П. // Журн. тех. физики. 2010. Т. 80. Вып. 4. С. 105.
11. Ширяев А.А., Золотов Д.А., Супрун Е.М., Дьячкова И.Г., Ивахненко С.А., Асадчиков В.Е. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. Вып. 9. С. 597.
12. Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е., Козловская К.А., Розалев А. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. Вып. 8. С. 563.
13. Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
14. Saidov A.S., Saidov M.S., Usmonov Sh.N., Leiderman A. Yu., Kalanov M.U., Gaimnazarov K.G., Kurmantaev A.N. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. № 10. P. 2012.
15. Константинов О.В., Котельников Е.Ю., Матвеевцев А.В., Романов А.Е. Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 16. С. 40.
16. Дубровский В.Г. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009. 486 с.
17. Saidov A.S., Usmonov Sh.N., Amonov K.A., Saidov M.S., Kutlimuratov B.R. // Appl. Sol. En. 2017. № 53. P. 287.
18. Комков О.С. Расчет полупроводниковых гетеропереходов. Учеб.-метод. пособие. СПб.: ЛЭТИ, 2018. 52 с.

## Structural Features of a Solid Solution $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$ with Various Nano-Inclusions

S. Z. Zainabidinov<sup>1, \*</sup>, Sh. B. Utamuradova<sup>2, \*\*</sup>, A. Y. Boboev<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Andijan State University named after Z.M. Babur, Andijan city, 170100 Uzbekistan

<sup>2</sup>SRI of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University of Uzbekistan, Tashkent, 100057 Uzbekistan

\*e-mail: prof\_sirojiddin@mail.ru

\*\*e-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

Films of substitutional solid solutions  $(\text{ZnSe})_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta)_y$  ( $0 \leq x \leq 0.725$  and  $0 \leq y \leq 0.638$ ) with various nano-inclusions were grown in the temperature range of crystallization of a bismuth-containing melt solution 750–650°C at a substrate cooling rate of 1 deg/min. A thin layer enriched in Ge and  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  was formed between the substrate and the near-surface region of the film. The obtained films were single-crystal, had (100) orientation and *p*-type conductivity, their thickness was 10 μm. They had a sphalerite structure with a lattice parameters of 0.5663 nm. It was found that paired Ge atoms partially replaced ZnSe molecules in the defect regions of the film matrix lattice, while the remaining atoms formed germanium nanocrystals with a lattice parameter  $a_{\text{Ge}} = 0.5659$  nm and a size of 47 nm at the interfaces between film subcrystallites. It was established that during crystallization in the  $\text{GaAs}_{1-\delta}\text{Bi}_\delta$  compounds nano-inclusions were formed, i.e. quantum wells, with dimensions of 43 nm in the near-surface regions of the film.

**Keywords:** solid solution, thin films, surfaces, nano-inclusion, defect region, subcrystallite, quantum well, nanocrystal.

УДК 532.5

## ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВИХРЕВОГО ДВИЖЕНИЯ ВОЛНАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЛКОЙ И ГЛУБОКОЙ ВОДЫ

© 2022 г. С. В. Филатов<sup>а</sup>, А. В. Поплевин<sup>а, \*</sup>, А. М. Лихтер<sup>б</sup>, О. Г. Королев<sup>б</sup>, В. И. Сербин<sup>б</sup>, А. В. Рыбаков<sup>б</sup>, Д. Д. Тумачев<sup>а</sup>, А. А. Левченко<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Астраханский государственный университет, Астрахань, 414056 Россия

\*e-mail: faraldos@issp.ac.ru

\*\*e-mail: levch@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Выполнены экспериментальные исследования процессов формирования вихревого движения на поверхности мелкой и глубокой воды, генерируемого двумя волнами частотой 6 Гц, распространяющимися на поверхности под углом 90°. Эксперименты проводились в стеклянной ванне размером 70 × 70 см. Глубина воды изменялась от 2 до 19 см. Установлено, что при одинаковых условиях возбуждения волн на поверхности мелкой воды формируется один большой вихрь и несколько смазывающих, а на поверхности глубокой воды формируется несколько больших вихрей с завихренностью разного знака. Показано, что в установившемся режиме значения завихренности и энергии вихревого движения хаотически изменяются вблизи некоторого среднего значения. PDF-распределения значений завихренности и энергии близки к Гауссовым на 19-ой секунде накачки, но существенно деформируются к 900-ой секунде в результате формирования на поверхности воды крупномасштабных вихрей.

**Ключевые слова:** нелинейные поверхностные волны, вихри, турбулентность, мелкая вода, глубокая вода, нормальное распределение, число Рейнольдса.

**DOI:** 10.31857/S1028096022120123

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–6] показано, что нелинейные волны, распространяющиеся на поверхности жидкости, формируют вихревое движение, которое проникает в объем жидкости. Для формирования вихревой структуры необходимым условием является наличие стоячих волн в системе, распространяющихся под углом. При умеренном уровне возбуждения взаимно перпендикулярных волн на поверхности жидкости формируется решетка вихрей с периодом, равным длине волны [2, 7, 8]. При высоких уровнях накачки можно наблюдать формирование каскада энергии в пространстве волновых векторов [9–11]. Энергия распространяется, как в сторону больших, так и малых волновых векторов. Предполагается, что за формирование прямого каскада отвечает нелинейное взаимодействие вихрей. За перенос энергии в сторону малых волновых векторов отвечает нелинейная волновая система. В силу нелинейного взаимодействия в волновой системе возникают низкочастотные гармоники, распространяющиеся

под малым углом друг к другу [7]. Взаимодействуя друг с другом, эти волны формируют вихри большого масштаба. В работе [12] наблюдалось формирование полосоподобных вихревых структур в экспериментальной ванне при распространении волн частотой 2.34 Гц под углом 19° друг к другу.

Таким образом, в наших экспериментах на поверхности жидкости формируются две нелинейные системы: волновая и вихревая. Эти системы являются сильно нелинейными, поэтому в них происходит взаимодействие различных мод, приводящих к перетеканию энергии с одного масштаба на другой, развиваются высоковозбужденные турбулентные состояния. Энергия в вихревую систему поступает из волновой системы. В вихревой системе даже при умеренных уровнях накачки число Рейнольдса составляет более  $10^3$  [13]. Поэтому следует ожидать, что скорость течения жидкости, а, следовательно, завихренность  $\Omega$  и энергия  $E_s$  вихревой системы будет величиной стохастической, то есть случайным образом изме-

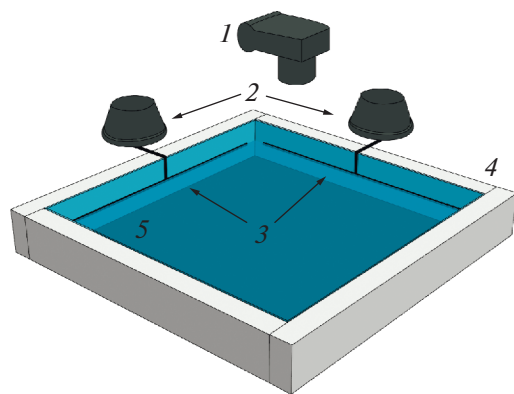


Рис. 1. Схема установки: 1 – фотоаппарат, 2 – приводы плунжеров, 3 – плунжеры, 4 – вода, 5 – ванна.

няться во времени и в пространстве в некотором диапазоне значений.

Энергия вихревого течения на поверхности жидкости может быть записана как

$$E_s = \int V^2/2dS, \quad (1)$$

где  $V$  – скорость течения,  $S$  – площадь поверхности жидкости. Поэтому флуктуации энергии связаны со случайными флуктуациями скорости  $V$ . Завихренность можно записать как

$$\Omega = \frac{\partial V_x}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial x}, \quad (2)$$

где  $V_x$  и  $V_y$  – скорости течения по координатам  $X$  и  $Y$ .

Как видно из (1) среднее значение энергии вихревого движения не может быть равно нулю, и оно возрастает с повышением скорости поверхностного течения. В то же время среднее значение завихренности, вычисленное по формуле (2), оказывается близким к нулю, так как завихренность  $\Omega$  является векторной величиной и при генерации вихрей на поверхности волнами суммарная завихренность равна нулю [1]. Однако интеграл по поверхности от модуля завихренности  $|\Omega|$  является положительной величиной, зависящей от уровня возбуждения поверхностных волн:

$$\Omega_s = \int |\Omega| dS. \quad (3)$$

Статистика средних значений энергии в турбулентных системах была предметом многих исследований. В системе капиллярных волн наблюдаются распределения близкие к Гауссовым при умеренных уровнях накачки [14, 15]. При высоких уровнях возбуждения распределение отклоняется от Гауссова.

В системе вихрей неоднократно наблюдались развитые энергетические каскады [9, 10, 16]. Энергия может распространяться, как в сторону больших волновых векторов, так и сторону малых векторов (больших масштабов). При этом, безусловно, предполагается, что взаимодействующая вихревая система, формируемая нелинейными поверхностными волнами, находится в турбулентном состоянии, а изменения скорости течения жидкости является случайными по амплитудам и фазам [17].

Известно, что вихри, формируемые поверхностными волнами, проникают в объем жидкости [18]. В стационарном состоянии завихренность  $\Omega$  уменьшается с глубиной  $z$  по экспоненциальному закону  $\Omega \sim \exp(-2z/z_0) + \exp(-\sqrt{2}z/z_0)$ , где  $z_0/2$  – характерная глубина проникновения. Первый член обусловлен Стоксовым увлечением, а второй – Эйлеровым течением жидкости [1]. В экспериментах на воде глубиной 2 см размер вихря  $R$  значительно превосходит глубину жидкости  $L$ ,  $R \gg L$ , то есть при  $\lambda > L$  вода является мелкой для вихрей; вихри трутся о дно ванны, что увеличивает отток энергии из вихревой системы. На воде, глубиной 19 см  $R \approx L$ ,  $\lambda < L$ , жидкость является глубокой и основным каналом диссипации энергии являются вязкие потери в объеме жидкости и трение о стенки ванны [19].

Настоящая статья посвящена исследованиям стационарной вихревой структуры, формируемой волнами частотой 6 Гц (длина волны равна 4.8 см) на поверхности как мелкой  $\lambda > L$ , так и глубокой воды  $\lambda \ll L$ , а также изучению статистики распределения энергии и завихренности на свободной поверхности жидкости.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой изображена на рис. 1. Установка состоит из ванны, размерами  $70 \times 70 \times 25$  см, изготовленной из стекла толщиной 10 мм [20]. Она размещена на виброизолирующем столе Stande с пневмоопорой. Ванну заполняли дистиллированной водой, уровень которой меняли от 2 см до 19 см. Сверху ванна закрывалась крышкой из оргстекла, плотно прилегающей к ванне во избежание попадания внутрь пыли, которая образует пленку на поверхности воды и значительно искажает результаты эксперимента [21]. Для возбуждения поверхностных волн на виброизолирующий стол устанавливались волнопроводы, состоящие из привода и плунжера.

Плунжеры изготовлены из стержней нержавеющей стали диаметром 10 мм и длиной 68 см. Они располагались параллельно стенкам ванны на расстоянии  $\sim 20$  мм от стенки. Приводы изготовлены из сабвуферов TS-W254R фирмы Pioneer

с номинальной мощностью 250 Вт, на которые подавался синусоидальный сигнал, задающийся двухканальным генератором. Разница фаз между сигналами составляла  $90^\circ$ .

Для регистрации явлений на поверхности слоя прозрачной жидкости на поверхность воды насыпался порошок полиамида белого цвета со средним диаметром гранул около 30 мкм. Плотность частиц близка к плотности воды, поэтому частицы полностью увлекались потоками жидкости в вязком подслое. Частицы на поверхности подсвечивались светодиодами, расположенными по периметру ванны. Запись колеблющейся поверхности осуществлялась фотоаппаратом Canon EOS 70D с частотой 24 кадра в секунду. Такая частота съемки позволяла выбрать снимки колеблющейся поверхности, находящейся в одной фазе волны и исключить из дальнейшей обработки осциллирующую составляющую перемещения пробной частицы, плавающей на поверхности. Снимки затем суммировались для выявления треков движения частиц на поверхности.

Под прозрачным дном ванны находится прозрачный контрастный трафарет со светодиодной подсветкой. Трафарет напечатан на прозрачной пленке, толщина которой составляет 100 мкм. На пленке в случайном порядке расположены прозрачные точки ( $\varnothing 0.5$  мм общим числом 10000), которые находятся на темном, не пропускающем свет фоне. Среднее расстояние между точками составляет 7 мм, а средняя прозрачность трафарета порядка 0.5%.

Чтобы два метода регистрации не конфликтовали друг с другом, каждый из них снабжен независимой подсветкой. Для съемки вихревого движения включаются боковая подсветка, а нижняя выключается. При выключении нижней подсветки контрастный трафарет превращается в равномерный темный фон, так что в кадре видно движение белых частиц полиамида на темном фоне. При изучении формы поверхности верхняя подсветка выключается, а нижняя включается. Так как частичка полиамида не освещаются рассеянным боковым светом, на видеокадрах они заметны в виде небольших черных пятнышек на фоне контрастного трафарета, мешающих при последующей обработке и восстановлении формы поверхности воды. Поэтому переключая освещение, можно подсвечивать поверхность или контрастный трафарет на дне ванны, благодаря которым можно восстановить поверхность воды, распределение амплитуд волн на ее поверхности, и вычислить распределения скорости течения жидкости, завихренности и энергии на поверхности. При этом светодиодная подсветка под дном ванны синхронизировалась с четными кадрами видеозаписи, а светодиодная подсветка по периметру ванны — с нечетными.

Управление фотоаппаратом, генератором сигналов и подсветками, а также варьирование их параметрами осуществляется через программу MATLAB.

При обработке полученного видеоизображения используется пакет PIVlab [22] для MATLAB, позволяющий методом кросскорреляционной обработки двух изображений рассчитывать поле смещений между этими изображениями. Процесс обработки видеосъемки, а также алгоритм обработки представлен в работах [1, 10, 20, 23].

Для построения плотности вероятности строились поля завихренности и энергии для нескольких последовательных промежутков времени, после чего полученные значения объединялись в один массив данных, из которых убирались нулевые значения. Далее, с помощью встроенных функций MATLAB строились функции плотности вероятности.

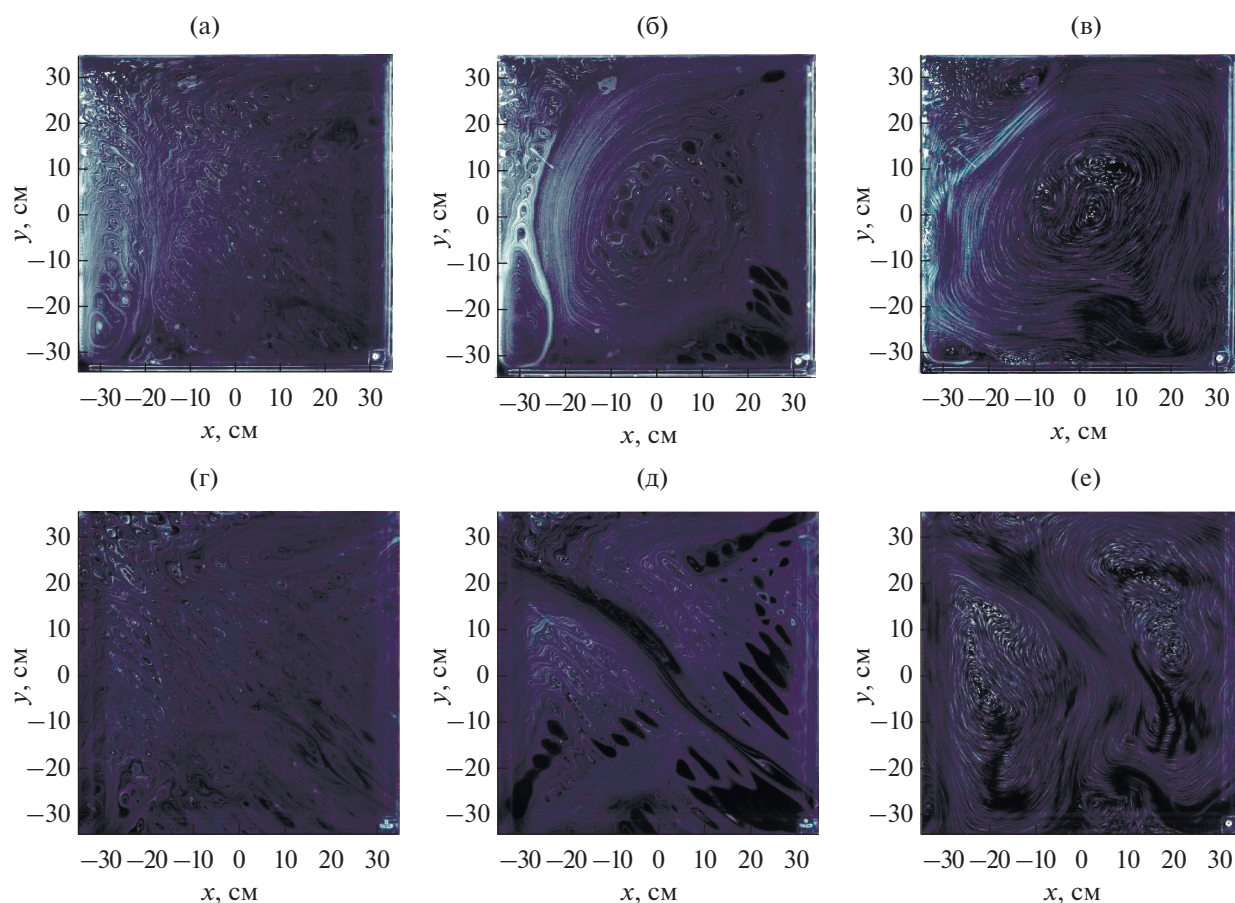
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Глубина слоя воды в разных экспериментах составляла  $H = 2, 4, 8, 10, 14$  и  $19$  см. В настоящей статье представлены результаты измерений только для двух глубин  $H = 2$  см и  $19$  см, в которых распределения вихревых течений на поверхности различались качественно. Переход от вихревых структур, характерны для мелкой воды, к вихревым структурам, присущим глубокой воде, происходит при глубине воды, равной приблизительно  $L \approx 10$  см. На рис. 2. приведены типичные треки полиамидных частиц на поверхности воды глубиной 2 и 19 см при примерно одинаковой амплитуде волны вблизи плунжеров равной 0.21 и 0.22 мм соответственно.

Следует отметить, что к 19-ой секунде на рис. 2 (а, г) на мелкой и глубокой воде треки полиамидных частиц полностью не демонстрируют выраженной структуры. На 1000-ой секунде пространственные структуры на поверхности уже сформировались — наблюдаются крупномасштабные течения. Можно констатировать, что на мелкой воде наблюдается один большой вихрь и несколько смазывающих малых вихрей, а на глубокой воде — два вихря большого размера. Особенно отчетливо это проявляется на рис. 2 в, 2е, где хорошо видны большие вихри, после того как вихри небольших размеров затухли.

На рис. 3 представлены распределения энергии и завихренности на поверхности воды глубиной 2 см, полученные через 19-ой и 1000-ой секундах после включения накачки, а также через 300 с после выключения накачки на 1300 с. Разные направления вращения обозначаются разными цветами: желтым — движение по часовой стрелке, синим — против часовой стрелки.





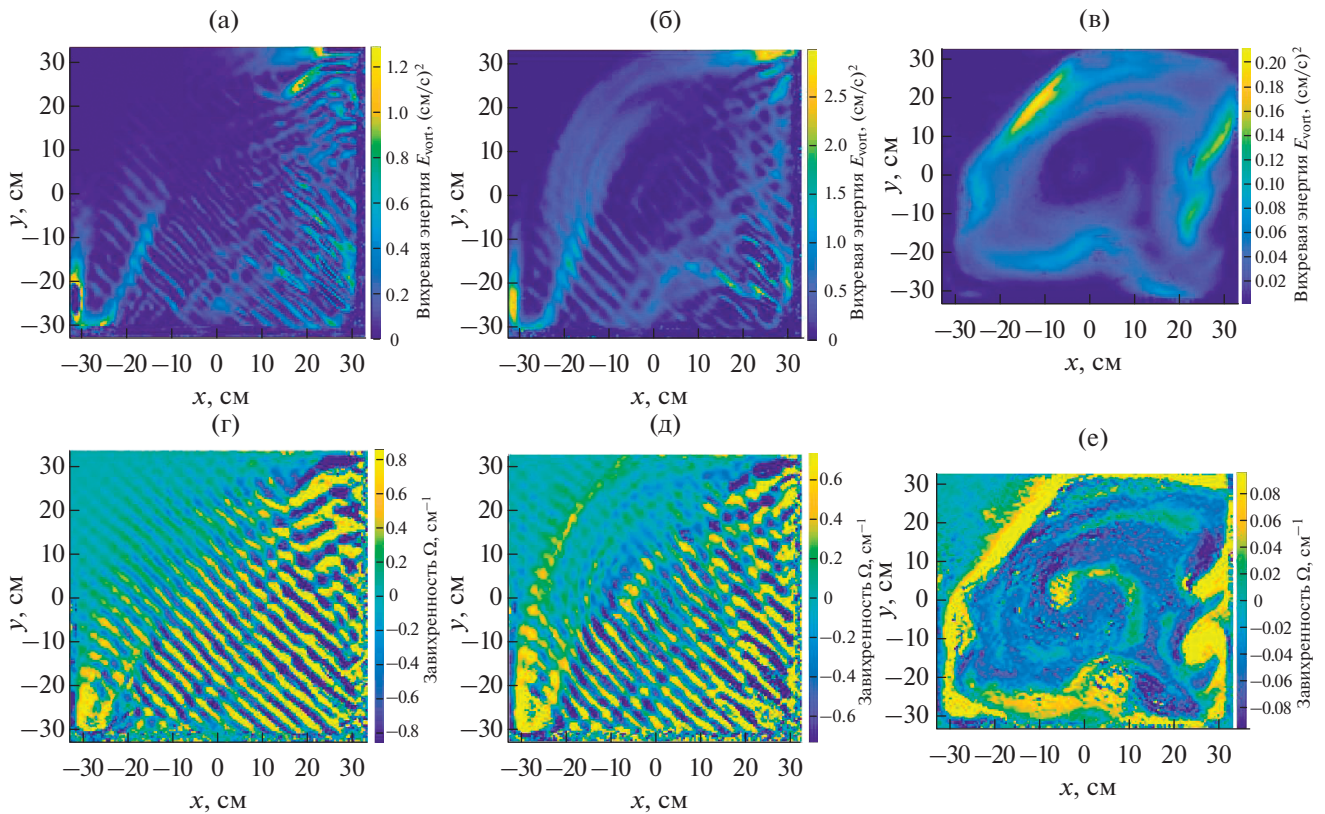
**Рис. 2.** Треки полиамидных частиц на поверхности воды глубиной 2 (а, б, в) и 19 см (г, д, е) при возбуждении на поверхности двух перпендикулярных волн частотой 6 Гц и амплитудой 0.21 и 0.22 мм. Треки частиц (а, б) и (г, д) были получены через 19 и 1000 с после включения накачки соответственно. Треки частиц (в, е) получены через 300 с после выключения накачки на 1300-ой секунде. Здесь и далее плунжеры расположены снизу и справа.

В начальные моменты после включения накачки сформировавшиеся на поверхности структуры представляют собой валы, что свидетельствует об определяющей роли бегущих, не стоячих волн. К 1000-ой секунде на поверхности воды формируется крупномасштабный вихрь, который растягивает валы. Энергия сосредоточена, в основном, в крупномасштабном течении. После выключения накачки, на поверхности воды доминирует один большой вихрь, что хорошо видно на рис. 3в, 3е. Максимумы энергии расположены по периметру большого вихря, в зонах взаимодействия с затухающими малыми вихрями противоположной завихренности.

На поверхности воды глубиной 19 см на 19-ой и 1000-ой секундах после включения накачки видны валы энергии и завихренности, то есть волна частотой 6 Гц существенно затухает на расстоянии пробега от стенки до стенки экспериментальной ванны. На рис. 4б максимум энергии расположен приблизительно по диагонали ванны в максимуме скорости течения между двумя боль-

шими вихрями разной завихренности. После выключения накачки максимум энергии сохраняется между двумя большими затухающими вихрями. Сравнение рис. 3 и 4 позволяет констатировать, что при равной амплитуде волн накачки на мелкой воде формируется преимущественно один крупномасштабный вихрь, а на глубокой воде — два вихря. На поверхности всегда наблюдаются мелкомасштабные вихри с противоположной завихренностью, такой чтобы суммарная завихренность на поверхности равнялась нулю.

На рис. 5а, 5б приведены зависимости полной энергии вихревого движения  $E(t)$ , рассчитанной по формуле (1), для структур на поверхности жидкости глубиной 2 и 19 см при различных амплитудах волн, возбуждаемых на поверхности воды. На рис. 5в, 5г показаны зависимости модуля завихренности от времени  $|\Omega|(t)$ , рассчитанного по формуле (2). Из рис. 5 можно заключить, что полная энергия  $E(t)$  и модуль завихренности  $|\Omega|(t)$  достигают стационарного состояния приблизительно к 500-ой секунде. При этом значения вихревой



**Рис. 3.** Распределение энергии (а, б) и завихренности (г, д) на поверхности воды глубиной 2 см через 19 и 1000 с после включения накачки соответственно. Распределения энергии (в) и завихренности (е) получены через 300 с после выключения накачки на 1300-ой секунде.

энергии и модуля завихренности флуктуируют около некоторых средних значений.

Сразу после выключения накачки на поверхности воды глубиной 2 см наблюдается быстрое уменьшение энергии и модуля завихренности, рис. 5а, 5б. Приблизительно через 30 с. после выключения накачки энергия затухает по закону, близкому к экспоненциальному, а модуль завихренности уменьшается по более сложному закону, который описывается функцией ошибок [20]. На поверхности воды глубиной 19 см после выключения накачки наблюдаются немонотонные зависимости от времени как энергии вихревого движения, так и модуля завихренности, рис. 4в, 4г, что связано, по-видимому, с сильным влиянием вихревого течения в объеме жидкости [20].

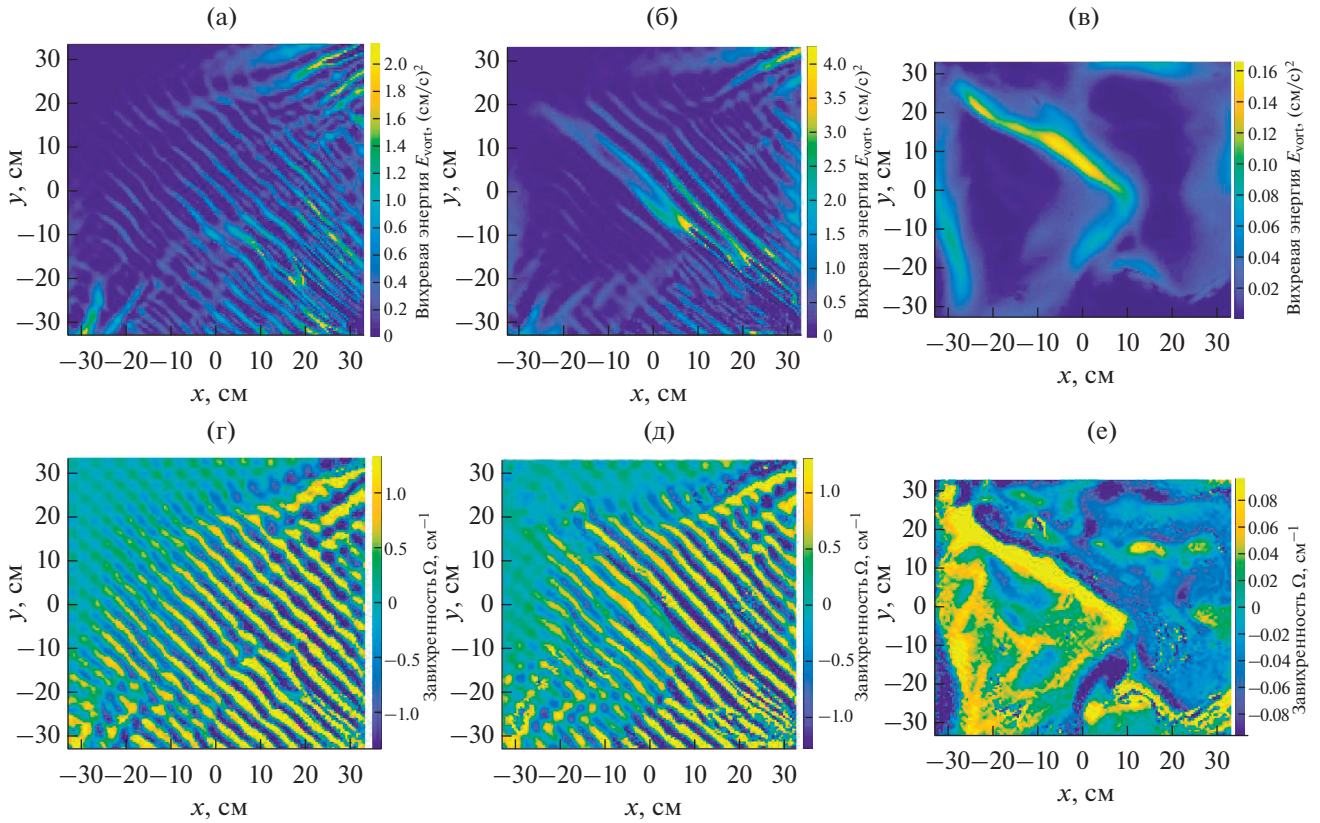
Ниже обсуждается поведение энергии и завихренности в условиях установившегося вихревого движения. На рис. 6 показаны зависимости средних значений энергии и модуля завихренности в интервале времен от 500 до 1000 с от энергии волн, пропорциональной  $h^2$ , на поверхности воды глубиной 2 и 19 см. Отметим, что средние значения вихревой энергии  $E_{av}$  и модуля завихренности  $|\Omega|_{av}$  увеличиваются с ростом амплитуды вол-

ны накачки  $h$ . Поскольку энергия поверхностной волны пропорциональна  $E_{wave} \sim h^2$  [19], то из наших экспериментальных данных можно также оценить изменение отношения вихревой энергии к волновой энергии при переходе от мелкой воды к глубокой, когда на поверхности возбуждаются волны амплитудой 0.21 и 0.22 мм. На рис. 6 видно, что это отношение составляет 110 : 1 на поверхности слоя воды глубиной 2 см и немного возрастает до 140 : 1 на поверхности слоя глубиной 19 см. Возрастание отношения  $E_{vort}/E_{wave}$  связано, по-видимому, с уменьшением влияния трения вихрей о дно экспериментальной ванны в результате увеличения глубины слоя жидкости. Об этом же свидетельствуют экспериментальные данные на рис. 6а, 6б. Отклонение от линейной зависимости модуля на мелкой воде наблюдается при значениях  $h^2$  приблизительно вдвое меньших, чем на поверхности глубокой воды.

Завихренность, генерируемая двумя нелинейными взаимно перпендикулярными волнами амплитудой  $h$  на поверхности жидкости, может быть записана как [2]:

$$\Omega = h^2 \omega k^2 \sin(kx) \sin(ky), \quad (4)$$





**Рис. 4.** Распределение энергии (а, б) и завихренности (г, д) на поверхности воды глубиной 19 см через 19, 1000 с после включения накачки, соответственно. Распределения энергии (в) и завихренности (е) получены через 300 с после выключения накачки на 1300-ой секунде.

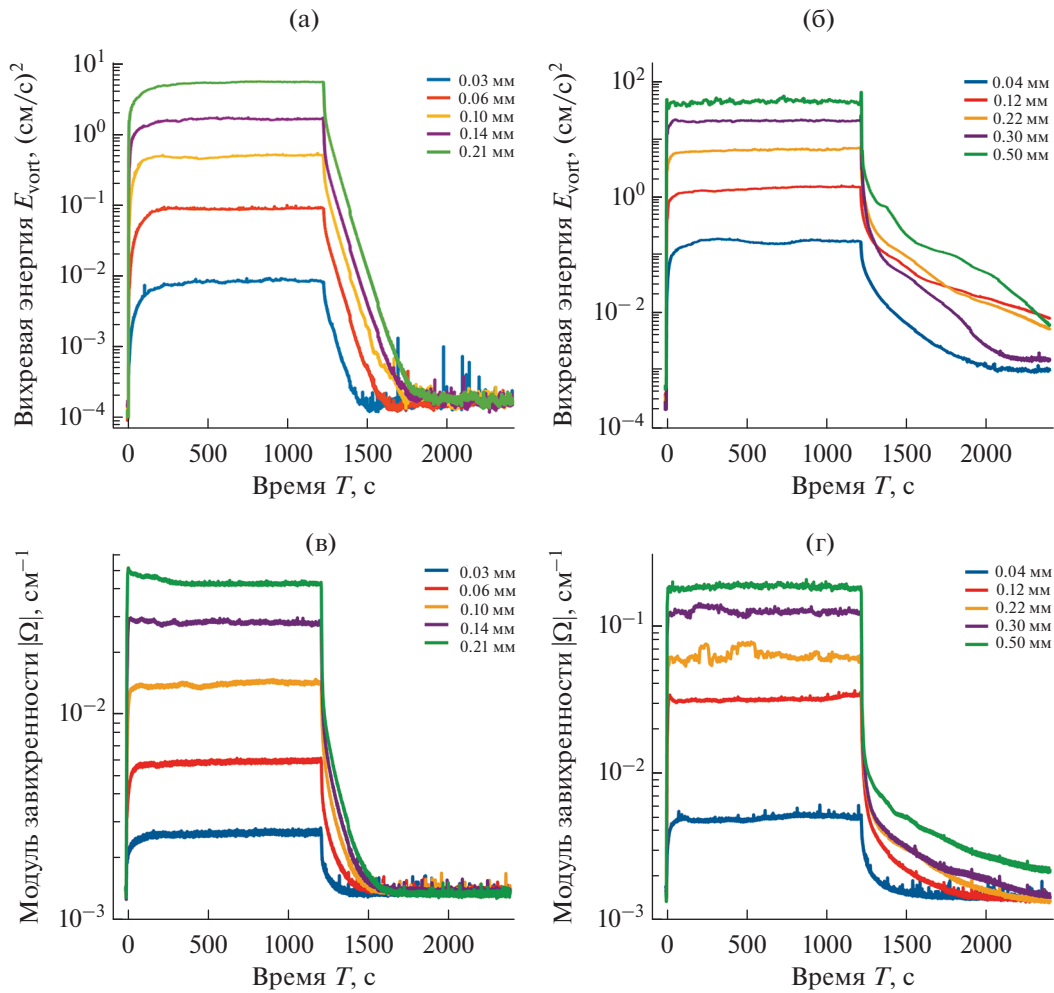
где  $\omega$  — частота волн,  $k$  — волновой вектор. Таким образом, завихренность  $\Omega$  решетки вихрей, генерируемых поверхностными волнами, линейно зависит от волновой энергии. На рис. бв, бг хорошо видно, что среднее значения модуля завихренности  $|\Omega|_{av}$  линейно возрастает с повышением энергии волн накачки, как это и следует из соотношения (4).

Из качественных соображений (см. зависимость (2)) следует, что энергия вихревой решетки должна квадратично зависеть от энергии волн на поверхности жидкости,  $E_{vort} \sim E_{wave}^2$ . Очевидно, что эта зависимость справедлива до тех пор, пока на поверхности не возникает крупномасштабное вихревое течение. На рис. ба, бб видно, что средние значения энергии вихревого движения  $E_{vort}$  имеют более сложную зависимость. При малых амплитудах накачки энергия вихревого движения растет с повышением энергии в волне квадратично, т.е. пропорционально  $h^4$ . На рис. ба, бб зависимость  $E_{wave} \sim h^4$  показана сплошной кривой. Однако при высоком уровне накачки наблюдается заметное отклонение от квадратичной зависимо-

сти, экспериментальные данные показаны на рисунках кружками.

На рис. 7 представлены PDF-распределения амплитуд модуля завихренности  $|\Omega|$  от квадрата модуля амплитуды  $|\Omega|^2$ , полученные при разных амплитудах волн накачки. На поверхности жидкости глубиной 2 см к 19 с сформировалось PDF-распределение, очень близкое к Гауссову [21]. Оно сохраняется до 1000 с. Однако для больших значений амплитуд накачки наблюдаются небольшие отклонения, особенно при возбуждении на поверхности волн амплитудой 0.21 см. На поверхности жидкости глубиной 19 см PDF-распределения близки к Гауссову на 19-ой и 1000-ой секундах при всех амплитудах волн на поверхности.

На рис. 8 показаны PDF-распределения амплитуд энергии для двух глубин при разных амплитудах волн, возбуждаемых на поверхности воды. Оказалось, удобнее представлять PDF-распределения энергии как функцию произведения  $|V^3|V$ , которое учитывает направление течения на двумерной поверхности жидкости. Для слоя воды глубиной 2 см представлены распределения в направлении  $X$ , а для слоя воды глубиной 19 см — в направлении  $Y$ .



**Рис. 5.** Зависимость энергии  $E(t)$  (а, б) и модуля завихренности  $|\Omega|(t)$  от времени. Глубина жидкости составляет 2 см (слева) и 19 см (справа). Амплитуды возбуждаемых на поверхности волн приведены на вставках в верхнем правом углу.

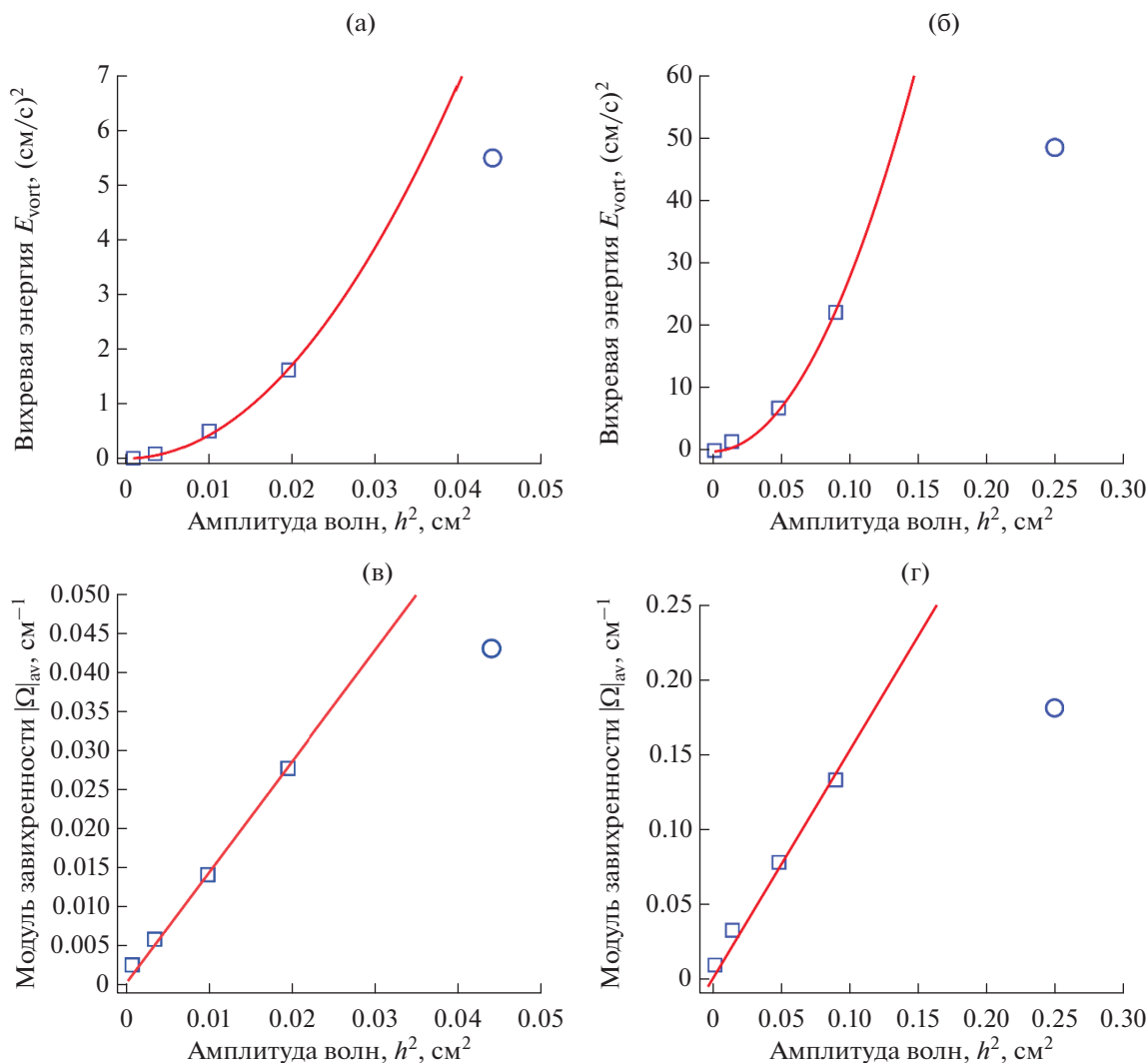
Стрелками на рис. 8б, 8г, 8е показаны средние значения квадрата энергии вихревого движения, которые наблюдаются на поверхности воды в интервале от 500 до 1000 секунды при амплитудах волн, равных  $h = 0.03, 0.06$  и  $0.04$  мм, соответственно (рис. 2).

Нужно отметить, что распределения в направлениях  $X$  и  $Y$  близки для всех глубин жидкости. В этой статье мы ограничились представлением PDF-энергий только для минимальных амплитуд волн накачки, на которых отчетливо наблюдается влияние формирования крупномасштабных вихревых течений. На рисунках сплошные красные линии соответствуют распределению, пропорциональному функции

$$\exp\left(-\frac{|V|^3 V}{\sigma^2}\right). \quad (5)$$

Значения  $\sigma$  приведены на вставках рисунков.

На рис. 8а представлено PDF-распределение энергии на поверхности воды глубиной 2 см, сформировавшееся к 19-ой секунде после включения накачки волнами амплитудой 0.03 мм. Распределение является симметричным, но отличается от нормального распределения. Особенно хорошо это видно на рис. 8б, на котором приведено PDF-распределение энергии на 1000-ой секунде. Квадрат среднего значения энергии отмечен на рисунке стрелками. Видно, что в результате длительной накачки произошла существенная деформация крыльев PDF-распределения, возникли возбуждения в интервале от 2 до 4  $(\text{см/с})^4$ . PDF-распределение на рис. 8б существенно отличается от нормального распределения. К 1000-ой секунде в результате взаимодействия вихревых структур на поверхности начинает формироваться вихрь больших масштабов и система мелких вихрей противоположной завихренности. Оценочное число Рейнольдса [27–29] для этой вихре-



**Рис. 6.** Зависимость энергии (а, б) и модуля завихренности (в, г) на поверхностях воды глубиной 2 и 19 см от энергии волны накачки, пропорциональной  $h^2$ : а, в – глубина воды равна 2 см; б, г – глубина жидкости равна 19 см.

вой системы составляет  $Re \sim (\Omega L^2/4\nu) \approx 50$ , где  $L$  – длина стороны ванны,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости воды. Полученная оценка свидетельствует о том, что вихревая система не находится в развитом турбулентном состоянии.

Увеличение амплитуды волн накачки вдвое до 0.06 мм привело к значительному изменению в PDF-распределении энергии. На рис. 8в, 8г видно, что к 19 секунде распределение энергии является практически симметричным в интервале  $0-2 \times 10^{-3} (\text{cm}/\text{s})^4$ , а к 1000 с энергетические возбуждения уже наблюдаются в интервале  $(0-4) \times 10^{-3} (\text{cm}/\text{s})^4$ . Нужно отметить, что PDF-распределение не является нормальным. На правом крыле распределения отчетливо видно накопление энергии вблизи  $2.5 \times 10^{-3} (\text{cm}/\text{s})^4$ . Оцененное число Рейнольдса для этой вихревой системы составляет

$Re \approx 80$ . При дальнейшем увеличении амплитуды волн накачки PDF-распределение становится более сложным.

Другая картина наблюдается и на поверхности слоя воды глубиной 19 см, рис. 8д, 8е). При накачке амплитудой волн, равной 0.04 мм, к 19 секунде формируется почти симметричное PDF-распределение энергии. Причем в диапазоне квадратов энергий  $0-0.01 (\text{cm}/\text{s})^4$  наблюдаемое распределение близко к нормальному. Однако, к 1000 секунде наблюдается значительная деформация PDF распределения. Число Рейнольдса для этой вихревой системы составляет  $Re \approx 4 \times 10^2$ , т.е. рассматривается развитое турбулентное течение жидкости. Правое и левое плечи распределения по отдельности хорошо описываются экспоненциальными функциями квадрата энергии  $E^2$ , но

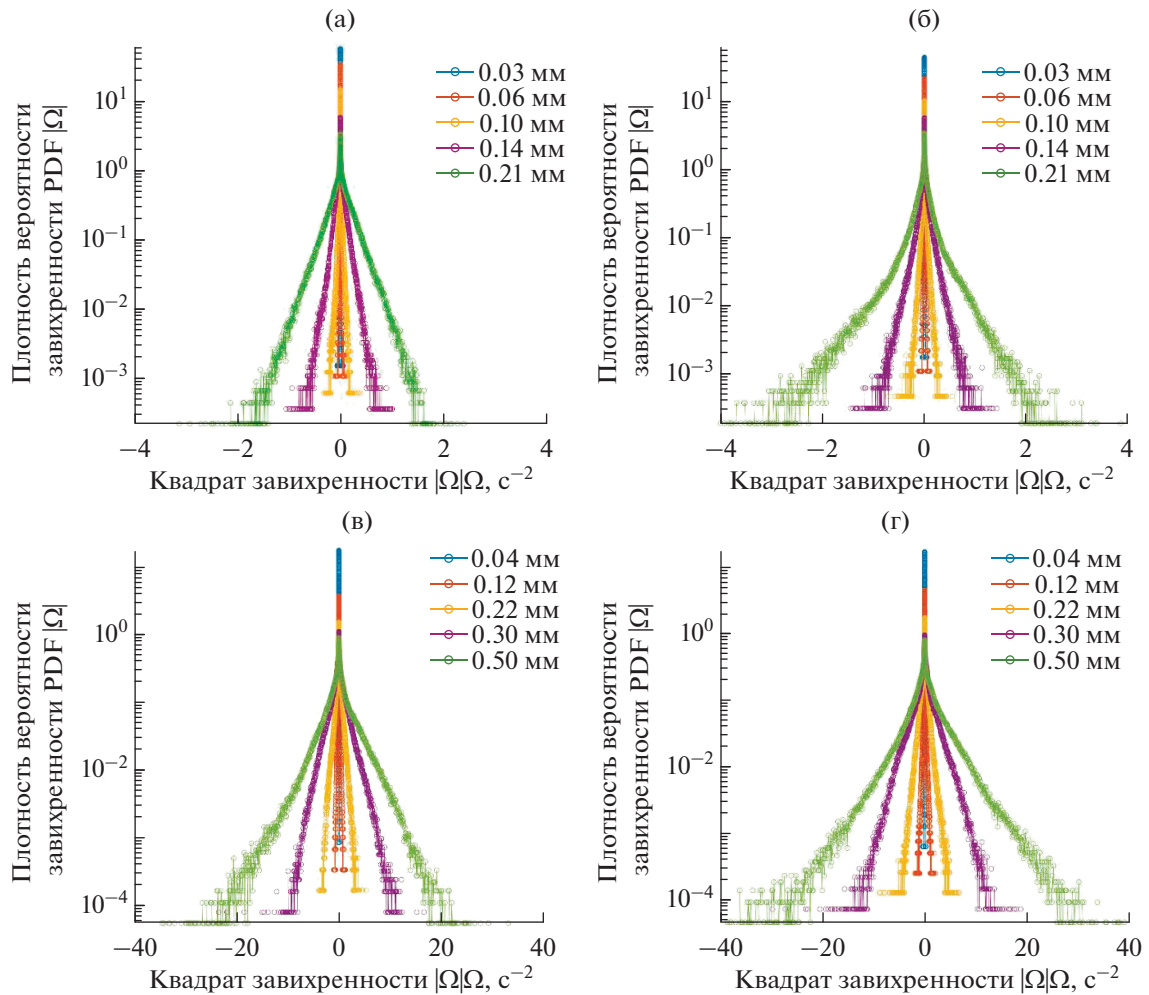


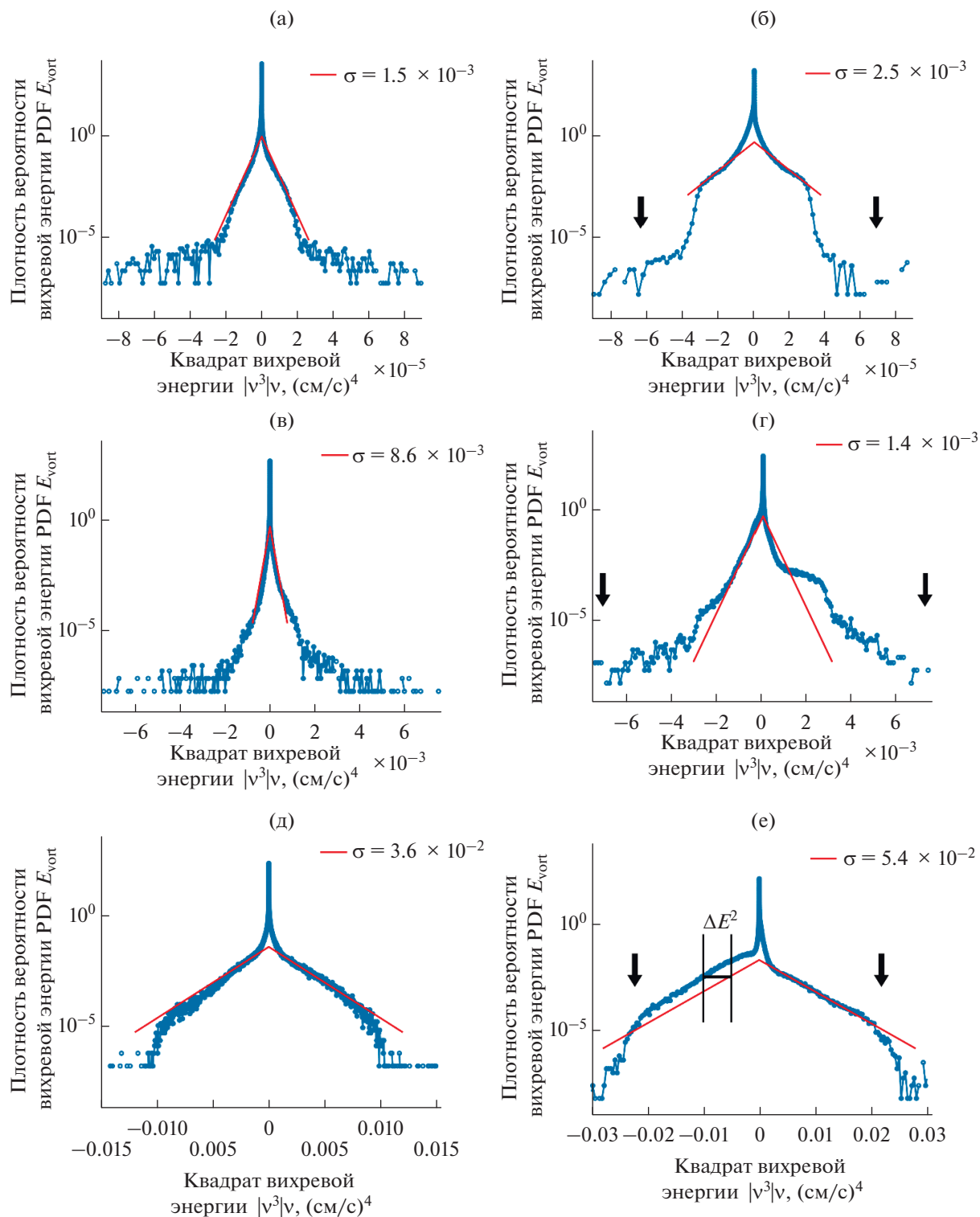
Рис. 7. PDF-распределение квадрата завихренности на поверхности воды на 19 и 1000 с после включения накачки: а, б – глубина воды равна 2 см; в, г – глубина жидкости равна 19 см.

сдвинутыми относительно оси  $Y$ . Возможной причиной, приводящей к потере симметричности в PDF-распределении, может быть формирование крупномасштабных вихрей. Крупномасштабные вихри в экспериментальной ванне располагаются на поверхности воды случайно. Они не являются симметричными по форме и относительно стенок ванны. Именно это обстоятельство приводит к нарушению симметрии PDF-распределений. Можно показать, что сдвиг левого плеча PDF-распределения относительно правого связан с дополнительной скоростью движения большого вихревого течения в направлении  $Y$ . Видно, что сдвиг по оси  $X$  составляет приблизительно  $0.005 V^4$ , при этом средняя азимутальная скорость жидкости близка к  $\sim 0.07$  см/с. При больших амплитудах накачки PDF-распределение энергии значительно отличается от нормального, как и в случае мелкой воды. Чтобы понять причины появления немонотонности в PDF-распределении

при высоких уровнях накачки требуются дополнительные исследования.

Отметим, что в разных экспериментах деформацию Гауссового распределения можно наблюдать как у левого, так правого крыла. Формирование крупномасштабного вихря оказывает меньшее влияние на форму PDF-распределения модуля завихренности, так как завихренность сосредоточена, в основном, на малых масштабах – узлах вихревой решетки, а энергия – на больших масштабах в больших вихрях.

На рис. 8 видно, что при значениях энергии менее  $0.003$  (см/с)<sup>2</sup> на PDF-распределении энергии наблюдается острый пик, свидетельствующий о существенном отклонении от распределения Гаусса. Это распределение не удается описать экспоненциальной зависимостью. Причиной появления этого пика могут быть слабые течения, обусловленные неконтролируемыми температурными градиентами в объеме и на поверхности во-



**Рис. 8.** PDF-распределения энергии вихревого движения на поверхности воды через 19 и 1000 с после включения насоса: а, б, в, г – глубина жидкости равна 2 см; амплитуда волны равна 0.03 и 0.06 мм; д, е – глубина воды равна 19 см, амплитуда волны – 0.04 мм.

ды в экспериментальной ванне. Такое течение может вносить вклад в измеряемую скорость жидкость, причем оно может не быть изотропным.

## ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что структура вихревых течений, формируемая поверхностны-



ми нелинейными волнами на поверхности жидкости, определяется ее глубиной. На мелкой воде один большой вихрь доминирует над несколькими мелкими вихрями с противоположной завихренностью. На глубокой воде, как правило, возникают два больших вихря с противоположной завихренностью. PDF-распределения модуля завихренности хорошо описываются на начальных временах Гауссовой функцией при всех амплитудах волн накачки. Однако PDF-распределение энергии при малых амплитудах волн накачки на поверхности мелкой воды отличается от нормального распределения. На поверхности глубокой воды на начальных временах накачки PDF-распределения энергии близко к нормальному, но при больших временах накачки наблюдается деформация PDF-распределения в результате возникновения на поверхности жидкости крупномасштабных вихревых течений.

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

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект No.075-15-2019-1893.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филатов С.В., Алиев С.А., Левченко А.А., Храмов Д.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. Вып. 10. С. 714. <https://doi.org/10.7868/S0370274X16220094>
2. *Filatov S.V., Parfenyev V.M., Vergeles S.S., Brazhnikov M.Yu., Levchenko A.A., Lebedev V.V.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.054501>
3. *Francois N., Xia H., Punzmann H., Shats M.* // Physical Review Letters. 2013. V. 110. № 19. P. 194501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.194501>
4. *Von Kameke A., Huhn F., Fernandez-Garcia G., Munuzuri A.P., Perez-Munuzuri V.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 81. P. 066211. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.066211>
5. *Alfred P. Abella* // Materials Letters. 2021. V. 283. P. 128720. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128720>
6. *Abella A.P., Soriano M.N.* // JETP. 2020. V. 130. P. 452.
7. *Филатов С.В., Храмов Д.А., Лухтер А.М., Левченко А.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 103. <https://doi.org/10.7868/S0207352817130133>
8. *Francois N., Xia H.* // Physics of Fluids. 2017. V. 29. P. 111107. <https://doi.org/10.1063/1.5000863>
9. *Филатов С.В., Храмов Д.А., Левченко А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 5. С. 305. <https://doi.org/10.7868/S0370274X1717009X>
10. *Филатов С.В., Орлов А.В., Бражников М.Ю., Левченко А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. Вып. 8. С. 549–557. <https://doi.org/10.1134/S0370274X18200055>
11. *Biferale L., Musacchio S. and Toschi F.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 164501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.164501>
12. *Filatov S.V., Poplevin A.V., Levchenko A.A., Parfenyev V.M.* // Physica D: Nonlinear Phenomena. 2022. V. 434. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2022.133218>
13. *Filatov S.V., Levchenko A.A., Khramov D.A.* // Results in Physics. 2019. V. 13. P. 102229. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102229>
14. *Абдурахимов Л.В., Бражников М.Ю., Левченко А.А.* // Письма в журн. экспериментальной и Теоретической физики. 2008. Т. 88. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.1134/S0021364008130055>
15. *Falcon E., Aumaitre S., Falcon C., Laroche C., Fauve S.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 064503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.064503>
16. *Francois N., Xia H., Punzmann H. et al.* // Physical Review X. 2014. V. 4. № 2. P. 021021. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.021021>
17. *Robert H. Kraichnan* // The Physics of Fluids. 1967. V. 10. P. 1417. <https://doi.org/10.1063/1.1762301>
18. *Parfenyev V.M., Vergeles S.S.* // Physical Review Fluids. 2018. V. 3. P. 064702. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.064702>
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2003.
20. *Филатов С.В., Левченко А.А., Бражников М.Ю., Межов-Деглин Л.П.* // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 5. С. 135. <https://doi.org/10.1134/S0032816218040201>
21. *Parfenyev V.M., Filatov S.V., Brazhnikov M.Yu., Vergeles S.S., Levchenko A.A.* // Phys. Rev. Fluids. 2019. V. 4. P. 114701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.4.114701>
22. *Thielicke W., Stamhuis E.* // J. Open Research Software. 2014. V. 2.No 1. P. 30. <https://doi.org/10.5334/jors.bl>
23. *Francois N., Xia H., Punzmann H., Fontana P.W., Shats M.* // Nature Communications volume 8, Article number: 2017. P. 14325. <https://doi.org/10.1038/ncomms14325>
24. *Filatov S.V., Levchenko A.A., Mezhev-Deglin L.P.* // Phys. Wave Phen. 2019. V. 27. P. 327. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19040149>
25. *Colombi R., Rohde N., Schlüter M., von Kameke A.* // Fluids. 2022. V. 7. P. 2002. <https://doi.org/10.3390/fluids7050148>
26. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. 10-е изд., стереотипное. М.: Academia, 2005. 576 с. ISBN 5-7695-2311-5
27. *Фриш У.* Турбулентность. Наследие А.Н. Колмогорова. М.: ФАЗИС, 1998. 346 с.
28. *Фрик П.Г.* Турбулентность: подходы и модели. Изд. 2-е, испр. и доп. М.–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2010. 332 с.
29. *Фалькович Г.* Современная гидродинамика. Изд. 2-е, испр. и доп. М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований; НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2018. V. xii. 240 с.

## Features of Generation of Vortex Motion by Waves on the Surface of Shallow and Deep Water

S. V. Filatov<sup>1</sup>, A. V. Poplevin<sup>1, \*</sup>, A. M. Likhter<sup>2</sup>, O. G. Korolev<sup>2</sup>, V. I. Serbin<sup>2</sup>, A. V. Rybakov<sup>2</sup>,  
D. D. Tumachev<sup>1</sup>, A. A. Levchenko<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Osipyay Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russian*

<sup>2</sup>*Astrakhan state universit, Astrakhan, 414056 Russian*

*\*e-mail: faraldos@issp.ac.ru*

*\*\*e-mail: levch@issp.ac.ru*

Experimental studies of the processes of formation of vortex motion on the surface of shallow and deep water generated by two waves with a frequency of 6 Hz propagating on the surface at an angle of 90 degrees are carried out. The experiments were carried out in a glass bath measuring 70 × 70 cm. The water depth varied from 2 cm to 19 cm. It is established that under the same conditions of wave excitation, one large vortex and several lubricating vortices are formed on the surface of shallow water, and several large vortices with vorticity of different signs are formed on the surface of deep water. It is shown that in the steady-state regime, the values of vorticity and energy of vortex motion change chaotically near a certain average value. The PDF distributions of vorticity and energy values are close to Gaussian at the 19th second of pumping, but are significantly deformed by the 900th second as a result of the formation of large-scale vortices on the water surface.

**Keywords:** nonlinear surface waves, vortices, turbulence, shallow water, deep water, normal distribution, Reynolds number.



УДК 538.975

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СЕЛЕНИЗАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЕНОК $\text{CuGaSe}_2$

© 2022 г. Т. М. Гаджиев<sup>a, \*</sup>, М. А. Алиев<sup>a</sup>, А. М. Исмаилов<sup>b</sup>, А. М. Алиев<sup>b</sup>,  
Г. А. Алиев<sup>c</sup>, З. Х. Калажоков<sup>d, e</sup>, М. Р. Тленкопачев<sup>d</sup>, Х. Х. Калажоков<sup>d</sup>,  
А. Ш. Асваров<sup>f</sup>, А. Э. Муслимов<sup>f</sup>, В. М. Каневский<sup>f</sup>

<sup>a</sup>Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, 367015 Россия

<sup>b</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, 367000 Россия

<sup>c</sup>Дагестанский государственный технический университет, Махачкала, 367015 Россия

<sup>d</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия

<sup>e</sup>Институт информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик, 360000 Россия

<sup>f</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Москва, 119333 Россия

\*e-mail: gadjiev\_timur@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 29.06.2022 г.

Разработана технология получения тонких пленок  $\text{CuGaSe}_2$  методом двухстадийной селенизации в потоке газа-носителя (азота) реакционного компонента (селена). Посредством электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучено влияние температуры селенизации на морфологию поверхности, состав и структуру пленок  $\text{CuGaSe}_2$ . На основании данных о трансформации химических состояний компонентов, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, проанализировано влияние температуры селенизации на процесс фазообразования в пленках.

**Ключевые слова:** тонкая пленка, халькогенид, селенизация, морфология, структура, состав, халькопирит, фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096022120135

### ВВЕДЕНИЕ

Тройное соединение  $\text{CuGaSe}_2$  принадлежит к полупроводникам типа I–III–VI<sub>2</sub>, которые являются изоэлектронными и структурными аналогами соединений группы II–VI, и в течение многих лет их активно исследуют [1]. Благодаря ширине запрещенной зоны 1.68 эВ тонкие пленки  $\text{CuGaSe}_2$  находят практическое применение в качестве верхнего элемента солнечной батареи в тандеме с нижним элементом из  $\text{CuInSe}_2$  [2–4], в светодиодах [5] и различных нелинейных устройствах [6].

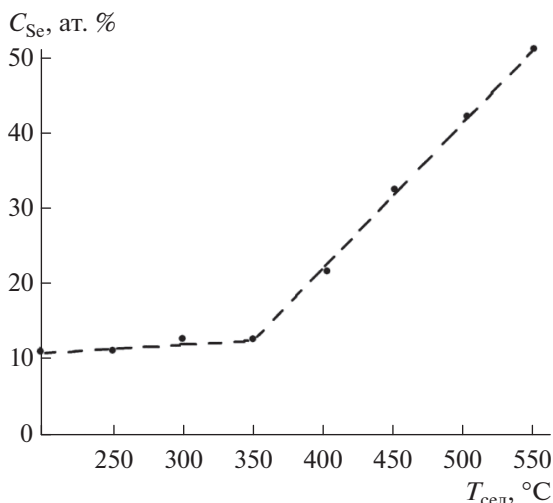
Большой интерес представляют многостадийные методы получения пленок  $\text{CuGaSe}_2$ , основанные на отжиге и селенизации интерметаллических прекурсоров медь–галлий. Преимуществом селенизации в селенсодержащей атмосфере является отсутствие необходимости точного контроля параметров, поскольку металлические прекурсоры поглощают только нужное для стехиометрии количество селена. Установлено, что в ряде случаев при селенизации прекурсоров пленки обра-

зуется смесь фаз бинарных селенидов, однако исследование механизмов реакций в пленке затруднительно. Изучение процессов разделения фаз и формирование однофазной пленки  $\text{CuGaSe}_2$  является ключевым моментом при изготовлении высококачественных поглощающих слоев.

Целью настоящей работы было исследование морфологии поверхности, химического состава, структуры и электронного состояния атомов на поверхности пленок  $\text{CuGaSe}_2$ , полученных методом селенизации.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Тонкие пленки  $\text{CuGaSe}_2$  получали двухэтапным методом управляемой селенизации предварительно нанесенных на стеклянные подложки интерметаллических слоев Cu–Ga в двухзонной термодиффузионной установке с участием газаносителя ( $\text{N}_2$ ) реакционного компонента (Se).



**Рис. 1.** Концентрация селена в пленках CuGaSe<sub>2</sub>, полученных при различных температурах селенизации.

Температура в зоне реакции слоев Cu–Ga с Se (температура селенизации  $T_{\text{сел}}$ ) варьировалась в интервале  $200 \leq T_{\text{сел}} \leq 550^\circ\text{C}$ , а давление парогазовой смеси Se + N<sub>2</sub> на этапе рекристаллизации увеличивали до  $10^{-1}$  Па [7].

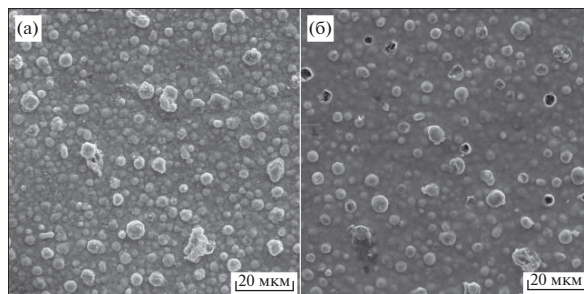
Морфология поверхности пленок и их элементный состав были изучены с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) VEGA 3LMN, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром X-Max.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения (1.5405 Å), углы сканирования  $10^\circ$ – $140^\circ$ , β-фильтр. Фазы идентифицировали, сравнивая экспериментально полученные межплоскостные расстояния  $d$  с данными картотеки Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были выполнены с использованием спектрометра K-Alpha фирмы Thermo Scientific с источником рентгеновского AlK<sub>α</sub>-излучения (1486.6 эВ). Вычитание фона вторичных электронов проводили методом Ширли. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам Au 4f<sub>7/2</sub>, Cu 2p<sub>3/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub>, которым были приписаны значения энергии связи 83.96, 932.62 и 368.21 эВ соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование селенизированных тонких пленок методом энергодисперсионной рентгенов-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности пленок CuGaSe<sub>2</sub>, полученных при температуре селенизации: а – 500; б – 550°C.

ской спектрометрии показало, что с ростом температуры селенизации концентрация селена увеличивается, причем наблюдаются две области линейного роста в области температур 200–350 и 350–550°C (рис. 1). Состав пленок, полученных при  $T_{\text{сел}} = 550^\circ\text{C}$ , квазистехиометрический, и распределение компонентов по поверхности пленок неравномерно ( $\pm 3\%$ ), а концентрации углерода и кислорода находятся на уровне фоновых значений.

Полученные при  $T_{\text{сел}} = 500$ – $550^\circ\text{C}$  пленки толщиной 1 мкм плотные, без микропроколов, с хорошей адгезией к подложке. На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхностей пленок, полученных при различных температурах селенизации. При  $T_{\text{сел}} = 500^\circ\text{C}$  на поверхности пленок присутствуют микровключения, размер которых варьируется в пределах  $100 \text{ нм} \leq L \leq 6 \text{ мкм}$ . Они объединяются в цепочки единичных конгломератов, размер которых достигает 12 мкм (рис. 2а). С увеличением температуры селенизации до  $T_{\text{сел}} = 550^\circ\text{C}$  происходит сглаживание микрорельефа с уменьшением числа микрозерен (рис. 2б). Размеры микровключений варьируются в пределах 2–7 мкм, а конгломератов – до 6 мкм.

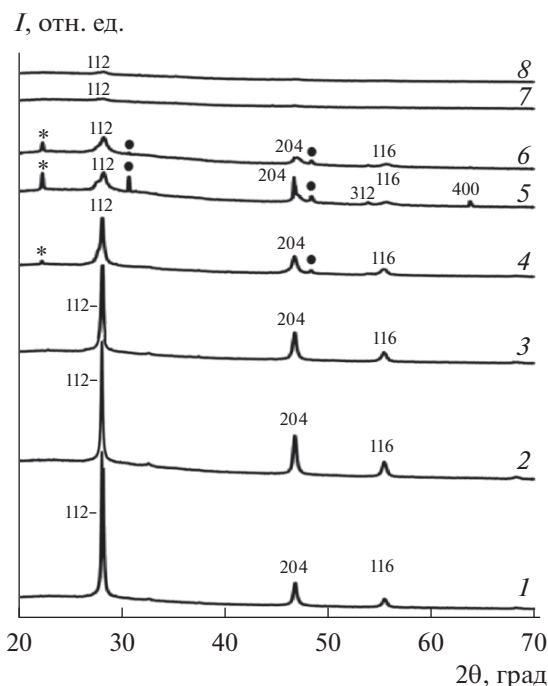
Результаты исследования образцов методом рентгенофазового анализа представлены на рис. 3 и в табл. 1. На дифрактограммах образцов CuGaSe<sub>2</sub>, полученных при температурах селенизации  $T_{\text{сел}}$  выше  $400^\circ\text{C}$ , присутствует серия дифракционных линий 112, 204, 116 фазы халькопирита, причем наблюдается рост интенсивности линии 112. Также наблюдается смещение линии 112 в область меньших значений  $2\theta$ . В свою очередь, на дифрактограммах пленочных образцов CuGaSe<sub>2</sub>, полученных при температурах селенизации 300–400°C, присутствуют дополнительные дифракционные отражения 312 и 400 фазы халькопирита, а также отражения, связанные с соединениями Cu<sub>2</sub>Se и Cu<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.58</sub>Se. С ростом температуры кристаллизации происходит уменьшение ширины

профиля отражения 112. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (средний размер кристаллитов) с использованием формулы Селякова–Шеррера показала, что с ростом температуры селенизации этот параметр монотонно увеличивается от 11 до 59 нм.

Расположение отражения 112 с максимумом при  $2\theta = 28.112^\circ$  на дифрактограмме пленки, полученной при  $T_{\text{сел}} = 550^\circ\text{C}$ , указывает на образование в первую очередь кристаллитов с составом, близким к  $\text{CuGaSe}_2$ . С ростом температуры селенизации наблюдается смещение основного пика 112 в сторону меньших углов  $2\theta$  по закону Вегарда, что указывает на введение Se в материал. Рост интенсивности основного отражения структуры халькопирита 112, уменьшение ширины линии на полувысоте и ее смещение в сторону меньших значений дифракционных углов свидетельствует об изменении размеров элементарной ячейки. По вычисленным межплоскостным расстояниям рассчитаны параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  синтезированных пленок, которые хорошо согласуются с литературными данными [8, 9].

Для изучения химических состояний атомов меди в образцах было проведено сравнение спектров оже-линий  $\text{CuLMM}$ , что является достаточно информативным методом, поскольку данная линия претерпевает значительные трансформации в различных химических состояниях (рис. 4а). Можно заметить, что соединение меди с селеном прослеживается при энергии 917.6 эВ в образцах, селенизированных при низких температурах  $T_{\text{сел}} \leq 300^\circ\text{C}$ , тогда как в образцах, полученных при температурах  $T_{\text{сел}} > 350^\circ\text{C}$ , наблюдается усиление интенсивности пика при энергии 919.7 эВ, соответствующей металлической форме  $\text{Cu}(0)$  [10].

Анализ энергии связи линий  $\text{Ga}3d$  (рис. 4б) говорит о незначительном высвобождении метал-

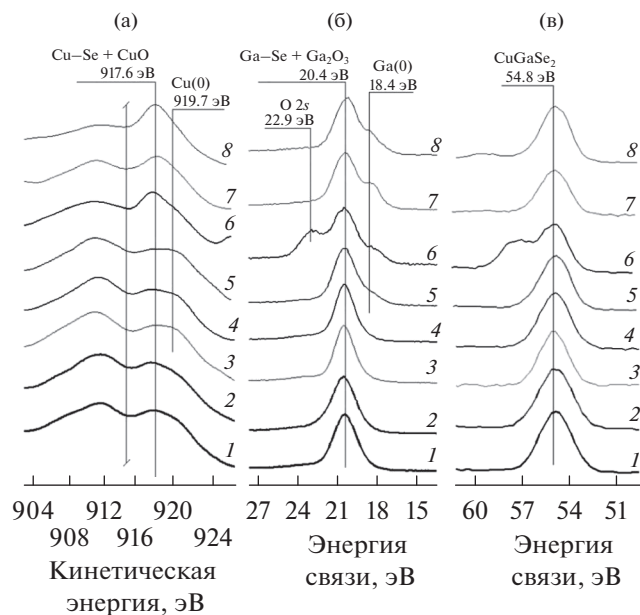


**Рис. 3.** Дифрактограммы пленок  $\text{CuGaSe}_2$  полученных при различных температурах селенизации: 1 – 550; 2 – 500; 3 – 450; 4 – 400; 5 – 350; 6 – 300; 7 – 250; 8 – 200°C. На дифрактограммах 4–6 звездочкой отмечен пик, соответствующий фазе  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.58}\text{Se}$ , кружочком – пики фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

лического галлия, в то время как доля металлической меди в составе падает, и значительная часть меди оказывается соединенной с селеном в образцах, полученных при  $T_{\text{сел}} \leq 300^\circ\text{C}$  [10, 11]. Напротив, в образцах, селенизированных при  $T_{\text{сел}} > 300^\circ\text{C}$ , доля металлического галлия значительно меньше. Однако в них доля металлической меди больше, о чем свидетельствует форма пика  $\text{CuLMM}$  при 919.7 эВ. При высоких температурах преиму-

**Таблица 1.** Характеристики отражения 112 в зависимости от температуры селенизации

Температура селенизации $T_{\text{сел}}$ , °C	Угловое положение $2\theta_{112}$ , град	Интенсивность $I_{112}$ , имп.	Ширина линии на середине высоты $\beta_{112}$ , град	Размер кристаллитов $D_{112}$ , нм
200	28.25	475	0.820	11
250	28.24	508	0.770	12
300	28.24	2470	0.670	14
350	28.23	3280	0.600	15
400	28.22	7650	0.332	31
450	28.13	12600	0.292	37
500	28.12	16600	0.231	51
550	28.11	20100	0.209	59



**Рис. 4.** Результаты сравнительного анализа пиков  $\text{CuLMM}$  (а),  $\text{Ga } 3d_{5/2}$  (б) и  $\text{Se } 3d$  (в) пленок  $\text{CuGaSe}_2$ , полученных при температурах селенизации: 1 – 550; 2 – 500; 3 – 450; 4 – 400; 5 – 350; 6 – 300; 7 – 250; 8 – 200°C.

шественно образуются связи селена и галлия, наблюдается увеличение количества меди в атомарном состоянии. При низких же температурах селенизации количество связей  $\text{Cu-Se}$  растет. На рис. 4в приведены спектры  $\text{Se } 3d$ , пики которых вблизи энергии связи 54.0–54.8 эВ могут указывать на образование селеном связей с медью, галлием, а также участия селена в соединении  $\text{CuGaSe}_2$  [12].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены поликристаллические пленки  $\text{CuGaSe}_2$  двухэтапным методом управляемой селенизации предварительно нанесенных на стеклянные подложки интерметаллических слоев  $\text{Cu-Ga}$  в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя ( $\text{N}_2$ ) реакционного компонента ( $\text{Se}$ ).

С ростом температуры селенизации происходит увеличение концентрации селена, размеров микрозерен и кристаллитов. Пленки, полученные при температуре селенизации 550°C, имеют структуру халькопирита с преимущественной ориентацией [112].

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов, полученных при различных температурах селенизации, обнаруживается, что при высоких температурах на-

блюдается в большей степени образование связей селена с галлием и увеличение количества металлической меди. При низких температурах селенизации преимущественно растет содержание  $\text{Cu-Se}$  и высвобождается  $\text{Ga}$  в металлическом состоянии.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании АЦКП Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, ЦКП “Физика поверхности, наносистем и технологии наноструктур” и ЦКП “Рентгеновская диагностика материалов” Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tell B., Shay J., Kasper H.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 5. P. 2469. <https://doi.org/10.1063/1.1661532>
2. *Shay J.L., Wernick J.H.* Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications: International Series of Monographs in the Science of the Solid State. Oxford: Pergamon Press, 1975. 254 p.
3. *Saad M., Riazj H., Bucher E., Lux-Steiner M.C.* // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. № 2. P. 181.
4. *Nadenau V., Hariskos D., Schock H.* // Proc. 14th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. Barcelona, 1997. V. 85. P. 1250.
5. *Yamamoto N.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. (S3) P. 95. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.19S3.95>
6. *Pamplin B.R., Kiyosawa T., Masumoto K.* // Prog. Cryst. Growth Charact. 1979. V. 1. № 4. P. 331. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(79\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(79)90002-9)
7. *Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Махмудов С.Ш., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Асваров А.Ш.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 10. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S1028096020100064>
8. *Swamy H., Naidu B., Reddy P.* // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 1445. <https://doi.org/10.1016/0042-207>
9. *Islam M.M., Yamada A., Sakurai T., Ishizuka S., Matsubara K., Niki S., Akimoto K.* // Optoelectronics. 2011. V. 2011. P. 573094. <https://doi.org/10.1155/2011/573094>
10. *Meederetal A.* // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. P. 1553. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00075-1)
11. *Popp A., Pettenkofer Ch.* // Phys. Stat. Sol. B. 2017. V. 254. Iss. 11. P. 1700193. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700193>
12. *Würz R., Rusu M., Schedel-Niedrig Th. et al.* // Surf. Sci. 2005. V. 580. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.01.054>

## Effect of Selenization Temperature on the Microstructure and Chemical State of CuGaSe<sub>2</sub> Films

T. M. Gadzhiev<sup>1, \*</sup>, M. A. Aliev<sup>1</sup>, A. M. Ismailov<sup>2</sup>, A. M. Aliev<sup>2</sup>, G. A. Aliev<sup>3</sup>, Z. Kh. Kalazhokov<sup>4, 5</sup>, M. R. Tlenkopachev<sup>4</sup>, Kh. Kh. Kalazhokov<sup>4</sup>, A. Sh. Asvarov<sup>6</sup>, A. E. Muslimov<sup>6</sup>, V. M. Kanevsky<sup>6</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center RAS, Makhachkala, 367015 Russia*

<sup>2</sup>*Dagestan State University, Makhachkala, 367000 Russia*

<sup>3</sup>*Dagestan State Technical University, Makhachkala, 367026 Russia*

<sup>4</sup>*Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia*

<sup>5</sup>*Institute of Informatics and Regional Management Problems, KBSC RAS, Nalchik, 360000 Russia*

<sup>6</sup>*Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

\*e-mail: gadjiev\_timur@mail.ru

A technology was developed for producing thin films of CuGaSe<sub>2</sub> by using a route of two-stage selenization in a gas flow (nitrogen), the carrier of the reaction component (selenium). The effect of selenization temperature on the surface morphology, composition, and structure of CuGaSe<sub>2</sub> films was studied by means of scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. Based on data on the transformation of the chemical states of the components obtained by X-ray photoelectron spectroscopy, the influence of the selenization temperature on the process of phase formation in films was analyzed.

**Keywords:** thin film, chalcogenide, selenization, morphology, structure, composition, chalcopyrite, photoelectron spectroscopy.

УДК 541.64:539.2:546.264=31

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПТФЭ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

© 2022 г. С. А. Хатинов<sup>a, \*</sup>, Н. В. Садовская<sup>a, b, \*\*</sup>, А. С. Авилов<sup>b</sup>,  
Р. С. Хатинов<sup>a</sup>, В. М. Бузник<sup>c</sup>

<sup>a</sup>ООО “НПП “Арфлон”, Москва, 109456 Россия

<sup>b</sup>ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: info@npp-arflon.ru

\*\*e-mail: nataly\_sadovska@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 14.07.2022 г.

Проведено исследование влияния обработки ПТФЭ в ск-СО<sub>2</sub> и ск-ПФО выше температуры плавления кристаллической фазы на микроструктуру и характеристики фазовых переходов с использованием растровой электронной микроскопии высокого разрешения и ДСК. Показано, что в зависимости от условий кристаллизации после выдержки ПТФЭ в ск-среде возможно формирование нетипичной для этого полимера микроструктуры с радиальной ориентацией фибрилл. Обработка ПТФЭ в ск-среде ведет также к необратимому увеличению теплоты плавления и кристаллизации и, соответственно степени кристалличности в 1.5–2 раза, по сравнению с исходными значениями. Рост кристалличности объясняется изменением микроструктуры расплава ПТФЭ в ск-среде: высвобождением части сегментов макромолекул из физических узлов в процессе набухания и пластификации полимерной матрицы. Распутывание узлов, ограничивающих молекулярную подвижность, способствует увеличению количества звеньев макромолекул, участвующих в формировании кристаллических доменов, и необратимому увеличению степени кристалличности.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен (PTFE), сверхкритические флюиды, растровая электронная микроскопия, поверхности, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ламели, фибриллы, набухание, пластификация, теплота плавления, теплота кристаллизации, степень кристалличности, молекулярная масса.

DOI: 10.31857/S1028096022120159

### ВВЕДЕНИЕ

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко применяется в промышленности благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1–3]. Ограничения по применению возникают в связи с его высокой ползучестью и низкой износостойкостью [3, 4]. Указанные недостатки связаны с особенностями микроструктуры ПТФЭ. В отличие от термопластичных полимеров (например, полиэтилена), кристаллизующихся из расплава с образованием ламеллярных сферолитов, в ПТФЭ приблизительно на том же масштабе (1–10 мкм), формируются крупные ламели, обладающие низкой прочностью к сдвигу [5]. Легкость сдвиговой деформации ламелей, сопровождаемой ориентацией фибрилл (и макромолекул) вдоль направления действующей силы, является причиной хладотекучести (сверхпластичности) ПТФЭ. Введение в полимер наполнителей позволяет частично

блокировать этот процесс и увеличить модуль упругости, снизить ползучесть и скорость изнашивания при трении [4, 6, 7]. Однако, очевидно, что наиболее эффективное влияние на деформационные свойства могло бы оказать изменение самой микроструктуры. Возможность подобного изменения микроструктуры ПТФЭ была подтверждена с использованием радиационного модифицирования выше температуры плавления кристаллитов [8–10]. Кристаллизация облученного расплава приводила к образованию центрально-симметричных структур на масштабе 10–50 мкм и радиальной ориентацией макромолекул в отличие от плоскопараллельной упаковки в ламелях в исходном ПТФЭ. Снижение скоростей изнашивания и ползучести ПТФЭ при таком структурном переходе достигало 3–4 порядков величины [11, 12]. Было сделано предположение о том, что ключевую роль в наблюдаемом структурном переходе играет снижение вязкости расплава



в процессе воздействия ионизирующего излучения [8].

Влияние вязкости расплава полимера на структурообразование в процессе кристаллизации хорошо известно [13]. Так, при высоком давлении (4800 атм.) и, соответственно, повышенной вязкости в полиэтилене (ПЭ) формируются крупные ламели с вытянутыми полимерными цепями толщиной 1–2 мкм в отличие от сферолитов, образующихся в обычных условиях [13, 14]. ПТФЭ в исходном состоянии обладает высокой вязкостью расплава, на 9–10 порядков выше типичных значений для термопластов, что, по-видимому, так же как в ПЭ при высоком давлении, способствует образованию крупных ламелей. Поэтому для ПТФЭ представляет интерес исследование характера структурообразования в условиях пониженной вязкости расплава. В литературе такие данные отсутствуют, а их получение затруднено нерастворимостью ПТФЭ и отсутствием набухания в обычных растворителях. Ограниченную растворимость и набухание этого полимера наблюдали в высококипящих перфторрастворителях и сверхкритических средах [15–19]. Выше температуры плавления в ск-среде наблюдали гелеобразное состояние ПТФЭ [16], в котором вязкость расплава снижена значительно.

В настоящей работе проведено исследование влияния обработки ПТФЭ в сверхкритических средах углекислого газа и перфтороктана выше температуры плавления кристаллической фазы на микроструктуру, формирующуюся в процессе последующей кристаллизации, и характеристики фазовых переходов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали частицы порошка полимеризата ПТФЭ суспензионной полимеризации марки ПН (ГОСТ 10007-80) производства Кирово-Чепецкого химического комбината, а также блочные образцы, полученные из этого порошка одноосным прессованием при давлении 30 МПа с последующим спеканием при температуре 380°C.

Образцы помещали в титановые чашечки, которые устанавливали в сосуде высокого давления объемом 500 см<sup>3</sup>. Для сброса давления сосуда были снабжены отводами с игольчатыми кранами. В качестве ск-среды использовали двуокись углерода и перфтороктан. Критическая температура и давление для ск-CO<sub>2</sub> и полифениленоксида (ПФО) составляют соответственно 30.98°C, 7.38 МПа и 229.1°C, 1.66 МПа. Количество растворителя для каждого опыта определяли с учетом заданных значений температуры, давления и весовой доли растворителя. Давление в экспериментальном объеме при заданной температуре определяли по-

строением изохор с использованием базы данных NIST [20].

Нагрев сосуда с образцами в растворителе осуществляли в программируемом режиме со скоростью 1°C/мин до достижения заданных температуры 365°C и давления. Затем образцы выдерживали в этих условиях в течение 12, 24, 48 и 60 ч и проводили их охлаждение и неизотермическую кристаллизацию со скоростью 1°C/мин непосредственно в ск-среде, либо при атмосферном давлении после удаления растворителя открытием игольчатого крана.

Термограммы плавления/кристаллизации получали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH при скорости сканирования 5°C/мин. Масса образца при измерении термограмм составляла 10 мг. Образец запрессовывали в капсулу, которую помещали в измерительную камеру. В течение всего времени сканирования капсула с образцом находилась в атмосфере гелия. Степень кристалличности определяли с использованием теплоты плавления, равной 82 Дж/г для ПТФЭ при 100% кристалличности [21].

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Для измерения массы образцов на воздухе и в дистиллированной воде использовали весы NJR-620SE фирмы Vibra (Япония) с дискретностью показаний 1.0 мг.

Плотность рассчитывали по формуле:

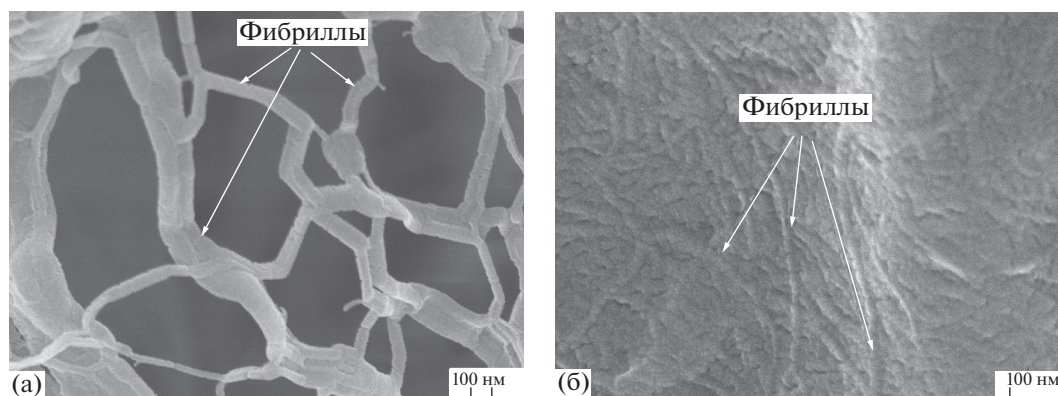
$$\rho = \rho_v m_0 / (m_0 - m_v),$$

где  $\rho$  – плотность образца [г/см<sup>3</sup>],  $\rho_v$  – плотность дистиллированной воды при данной температуре,  $m_0$  и  $m_v$  – масса образца на воздухе и в воде соответственно. Плотность определяли путем усреднения независимых измерений (не менее трех) для каждого образца. Погрешность измерения плотности составляла  $\pm 0.001$  г/см<sup>3</sup>.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500F фирмы JEOL. Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе зонда  $10^{-12}$  А. Исследовали полученные в жидком азоте сколы при разрешении не хуже 5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью ПТФЭ является существенное отличие температур и энтальпий первого и второго плавления частиц порошка полимеризата. Температура первого плавления составляет 344°C и снижается до 327°C при втором плавлении, энтальпия при втором плавлении снижается в 3–



**Рис. 1.** Фибриллярная структура частиц порошка полимеризата ПТФЭ с выпрямленными полимерными цепями до обработки в ск-среде: пористая (а) и плотная (б) области.

4 раза (табл. 1). Столь значительные различия характеристик фазовых переходов связаны с изменением микроструктуры. Частицы полимеризата обладают фибриллярной структурой, являющейся результатом холодной кристаллизации в процессе полимеризации вблизи  $70^{\circ}\text{C}$  в водной среде (рис. 1), с высокой степенью кристалличности и преимущественно выпрямленной конфигурацией полимерных цепей. Тогда как после первого плавления в процессе последующей кристаллизации формируется ламеллярная структура с более низкой степенью кристалличности и складчатой конформацией макромолекул (рис. 2).

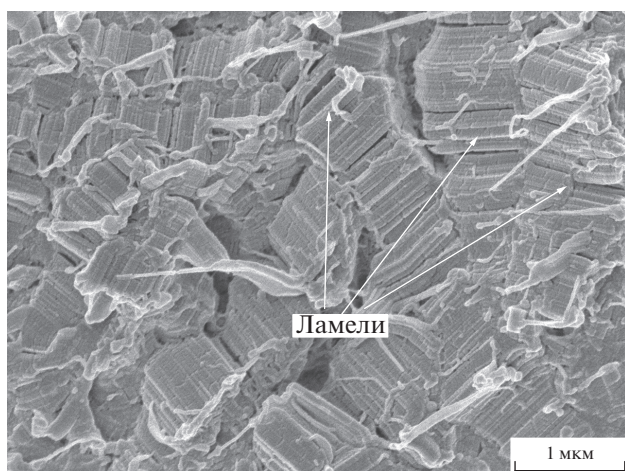
С учетом теоретических фазовых диаграмм ПТФЭ в ск-среде [15, 16] в каждом из задаваемых в настоящей работе сочетаний экспериментальных условий (давление, весовая доля растворителя, среда) температура обработки  $365^{\circ}\text{C}$  была выше температуры плавления кристаллической фазы исследуемых образцов. Соответствующая точка на фазовой диаграмме находилась выше линии ликвидуса. В этой области возможно существова-

ние двух равновесных состояний: однофазной жидкости при полном растворении образца и равновесия жидкость–жидкость ( $L-L$ ). В связи с высокой кинетической заторможенностью процесса растворения ПТФЭ [16] реализация термодинамически равновесного состояния однофазной жидкости оказывается труднодостижимой. Поэтому для двухкомпонентных систем ПТФЭ/ск-среда, исследованных в настоящей работе, наблюдалось  $L-L$ -равновесие в области существования равновесной однофазной жидкости вплоть до 60 ч выдержки раствора.

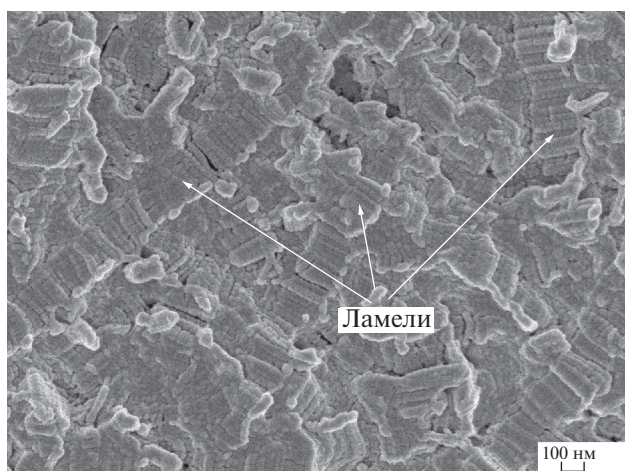
Как видно на рис. 3, обработка частиц порошка полимеризата ПТФЭ в ск- $\text{CO}_2$  при 12 МПа и  $\eta = 0.5$  приводит к образованию ламеллярной структуры типичной для исходного спеченного ПТФЭ (рис. 2). Охлаждение и кристаллизацию образца проводили при атмосферном давлении. Растворитель удаляли открытием игольчатого крана экспериментальной ячейки на воздух, что приводило к быстрому переходу растворителя из сверхкритического в газообразное состояние.

**Таблица 1.** Влияние условий обработки частиц полимеризата ПТФЭ в ск-среде на степень кристалличности  $\chi$ , температуру  $T_m$  и теплоту  $\Delta H_m$  плавления

Условия обработки	$T_m$ , $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m$ , Дж/г	$\chi$ , %	$\eta$
До обработки	—	—	—	—
Первое плавление порошка полимеризата	343	79	96	—
Второе плавление порошка полимеризата	328	25	30	—
После обработки в ск-среде				
$365^{\circ}\text{C}/12$ МПа, ск- $\text{CO}_2/48$ ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	330	47	57	0.50
$365^{\circ}\text{C}/60$ МПа, ск- $\text{CO}_2/24$ ч/охлаждение и кристаллизация в ск- $\text{CO}_2$	330	46	56	0.90
$365^{\circ}\text{C}/8$ МПа, ск-ПФО/48 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО	330	56	68	0.70



**Рис. 2.** Ламеллярная структура блочного спеченного ПТФЭ со складчатыми полимерными цепями до обработки в ск-среде.



**Рис. 3.** Ламеллярная структура со складчатыми полимерными цепями после обработки порошка полимеризата ПТФЭ в ск- $\text{CO}_2$ . Условия обработки:  $365^\circ\text{C}$ , 12 МПа, 48 ч,  $\eta = 0.5$ , охлаждение и кристаллизация при атмосферном давлении.

Формирование ламеллярной структуры подтверждает то, что температура обработки превышала температуру плавления фибриллярных кристаллитов полимеризата ПТФЭ. Аналогичное изменение структуры происходит после первого плавления и кристаллизации порошка полимеризата ПТФЭ при атмосферном давлении на воздухе. Отсутствие осадка в виде диспергированных частиц после охлаждения раствора свидетельствует о реализации  $L-L$ -равновесия в течение всего времени обработки (48 ч).

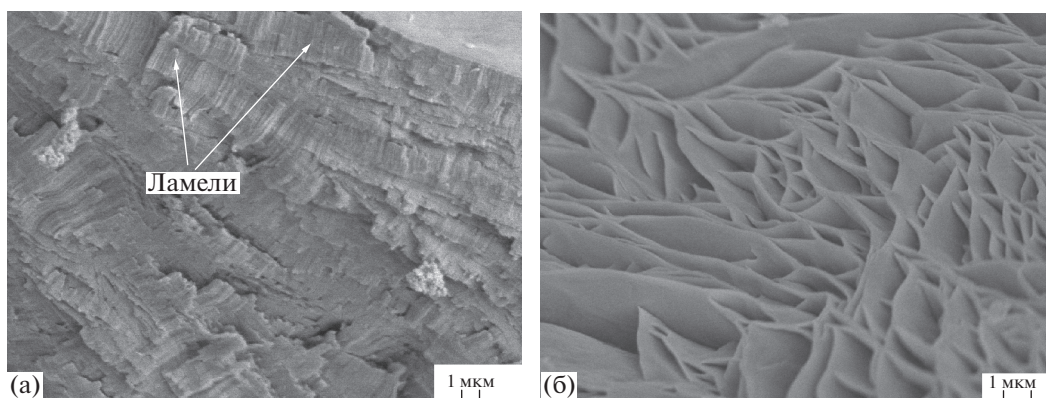
На рис. 4 представлены РЭМ-изображения частиц порошка полимеризата, обработанных в ск-

$\text{CO}_2$  при давлении 60 МПа и  $\eta = 0.9$  с последующим охлаждением и кристаллизацией в ск-среде. Кристаллизация в ск-среде приводит к образованию двух типов областей с плотной ламеллярной (рис. 4а) и ячеистой (сотовой) микроструктурой (рис. 4б). Температура кристаллизации ПТФЭ и давление в ячейке в процессе кристаллизации заведомо превышают соответствующие значения в критической точке  $\text{CO}_2$ . Поэтому процесс кристаллизации в ск- $\text{CO}_2$  соответствует переходу от  $L-L$ - к  $L-S$ -равновесию, при котором  $\text{CO}_2$  остается в сверхкритическом жидком состоянии, а ПТФЭ переходит из жидкоподобного (гелеобразного) состояния в твердое. При этом в областях, подверженных наибольшей степени набухания, формируются тонкие полимерные “стенки” твердой фазы, разделенные жидкой фазой растворителя (рис. 4б). При выходе растворителя из объема образца, что происходит при снижении температуры и давления в ячейке ниже критических значений и переходе растворителя в газообразное состояние, в полимерной матрице остаются пустоты. В областях, обедненных растворителем, образуются непористые ламеллярные структуры (рис. 4а). Отсутствие мелкодисперсного осадка, как и в предыдущем случае, подтверждает существование в процессе всего времени обработки  $L-L$ -равновесия.

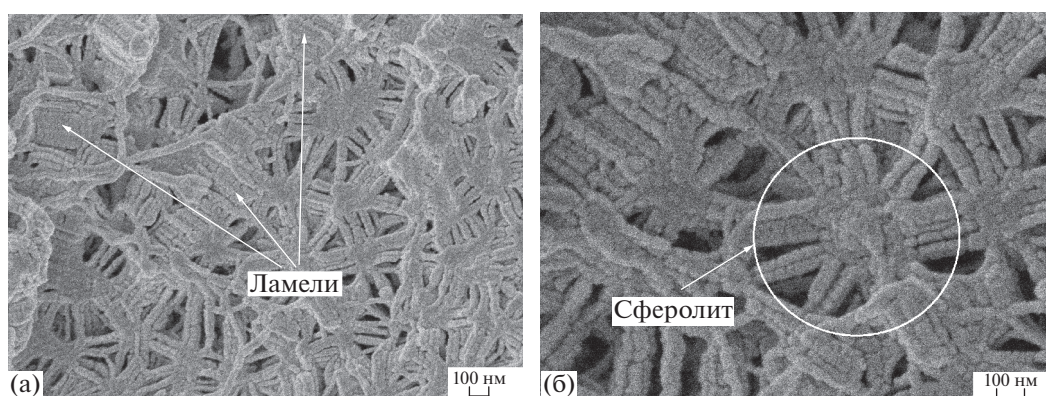
Обработка частиц полимеризата ПТФЭ в ск-ПФО (8 МПа,  $\eta = 0.7$ ) с последующим охлаждением и кристаллизацией в ск-среде приводит к образованию более однородной и в среднем более плотной структуры, по сравнению с ск- $\text{CO}_2$ . Микроструктура характеризуется образованием двух типов структур: центрально-симметричной с радиальной ориентацией фибрилл и ламеллярной с плоскопараллельной упаковкой макромолекул (рис. 5а). Размер пор на 2–3 порядка меньше, чем в ск- $\text{CO}_2$ , и составляет 10–100 нм (рис. 4б, 5б). В процессе кристаллизации расплава полимеризата ПТФЭ в ск-ПФО, в отличие от ск- $\text{CO}_2$ , образуется не типичная микроструктура, включающая области с радиальной ориентацией фибрилл. Наблюдаемое отличие связано, по-видимому, с более эффективной пластификацией расплава ПТФЭ в ск-ПФО, по сравнению с ск- $\text{CO}_2$ , ввиду лучшей растворимости во фторированном растворителе.

Как показано на рис. 1, частицы полимеризата ПТФЭ в исходном состоянии обладают фибриллярной структурой и очень высокой пористостью (около 30% [22]). Растворитель проникает в частицы полимеризата практически беспрепятственно. Несмотря на это, перехода из  $L-L$ -равновесия в однофазную жидкость ни в ск- $\text{CO}_2$ , ни в ск-ПФО не наблюдается в течение заданных 48 ч обработки. Можно предположить, что столь значительная кинетическая заторможенность





**Рис. 4.** Микроструктура плотной (а) и пористой (б) областей полимеризата ПТФЭ после обработки в ск-СО<sub>2</sub>. Условия обработки: 365°С, 60 МПа, 24 ч,  $\eta = 0.9$ , охлаждение и кристаллизация в ск-СО<sub>2</sub>.



**Рис. 5.** Микроструктура полимеризата ПТФЭ после обработки в ск-ПФО. Условия обработки: 365°С, 8 МПа, 48 ч,  $\eta = 0.7$ , охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО: а –  $\times 35000$ , б –  $\times 75000$ .

процесса растворения объясняется сохранением достаточно плотной фибриллярной упаковки макромолекул, ограничивающей их контакт с молекулами растворителя, выше линии ликвидуса. Если это так, то возникновение центрально-симметричных фибриллярных микроструктур связано с реориентацией фибрилл, сохраняющихся в расплаве, в процессе кристаллизации благодаря пониженной вязкости в ск-среде. В обычных условиях при высокой вязкости на уровне  $10^{11}$  Пуаз, свойственной расплаву ПТФЭ, такая реориентация оказывается невозможной и фибриллы кристаллизуются исключительно с образованием ламелей с плоскопараллельной ориентацией макромолекул. Аналогичный вывод сделан в работах [8, 9] для интерпретации формирования центрально-симметричных микроструктур в процессе кристаллизации облученного расплава ПТФЭ.

Кристаллическая структура полимеризата ПТФЭ формируется в процессе полимеризации при температуре около 70°С, т.е. вдали от температуры кристаллизации (317°С) и, соответственно

вытянутая конфигурация полимерных цепей и образование фибрилл являются результатом одновременно протекающих процессов роста цепи (полимеризации) и “холодной” кристаллизации, в отличие от других полимеров, в которых наблюдают формирование фибрилл в процессе кристаллизации в условиях сдвиговой деформации [13]. В дальнейшем на всех стадиях переработки порошка (компактирования и спекания) макромолекулы остаются связанными в составе фибриллы. Этому способствует большое расстояние между их концами (практически на всю длину цепей до 10 мкм), перепутывание цепей в аморфных прослойках фибриллы, отсутствие достаточного свободного объема для реализации термодинамически равновесного состояния (сворачивания в клубок). Именно эта первоначально приданная в процессе полимеризации и сохраняющаяся выше температуры плавления фибриллярная структура может являться причиной чрезвычайно высокой вязкости расплава ПТФЭ, проявлений жидкокристаллических свойств и отсутствия каучуко-

**Таблица 2.** Влияние условий обработки спеченного блочного ПТФЭ в ск-среде на степень кристалличности  $\chi$ , плотность  $\rho$ , температуру  $T_m$  и теплоту  $\Delta H_m$  плавления

Условия обработки	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_m$ , °С	$\Delta H_m$ , Дж/г	$\chi$ , %	$\eta$
До обработки	2.15	328	25	30	—
После обработки					
365°С/12 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /48 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	2.14	330	53	65	0.50
365°С/24 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /48 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	2.15	329	47	57	0.70
365°С/60 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	2.14	329	44	54	0.90
365°С/60 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-СО <sub>2</sub>	1.84	329	50	61	0.90
365°С/90 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-СО <sub>2</sub>	1.70	328	41	50	0.90
365°С/2.8 МПа, ск-ПФО/12 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО	1.90	330	48	58	0.50
365°С/8 МПа, ск-ПФО/48 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО	1.80	330	53	65	0.70
365°С/10 МПа, ск-ПФО/24 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	2.10	331	50	61	0.90

подобного поведения, что ранее объясняли сохранением частично ориентированного состояния цепей за счет их высокой жесткости [23, 24]. В процессе кристаллизации ПТФЭ в ск-среде какие-либо механические воздействия, приводящие к фибриллизации за счет сдвиговой деформации, отсутствуют, поэтому возникновение фибриллярных структур можно объяснить только существованием самих фибрилл в расплаве.

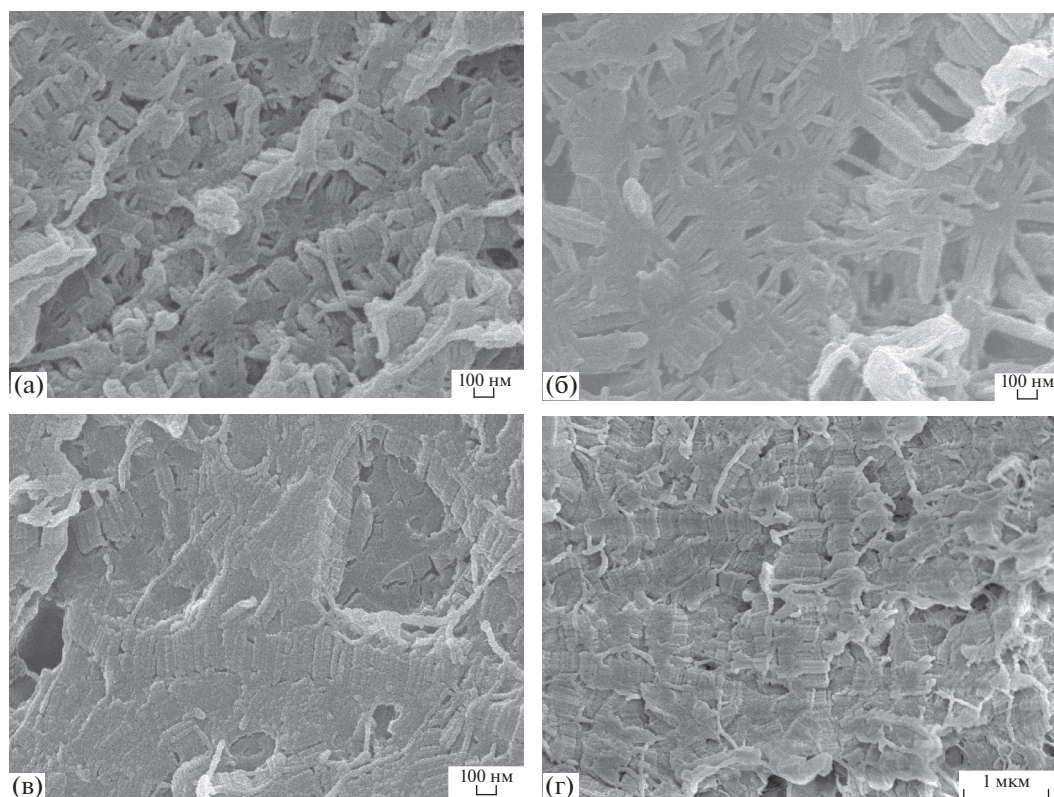
Спеченный блочный ПТФЭ не обладает высокой пористостью, подобно частицам полимеризата, однако его набухание и пластификация в ск-растворителях выше температуры плавления протекает достаточно эффективно. Перехода в однофазную жидкость также как для частиц полимеризата не наблюдается. В случае кристаллизации спеченного блочного ПТФЭ в ск-среде формируется объемная пористая структура, что ведет к заметному снижению плотности (табл. 2). Микроструктура при этом характеризуется образованием не только ламелей, но и центрально-симметричных пористых структур с радиальной ориентацией фибрилл (6а, 6б), так же как для частиц полимеризата. При кристаллизации тех же образцов при атмосферном давлении после удаления ск-растворителя плотность остается на уровне исходного спеченного ПТФЭ (табл. 2), а микроструктура характеризуется образованием исключительно ламелей (рис. 6в, 6г). Закономерных отличий в структуре, плотности или кристаллич-

ности после обработки спеченного ПТФЭ в ск-СО<sub>2</sub> и ск-ПФО не наблюдается.

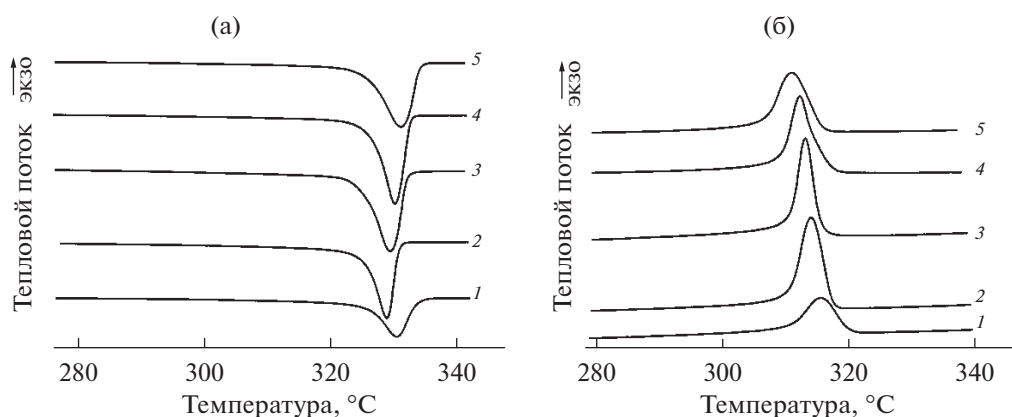
Важно отметить, что обработка частиц полимеризата ПТФЭ в ск-среде в заданных условиях приводит к значительному увеличению теплоты плавления  $\Delta H_m$ , по сравнению с типичными значениями после обычного спекания на воздухе при атмосферном давлении (табл. 1). Наблюдаемый рост  $\Delta H_m$  соответствует увеличению степени кристалличности  $\chi$  приблизительно в два раза (табл. 1). Температура плавления при этом практически не изменяется.

Аналогичные изменения наблюдаются для спеченного блочного ПТФЭ. Обработка в ск-среде приводит к увеличению степени кристалличности в 1.5–2 раза (табл. 2). На термограммах плавления и кристаллизации этому соответствует заметное увеличение интенсивности соответствующих пиков (рис. 7а, 7б).

Принципиальной особенностью наблюдаемых изменений степени кристалличности является их необратимость. При повторном плавлении образцов наблюдаются те же повышенные значения  $\Delta H_m$  и  $\chi$ . Обратимые изменения  $\Delta H_m$  и  $\chi$  для полимеров явление обычное и могут быть достигнуты различными способами, например отжигом вблизи температуры плавления или закалкой (быстрым охлаждением расплава). Однако повторное плавление полимера после таких



**Рис. 6.** Микроструктура спеченного блочного ПТФЭ после обработки в ск-СО<sub>2</sub> (а, в) и ск-ПФО (б, г). Условия обработки: а – 365°С, 60 МПа, 24 ч,  $\eta = 0.9$ , охлаждение и кристаллизация в ск-СО<sub>2</sub>; б – 365°С, 10 МПа, 24 ч,  $\eta = 0.9$ , охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО; в – 365°С, 60 МПа, 24 ч,  $\eta = 0.9$ , охлаждение и кристаллизация при атмосферном давлении; г – 365°С, 8 МПа, 48 час,  $\eta = 0.7$ , охлаждение и кристаллизация при атмосферном давлении.



**Рис. 7.** Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) для спеченного блочного ПТФЭ до (1) и после (2–5) обработки в ск-среде. Условия обработки: 2 – 365°С, 60 МПа, ск-СО<sub>2</sub>, 24 ч, охлаждение и кристаллизация в ск-СО<sub>2</sub>; 3 – 365°С, 24 МПа, ск-СО<sub>2</sub>, 48 ч, охлаждение и кристаллизация при атмосферном давлении; 4 – 365°С, 12 МПа, ск-СО<sub>2</sub>, 48 ч, охлаждение и кристаллизация при атм. давлении; 5 – 365°С, 10 МПа, ск-ПФО, 24 ч, охлаждение и кристаллизация при атмосферном давлении.

обработок приводит к восстановлению первоначальных значений.

Необратимые изменения  $\Delta H_m$  и  $\chi$  должны быть связаны с необратимыми изменениями микроструктуры полимера. Так, согласно эмпирическому соотношению Суве [25], изменение моле-

кулярной массы ПТФЭ ведет к необратимому изменению теплоты кристаллизации:

$$M_n = 2.1 \times 10^{10} (\Delta H_c)^{-5.16}. \quad (1)$$

Здесь  $M_n$  – молекулярная масса,  $\Delta H_c$  (кал/г) – теплота кристаллизации.



**Таблица 3.** Влияние условий обработки частиц полимеризата и спеченного блочного ПТФЭ в ск-среде на температуру  $T_c$  и теплоту  $\Delta H_c$  кристаллизации

Условия обработки	$T_c$ , °C	$\Delta H_c$ , Дж/г	$M_n$ , $10^4$
До обработки при атм. давлении	317	25	209
После обработки частиц полимеризата ПТФЭ			
365°C/12 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /48 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	313	37	27
365°C/60 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-СО <sub>2</sub>	314	37	27
365°C/8 МПа, ск-ПФО/48 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО	316	34	43
После обработки спеченного блочного ПТФЭ			
365°C/12 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /48 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	312	40	19
365°C/24 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /48 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	313	40	19
365°C/60 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	314	39	21
365°C/60 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-СО <sub>2</sub>	314	42	14
365°C/90 МПа, ск-СО <sub>2</sub> /24 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-СО <sub>2</sub>	316	40	19
365°C/2.8 МПа, ск-ПФО/12 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО	315	39	21
365°C/8 МПа, ск-ПФО/48 ч/охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО	316	38	24
365°C/10 МПа, ск-ПФО/24 ч/охлаждение и кристаллизация при атм. давлении	311	37	27

В табл. 3 приведены значения температуры и теплоты кристаллизации для образцов ПТФЭ, обработанных в ск-среде в различных условиях, и значения  $M_n$ , рассчитанные по уравнению (1). Видно, что наблюдаемому увеличению энтальпии кристаллизации соответствует уменьшение молекулярной массы приблизительно на порядок величины (табл. 3). Столь значительное снижение  $M_n$  характерно для ПТФЭ при высокоэнергетическом радиационном воздействии [26] и объясняется процессами электронного возбуждения с последующим разрывом С–С-связей по радикальному механизму [27]. Однако возникновение напряженных состояний цепи, приводящих к разрыву С–С-связей в процессе набухания в ск-среде выше температуры плавления кристаллитов в пластифицированном состоянии, представляется крайне маловероятным. С другой стороны вклад термически активируемого разрыва С–С-связей также можно считать пренебрежимо малым, поскольку температура обработки (365°C) была даже ниже температуры, при которой

проводят стандартное спекание ПТФЭ (380°C), а продолжительность обработки 12–60 ч превышала типичные времена спекания. Сами растворители ск-СО<sub>2</sub> и ск-ПФО не являются химически активными и не могут инициировать реакции разрыва макромолекул.

Для объяснения полученных результатов необходимо предположить, что расплав ПТФЭ не является обычной аморфной неупорядоченной средой, подобно другим термопластичным полимерам, а обладает микроструктурой, необратимое изменение которой в ск-среде ведет к нетипичной кристалличности. Такие изменения возможны при сохранении фибриллярной упаковки макромолекул в расплаве. В структуре фибрилл наряду с участками с частично-упорядоченными сегментами, формирующими кристаллиты с выпрямленными цепями в процессе кристаллизации, существуют прослойки с неупорядоченными проходными цепями [8, 10], которые в силу кинетических (и стерических) ограничений не способны претерпевать дальнейшее разупорядо-

чение выше температуры плавления или дальнейшего упорядочение в процессе кристаллизации. Пластификация расплава в ск-среде может способствовать распутыванию физических (и механических) “узлов” в таких прослойках и тем самым обеспечивать возможность их последующей кристаллизации с увеличением общей степени кристалличности.

Подобное изменение микроструктуры расплава будет необратимым, поскольку протекает самопроизвольно при пониженной вязкости в условиях пластификации и, соответственно, с понижением свободной энергии. Заметное снижение температуры кристаллизации ПТФЭ после обработки в ск-среде (табл. 3) косвенно подтверждает предлагаемый механизм. Высвобождение сегментов макромолекул из сетки зацеплений увеличивает в среднем молекулярную подвижность и энтропию расплава. Тогда согласно соотношению:  $T_c = \Delta H_c / \Delta S_c$  рост энтропии приводит к уменьшению  $T_c$ .

Следует отметить, что сам по себе рост степени кристалличности не оказывает значительного влияния на механические свойства термопластичных полимеров, например модуль упругости, предел текучести или прочность при разрыве. Тогда как изменение морфологии (формы и размера кристаллических доменов, или их ориентации в микроструктуре сферолитов) может влиять кардинальным образом. Так, переход от плоскопараллельной упаковки кристаллических фибрилл к радиальной после радиационной обработки расплава ПТФЭ увеличивает износостойкость и снижает величину деформации при постоянной нагрузке на целые порядки [11, 12].

Как показано выше, аналогичная перестройка микроструктуры ПТФЭ может наблюдаться в ск-среде выше температуры плавления кристаллитов. Этот результат открывает перспективу разработки “зеленой” технологии модифицирования ПТФЭ с целью значительного улучшения его механических и трибологических свойств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка частиц полимеризата и спеченного блочного ПТФЭ в ск-среде выше температуры плавления кристаллической фазы может приводить к существенному изменению микроструктуры и характеристик фазовых переходов. В зависимости от условий кристаллизации после выдержки ПТФЭ в ск-среде возможно формирование микроструктуры с радиальной и/или плоско-параллельной ориентацией фибрилл, а также ячеистой сотовой структуры. При атмосферном давлении в условиях высокой вязкости образуются в основном частично-кристаллические блоки (ламели). В пластифицированном состоянии сохра-

няющиеся в расплаве фибриллы формируют структуры с радиальной ориентацией. Модифицирование микроструктуры ПТФЭ носит объемный характер.

Независимо от условий кристаллизации после обработки в ск-среде теплота плавления и кристаллизации и, соответственно степень кристалличности необратимо увеличиваются в 1.5–2 раза, по сравнению со значениями для исходного ПТФЭ до обработки. Рост кристалличности связан с необратимым изменением микроструктуры расплава ПТФЭ в ск-среде: высвобождением части сегментов макромолекул из физических узлов в процессе набухания и пластификации полимерной матрицы. Распутывание узлов, ограничивающих молекулярную подвижность, способствует увеличению количества звеньев макромолекул, участвующих в формировании кристаллических доменов, и необратимому увеличению степени кристалличности. Полученные результаты открывают перспективу разработки “зеленой” технологии получения ПТФЭ с улучшенными механическими и трибологическими свойствами.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

Авторы выражают искреннюю признательность и благодарность нс кафедры полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, к. ф.-м. н. Кондратенко М.С., доценту кафедры полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д. ф.-м. н. Галлямову М.О., генеральному директору ООО “Минерал” Архипову М.А., снс ООО “НПП “Арфлон” Серову С.А. за помощь в подготовке эксперимента и обсуждение результатов.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
2. Остпер С.Г. Фторполимеры в химической промышленности. Пермь: П., 2019. 400 с.
3. Ebnesajjad S. Fluoroplastics. V. 1. The Definitive User's Guide and Data Book. Oxford. United Kingdom: William Andrew Publishing, 2015. 718 p.
4. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1984. 147 с.
5. Speerschneider C.J., Li C.H. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 10. P. 3004.
6. Blanchet T.A. Wear of Polytetrafluoroethylene and PTFE Composites // Polymer Tribology / Ed. Sinha S.K.,

- Briscoe B.J. London, United Kingdom: Imperial Colledge Press, 2009. P. 347.
7. *Bahadur S., Tabor D.* // *Wear*. 1984. V. 98. № 1–3. P. 1.
  8. *Бузник В.М.* // *Фторполимерные материалы*. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. С. 340.
  9. *Khatipov S.A., Serov S.A., Sadovskaya N.V., Konova E.M.* // *Rad. Phys. Chem.* 2012. V. 81. № 3. P. 256.
  10. *Хатинов С.А., Садовская Н.В., Обвинцев А.Ю., Касаткин А.Н.* // *Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед.* 2015. № 11. С. 72. <https://doi.org/10.7868/S0207352815100121>
  11. *Хатинов С.А., Серов С.А., Садовская Н.В.* // *Вопросы материаловедения*. 2012. № 4(72). С. 191.
  12. *Хатинов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А.* // *Российский химический журн.* 2008. Т. LI. № 5. С. 64.
  13. *Вундерлих Б.* *Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты*. М.: Мир, 1976. 623 с.
  14. *Prime R.B., Wunderlich B.* // *J. Polimer Sci. A2*. 1969. V. 7. P. 1969.
  15. *Tuminello W.H., Dee G.T.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 3. P. 2061.
  16. *Tuminello W.H., Dee G.T. McHugh M.A.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1506.
  17. *Vopilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu., Kharitonova E.P., Khokhlov A.R., Bouzник V.M.* // *J. Supercritical Fluids*. 2012. V. 62. P. 204.
  18. *Chu B., Wu C., Buck W.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 2. P. 831.
  19. *Smith P., Gardner K.H.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 6. P. 1222.
  20. NIST Chemistry Web Book. <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid>
  21. *Lau S.F., Suzuki H., Wunderlich B.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 1984. Т. 22. № 3. С. 379.
  22. *Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С.* *Фторопласты*. Ленинград: Изд-во Химия, 1978. 232 с
  23. *Фторполимеры* / под ред. Уолла Л.А.: пер. с англ. / Под ред. Кнуянца И.Л., Пономаренко В.А. М.: Мир, 1975. 448 с.
  24. *Bunn C.W., Cobbold A.J., Palmer R.P.* // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 28. № 117. P. 365.
  25. *Suwa T., Takeshita M., Machi S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1973. V. 17. № 11. P. 3253.
  26. *Fuchs B., Lappan U., Lunkwitz K., Scheler U.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 9079.
  27. *Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я.* *Макрорадикалы*. М.: Химия, 1980. 264 с.

## Modification of the Microstructure of PTFE in a Supercritical Fluid

S. A. Khatipov<sup>1, \*</sup>, N. V. Sadovskaya<sup>1, 2, \*\*</sup>, A. S. Avilov<sup>2</sup>, R. S. Khatipov<sup>1</sup>, V. M. Buznic<sup>3</sup>

<sup>1</sup>OOO “NPP “Arflon”, Moscow, 109456 Russia

<sup>2</sup>FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia

<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: [info@npp-arflon.ru](mailto:info@npp-arflon.ru)

\*\*e-mail: [nataly\\_sadovska@mail.ru](mailto:nataly_sadovska@mail.ru)

The influence of PTFE treatment in sc-CO<sub>2</sub> and sc-PFO (polyphenylene oxide) above the melting point on the microstructure and characteristics of phase transitions was studied using high-resolution scanning electron microscopy and DSC. It has been shown that, depending on the crystallization conditions, exposure of PTFE in sc-fluid forms regions with a radial orientation of fibrils or a honeycomb microstructure, atypical for ordinary crystallization conditions. Treatment of PTFE in sc-fluid leads to an irreversible increase in the heat of melting and crystallization and, accordingly, to an increase in the degree of crystallinity by 1.5–2 times compared to the initial values. The growth of crystallinity is explained by a change in the microstructure of the PTFE melt in the sc-fluid: the release of a part of the segments of macromolecules from knots in the process of swelling and plasticization of the polymer matrix. Unraveling such knots that limit molecular mobility contributes to an increase in the number of macromolecular units involved in the formation of crystalline domains and an irreversible increase in the degree of crystallinity.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene (PTFE), supercritical fluids, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry (DSC), lamellae, fibrils, swelling, plasticization, heat of fusion, heat of crystallization, degree of crystallinity, molecular weight.

УДК 53.088.7

## СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ УДАЛЕНИЯ ШУМА НА ИЗОБРАЖЕНИИ, ПОЛУЧЕННОМ В ЗЕРКАЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 13.84 нм

© 2022 г. Д. Г. Реунов<sup>а</sup>, \*, И. В. Малышев<sup>а</sup>, Н. И. Чхало<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: reunov\_dima@ipmras.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

В настоящей работе осуществлен подбор оптимального метода фильтрации и вариации его параметров для улучшения качества изображения без потери полезного сигнала. Предложена новая методика фильтрации изображений для удаления шумов, которая не приводит к размытию изображений. Появление шумов связано с нагревом регистрирующей системы зеркального “мягкого” рентгеновского микроскопа. На данный момент существует обширное количество методов и алгоритмов для удаления шума с изображения. Однако в большинстве своем методы размывают исходное изображение вследствие фильтрации согласно ядру фильтра. Это размытие приводит к ухудшению разрешения или вообще к потере части полезной информации, которая может играть важную роль при обработке экспериментальных изображений. Предложен комбинированный метод фильтрации изображения, который включает в себя пороговый фильтр и медианный. Эта комбинация позволяет найти локальные скачки или провалы сигнала (диапазон которых задан вручную), которые в дальнейшем будут заменены на медианные значения окрестности точки на изображении. В результате чего, медианный фильтр применен не на все изображение, а только там, где есть резкие перепады интенсивности, поэтому не размывает изображение как целое.

**Ключевые слова:** “мягкая” рентгеновская микроскопия, аксиальная томография, удаление шума, фильтрация изображений, трехмерная реконструкция изображения.

DOI: 10.31857/S1028096022120238

### ВВЕДЕНИЕ

При получении изображения любыми методами всегда регистрируют шумы, которые связаны с тем или иным физическим принципом оптической системы или системы регистрации изображения. Поэтому проблема шумоподавления является актуальной. Существует обширное количество алгоритмов [1–11], которые работают с тем или иным видом шума на изображениях и реализует определенный вид фильтрации, поскольку идеального многозадачного фильтра не существует.

В настоящей работе осуществлен подбор оптимального и универсального метода фильтрации и вариации его параметров для улучшения качества изображения без потери полезного сигнала. Шумы усиливаются при деконволюционной реконструкции изображения, поэтому так важно от них избавиться заранее. Работа фильтра рассмотрена на примере изображения окна размером  $10 \times 10$  мкм в пластине кремния, полученного на рентгеновском микроскопе с использованием излучения с длиной волны 13.84 нм.

### ПРИЧИНЫ ПОЯВЛЕНИЯ ШУМОВ И МЕТОДЫ ИХ УДАЛЕНИЯ

Оптическая схема микроскопа описана в работе [12]. Основная причина возникновения шумов в рассмотренном в настоящей работе случае – это нагрев камеры при долгой съемке так называемого  $z$ -стэка образца, что составляет порядка 20–40 мин (в зависимости от времени экспозиции одного кадра).  $Z$ -стэком называют набор изображений, снятых при перемещении образца относительно фокальной плоскости объектива вдоль оптической оси микроскопа.

При нагреве платы камеры в процессе ее работы тепло передается на саму матрицу, что вызывает тепловые шумы. Шумы проявляются как статистический шум типа “соль и перец” (белые и черные пиксели на изображении) в сочетании со случайными шумами самой матрицы. Шумы становятся заметны через 15 мин работы камеры, когда она нагревается до  $37^\circ\text{C}$ .

Простейший прямоугольный сглаживающий фильтр радиуса  $r$  можно задать при помощи мат-

рицы размера  $n \times n$ , где количество элементов равно  $(2r + 1)^2$ , все значения элементов которой равны  $\frac{1}{(2r + 1)^2}$ , а сумма значений равна единице.

При фильтрации с таким ядром значение интенсивности пикселя заменяется усредненным значением пикселей в квадрате. Чем больше окно фильтрации, тем меньше будет усредненная интенсивность шума, но будет происходить размытие деталей изображения.

Несколько меньшее размытие изображения при той же эффективности шумоподавления получается при модификации фильтра с увеличением веса центральной точки. К примеру, Гауссов фильтр с ненулевым ядром:  $h(i, j) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)} \exp\left(-\frac{i^2 + j^2}{2\sigma^2}\right)$  [15]. Значения ядра фильтра быстро убывает к нулю при удалении от центра, и можно ограничиться сверткой с ядром небольшого размера, так как чем меньше размер ядра ( $n \times n$ ), тем меньше размытие изображения. Гауссова фильтрация также сглаживает изображение. Степень размытия изображений определяется параметром  $\sigma$  (дисперсии распределения).

При медианной фильтрации [16] результатом является медианное значение пикселей окрестности  $I(x, y)$ , форма которой определяется ядром фильтра  $M(x, y)$ . Такой фильтр можно описать в виде  $B(x, y) = \text{med}\{M(x, y)\}$ . То есть, ядром фильтра сканируется массив пикселей и центральное значение ядра равно медианному значению его окрестности, заданного размером ядра. Медианная фильтрация способна эффективно удалять из изображения помехи, независимо воздействующие на отдельные пиксели. Но так же происходит сглаживание изображения. Фильтр “среднего” аналогичен медианному, только значение пикселя выбирается как среднее в его окрестности.

Предложенный нами фильтр является комбинацией других фильтров: порогового и медианного. Работает он следующим образом: сначала создают копию  $K(x, y)$  исходного изображения  $I(x, y)$ , к которой применяют стандартный медианный фильтр (т.е. копия становится “размытой”). Далее каждый элемент исходного изображения  $I(x, y)$  рассматривают последовательно и сравнивают значение текущего пикселя с соседними, и если разница по модулю превышает пороговое значение  $\Delta$ , заданное вручную, то значение исходного пикселя, заменяется на значение из “размытой” копии исходного изображения. Таким образом, не происходит размытия всего изображения, а только локальное изменение одного пикселя там, где обнаружен резкий всплеск или падение в интенсивности сигнала.

$$\text{Result} = \begin{cases} I(x, y), & |I(x + 1, y) - I(x, y)| < \Delta \\ K(x, y) = \text{med}\{M(x, y)\}, & \\ |I(x + 1, y) - I(x, y)| > \Delta. & \end{cases} \quad (1)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

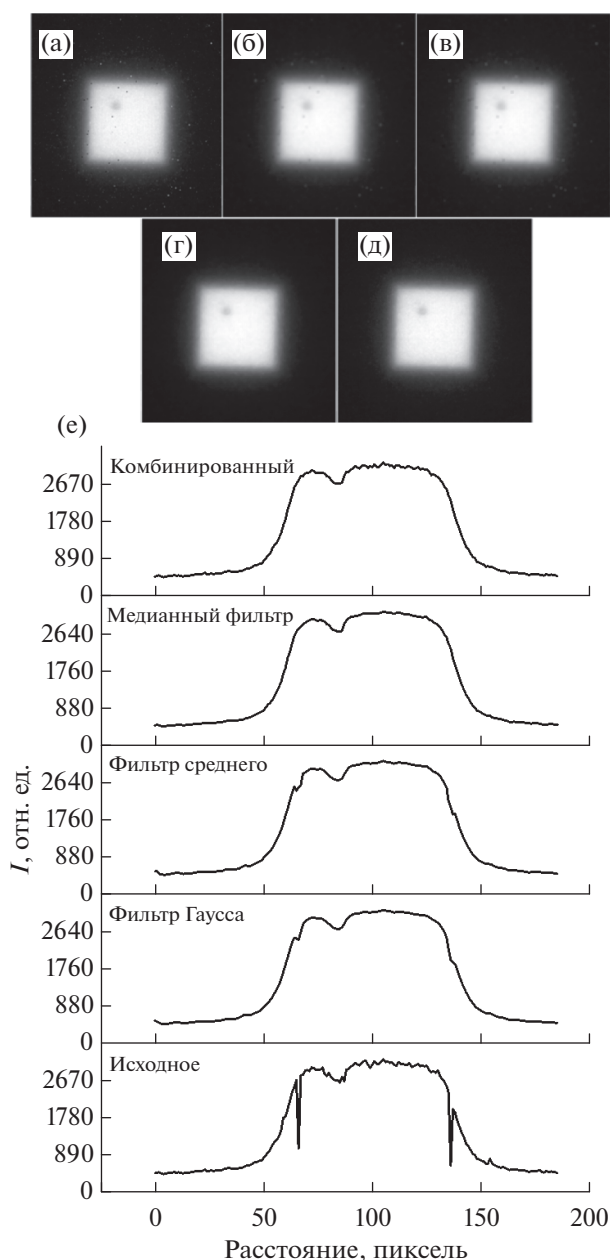
Изображения для обработки были получены на зеркальном рентгеновском микроскопе с использованием излучения с длиной волны 13.84 нм [13, 14]. В качестве объекта исследования было выбрано окно размером  $10 \times 10$  мкм в пластине из кремния и был отснят  $z$ -стэк. Это необходимо для того, что бы произвести трехмерную деконволюцию полученного изображения с экспериментальной функцией рассеяния точки (ФРТ), которая искажает изображение в основном из-за того, что на изображение фокусного среза влияют и внефокусные срезы. Механизм построения изображения абсорбционный, т.е. интенсивность лучей падает не только из-за их поглощения материей в фокальном срезе, но и во всей толще образца, как до, так и после фокального среза [14].

Размер изображения составляет  $2048 \times 2048$  пикселей, возьмем часть изображения  $186 \times 199$  пикселей для уменьшения времени деконволюции. Для начала возьмем самое четкое изображение из середины  $z$ -стэка и применим ряд фильтров (Гауссова фильтрация, фильтр среднего значения, медианный фильтр и комбинированный метод) к нему с одинаковым размером ядра  $3 \times 3$ . Результат представлен на рис. 1.

Как видно из рис. 1, при применении вышеперечисленных фильтров происходит размытие изображения, за исключением комбинированного фильтра. Так же стоит отметить, что медианный фильтр удалил все резкие перепады интенсивности.

Для количественного анализа приведем пиковое соотношение сигнал/шум  $PSNR$ . Пиковое соотношение сигнал/шум выбрано из-за того, что на исходном изображении есть шумы, но их количество небольшое относительно фонового сигнала и если считать простое соотношение сигнал/шум, то оно одинаково для всех методов фильтрации. Определим отношение амплитуд сигнала и шума, которое рассчитывали по формулам (2)–(3). Для этого необходимо выделить область, где одновременно присутствует сигнал от окна в пластине кремния и где его нет. Эту область определяли вручную и использовали как маску для последующего разделения области изображения на сигнал и фон:

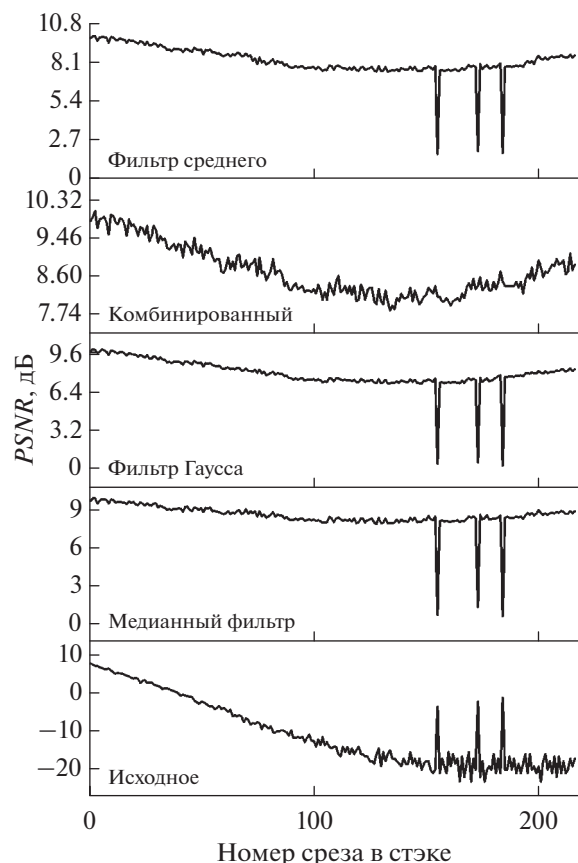
$$\sigma_{\text{сигнал, шум}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \left( I_{i,j} - \frac{\sum_{i,j} I_{i,j}}{N} \right)^2, \quad (2)$$



**Рис. 1.** Результат применения различных фильтров для удаления шумов на экспериментальном изображении окна размером  $10 \times 10$  мкм в пластине из кремния до деконволюционной реконструкции: а – исходное изображение; б – Гауссов фильтр; в – фильтр среднего значения; г – медианный фильтр; д – комбинированный фильтр. На графиках (е) представлено произвольное сечение.

$$PSNR = 20 \lg_{10} \left( \frac{|I_{\max \text{ сигнала}} - I_{\max \text{ шума}}|}{\sqrt{\sigma_{\text{шума}}^2 + \sigma_{\text{сигнала}}^2}} \right). \quad (3)$$

Величина  $PSNR$  уменьшается при увеличении номера изображения в  $z$ -стэке, что соответствует нагреву камеры при продолжительной работе,



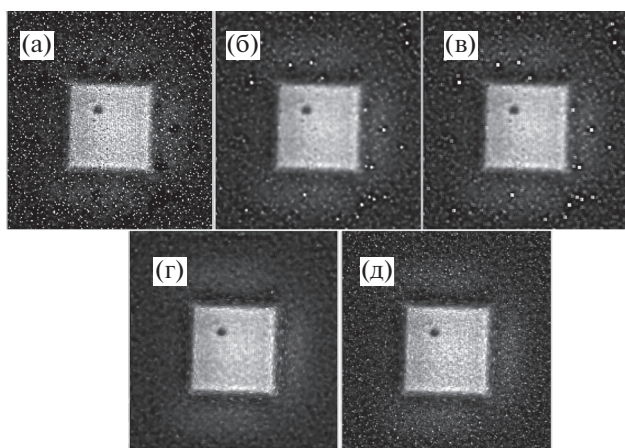
**Рис. 2.** Зависимость  $PSNR$  от номера изображения в стэке для различных типов фильтрации.

рис. 2. Время съемки всего  $z$ -стэка из 220 изображений составило около 40 мин. При применении различных методов фильтрации уровень  $PSNR$  практически одинаков для всего  $z$ -стэка изображения. Единственное отличие – это отсутствие резкого падения  $PSNR$  практически до нуля на некоторых изображениях для всех методов за исключением фильтра, предложенного в настоящей работе.

Далее проводили процедуру деконволюции  $z$ -стэка изображений для каждого типа фильтрации. Деконволюцию выполняли по методу Ричардсона–Люси [17, 18] в программном пакете DeconvolutionLab2 [19] в программе ImageJ [20]. Так как изображение объемное и ФРТ тоже объемная, то для каждого среза учитывали информацию соседних срезов, важно чтобы функция  $PSNR$  не имела никаких особенностей на протяжении всего  $z$ -стэка, иначе это исказит результат. На рис. 3 приведены изображения после деконволюции.

Как видно из рис. 3, если не делать фильтрацию изображения, то после деконволюции происходит значительное усиление шумов. Анало-



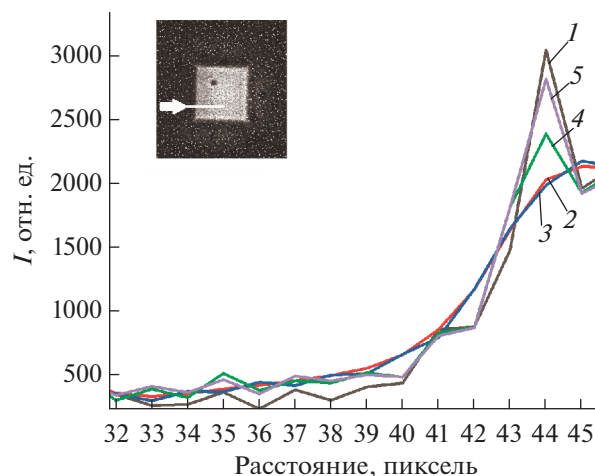


**Рис. 3.** Изображения после деконволюции с предварительной фильтрацией шумов: а – исходное изображение; б – Гауссов фильтр; в – фильтр среднего значения; г – медианный фильтр; д – комбинированный фильтр.

гично для фильтра Гаусса и “среднего”. При деконволюции изображения, полученного после применения медианного и предложенного в настоящей работе фильтра, уровень шумов становится меньше, но медианный фильтр впоследствии размыл изображение, согласно ядру фильтра.

Увеличение шумов после деконволюции происходит по следующей причине. Процедура деконволюции обратна свертке. Представим одиночный пиксель на изображении, возьмем ФРТ в виде двойного конуса вдоль оптической оси (направления  $z$ -стэка) и произведем свертку с одиночным пикселем. В результате произойдет его размытие интенсивности по всем трем координатам согласно ФРТ. Когда проводят деконволюцию, то для конкретного пикселя учитывают, согласно ФРТ, всю информацию (полезный сигнал) по трем координатам. Таким образом, вблизи участков, где есть информация (белые пиксели), на черном поле появляются белые пиксели, и они потом только множатся.

Теперь необходимо провести оценку, насколько первоначальное размытие фильтров ухудшило разрешение после деконволюции. Для этого построим одно и то же сечение (вставка на рис. 4, линия сечения отмечена стрелкой) для всех изображений и оценим разрешение по уровню сигнала



**Рис. 4.** Профили сечений изображения края окна, полученных после применения различных методов фильтрации и последующей деконволюции: 1 – исходное изображение; 2 – Гауссов фильтр; 3 – фильтр среднего значения; 4 – медианный фильтр; 5 – комбинированный фильтр.

ла 30–70% относительно его максимума. Результат приведен в табл. 1.

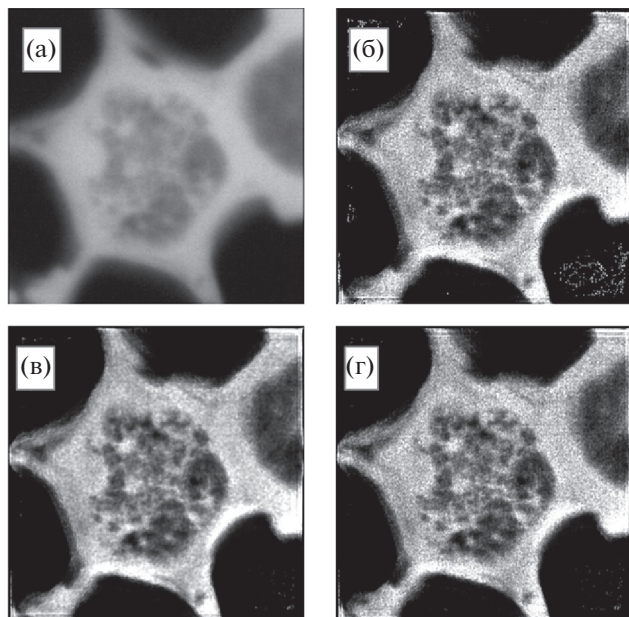
Из табл. 1 видно, что размытие профиля произошло согласно методу фильтрации для ядра фильтра  $3 \times 3$ . Предложенная нами методика позволяет сохранить разрешение и уменьшить уровень шумов относительно исходного изображения. Медианный фильтр удалил выбросы или провалы интенсивности, но размыл изображение, что является критичным, если у исследуемого объекта есть особенности размером с пиксель.

В качестве еще одного примера приведем изображение, которое получено на зеркальном рентгеновском микроскопе. Это изображение клетки – срез стебля ландыша толщиной 30 мкм. Применим медианный и предложенный в настоящей работе фильтр, проведем процедуру, описанную выше и деконволюцию, и сравним результат.

Из сравнения видно, что после деконволюции появляются новые паразитные шумы рис. 5б (правый нижний угол), если шум не был удален с помощью фильтра. Сравнение рис. 5в и 5г показало, что при применении комбинированного фильтра изображение после деконволюции не размыто.

**Таблица 1.** Определение разрешения для разных типов фильтров

Метод	Исходное	Гауссов фильтр	Фильтр среднего	Медианный фильтр	Комбинированный метод
Разрешение по уровню сигнала 30–70%, пиксели	1	3	3	2	1



**Рис. 5.** Изображение клетки стебля ландыша после фильтрации и деконволюции: а – исходное изображение, б – исходное после деконволюции без фильтров, в – медианный фильтр и деконволюция, г – комбинированный фильтр и деконволюция.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая методика фильтрации изображений для удаления шумов, которая не приводит к размытию изображений, появление которых связано с нагревом регистрирующей системы зеркального “мягкого” рентгеновского микроскопа. В качестве тест-объекта были использованы изображения квадратного окошка размером  $10 \times 10$  мкм в пластине кремния и среза стебля ландыша толщиной 30 мкм полученные на зеркальном “мягком” рентгеновском микроскопе. На реальном биологическом объекте удалось устранить более 90% шумов без потери разрешения (без размытия).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФ № 22-62-00068.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wei Z., Wang J., Nichol H., Wiebe S., Chapman D.* // *Micron*. 2012. V. 43. № 2–3. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.07.009>

2. *Devi T.G., Patil N.* // *Int. Conf. Innovative Trends in Information Technol.* 2020. P. 1. <https://doi.org/10.1109/ICITIIT49094.2020.9071556>
3. *Kushwaha H.S., Tanwar S., Rathore K.S., Srivastava S.* // *Second Int. Conf. Adv. Comput. Comm. Technol.* 2012. P. 276. <https://doi.org/10.1109/ACCT.2012.41>
4. *Roels J., Aelterman J., De Vylder J., Luong H., Saeys Y., Lippens S., Philips W.* // *Adv. Visual Computing*. 2014. V. 8887. P. 31. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14249-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14249-4_4)
5. *Thanh D.N.H., Dvoenko S.D.* // *Pattern Recognit. Image Anal.* 2016. V. 26. P. 285. <https://doi.org/10.1134/S1054661816020231>
6. *Bovik A., Huang T., Munson D.* // *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing*. 1985. V. 33. № 5. P. 1253. <https://doi.org/10.1109/TASSP.1985.1164690>
7. *Nodes T., Gallagher N.* // *IEEE Transactions on Communications* 1984. V. 32. № 5. P. 532. <https://doi.org/10.1109/TCOM.1984.1096099>
8. *Bovik A.* // *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing*. 1987. V. 35. № 4. P. 493. <https://doi.org/10.1109/TASSP.1987.1165153>
9. *Florencio D.A.F., Schaffer R.W.* // *Proc. SPIE 2308, Visual Communications and Image Processing*. 1994. <https://doi.org/10.1117/12.185969>
10. *Ilke T.* // *Int. J. Electronics Comm.* 2013. V. 67. № 9. P. 771. <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2013.03.006>
11. *Wang G., Li D., Pan W., Zang Z.* // *Signal Processing*. 2010. V. 90. № 12. P. 3213. <https://doi.org/10.1016/j.sigpro.2010.05.026>
12. *Мальшиев И.В., Пестов А.Е., Полковников В.Н. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0207352819010128>
13. *Akhsakhalyan A.D., Klunokov E.B., Lopatin A.Ya., Luchin V.I., Nechay A.N., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Slashchenko N.N., Svechnikov M.V., Toropov M.N., Tsybin, N.N., Chkhalo N.I., Shcherbakov A.V.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2017. V. 11. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S1027451017010049>
14. *Malyshev I.V., Chkhalo N.I.* // *Ultramicroscopy*. 2019. V. 202. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.04.001>
15. *Kumar B.K.S.* // *Signal Image Video Process.* 2013. V. 7. № 6. P. 1159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11760-012-0372-7>
16. *Loupas T., McDicken W., Allan P.* // *IEEE Trans. Circuits Syst.* 1989. V. 36. № 1. P. 129. <https://doi.org/10.1109/31.16577>
17. *Richardson W.H.* // *J. Optical Soc. Am.* 1972. V. 62. P. 55. <https://doi.org/https://doi.org/10.1364/JOSA.62.000055>
18. *Lucy L.B.* // *Astrophys. J.* 1974. V. 79. № 6. P. 745. <https://doi.org/10.1086/111605>
19. *Sage D., Donati L., Soulez F. et al.* // *Methods-Image Processing for Biologists*. 2017. V. 115. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2016.12.015>
20. *ImageJ.* (2022) <https://imagej.nih.gov/ij/index.htm>

## Comparison of Methods for Removing Noise in the Image Obtained in a Mirror Microscope at a Wave Length of 13.84 nm

D. G. Reunov<sup>1, \*</sup>, I. V. Malyshev<sup>1</sup>, N. I. Chkhalo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

*\*e-mail: reunov\_dima@ipmras.ru*

In this work, we have selected the optimal filtering method and varying its parameters to improve image quality without losing the useful signal. A new method of image filtering is proposed to remove noise, which does not lead to blurring of images. The appearance of noise is associated with heating of the recording system of a mirror “soft” X-ray microscope. At the moment, there are a vast number of methods and algorithms for removing noise from an image. However, for the most part, the methods blur the original image due to filtering according to the filter kernel. This blur leads to a deterioration in resolution or, in general, to the loss of some useful information that can play an important role in the processing of experimental images. A combined image filtering method is proposed, which includes a threshold filter and a median one. This combination allows you to initially find local jumps or dips of the signal (the range of which is set manually), which will later be replaced by median values of the neighborhood of a point on the image. As a result, the median filter is not applied to the entire image, but only where there are sharp changes in intensity, so it does not blur the image as a whole.

**Keywords:** “soft” X-ray microscopy, axial tomography, noise removal, image filtering, 3D image reconstruction.

УДК 543.062

## РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССАХ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ ОКСИДОВ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$ ( $m = 1-10$ ; $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ )

© 2022 г. Н. В. Барковский<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН (ИФТТ РАН),  
Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: barkov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Обсуждается роль кислорода в процессах синтеза и фазообразования перовскитоподобных оксидов гомологического ряда  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $m = 1-10$ ;  $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ). Методами рентгенофазового и химического анализа установлено, что оксиды  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  формируются на воздухе с участием окислителя (кислорода) через начальную стадию образования обогащенных Bi (V) фаз. На этой стадии синтеза образцы состава Ba : Bi 17 : 9–5 : 4 двухфазны и состоят из оксидов  $\text{Ba}_2\text{Bi}^{+4.78}\text{O}_{4.39}$  и  $\text{BaBiO}_3$ . При повышении температуры в образцах происходят сначала твердофазные превращения в оксиды Ba : Bi 9 : 4, 5 : 2, 21 : 8, а в области ликвидус–солидус – жидкофазные превращения с восстановлением Bi (V) → Bi (III) и потерей кислорода с участием кислорододефицитных фаз. При охлаждении обедненного кислородом ( $\bar{\text{Bi}} = 3.00-3.06$ ) расплава Ba–Bi–O происходит поглощение кислорода, о чем свидетельствует рост средней степени окисления висмута  $\bar{\text{Bi}}$  с понижением температуры отжига в связи с окислением Bi (III) → Bi (V). Охлаждение образцов Ba : Bi 25 : 8, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, 9 : 4 и 2 : 1 до 20°C приводит к полному насыщению их кислородом, фазы 25 : 8, 11 : 4 и 5 : 2 могут быть получены практически полностью окисленными ( $\bar{\text{Bi}} = 4.95-5.00$ ).

**Ключевые слова:** гомологический ряд, система Ba–Bi–O, валентное состояние, средняя степень окисления висмута, окислительно-восстановительные процессы.

DOI: 10.31857/S102809602212007X

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы являются основным инструментом химиков в выборе оптимальных технологических параметров для целенаправленного синтеза индивидуальных фаз. В настоящей работе для получения однофазных образцов оксидов бария–висмута использованы результаты исследований фазовых соотношений в системе Ba–Bi–O [1–3], позволяющие дать физико-химическое обоснование выбранным оптимальным условиям синтеза. В [4–9] известные богатые барием оксиды состава Ba : Bi 7 : 2, 3 : 1, 5 : 2, 2 : 1, 3 : 2, 4 : 3 и 5 : 4 получены в эмпирически подобранных условиях, которые не обоснованы с физико-химической точки зрения, т.е. не исследована кинетика взаимодействия исходных реагентов, не определены составы промежуточных продуктов, образующихся на различных этапах отжига, не выявлены области термической устойчивости,

характер плавления фаз. Не исследован и механизм формирования этих фаз.

Шольдером [4] в атмосфере кислорода в интервале температур 650–1000°C впервые синтезированы образцы катионного состава Ba : Bi 7 : 2, 3 : 1 и 5 : 2. Позже в этой системе методами рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов [6–8] обнаружен перовскитоподобный твердый раствор  $\text{Ba}_{1+x}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5, 3.00 \geq y \geq 2.75$ ). Наличие твердого раствора опровергнуто в [1]: методом электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе установлено существование гомологического ряда оксидов  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  ( $m = 1-10$ ;  $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ). Члены этого ряда характеризуются упорядоченной по барию и висмуту структурой, что подтверждается наличием индивидуальной сверхструктуры [1]. Структуры оксидов  $\text{Ba}_m + n\text{Bi}_m\text{O}_y$  слоистые вдоль выделенного направления [001] и образованы вдвоенными плоскостями BaO, разделенными перовскитовы-

ми блоками, содержащими одинарные слои BaO и BiO.

Синтезу отдельных составов обогащенного барием твердого раствора  $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $3.00 \geq y \geq 2.75$ ) посвящены работы [5–9]. Описанные в литературе образцы  $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$  были получены методом твердофазного синтеза, преимущественно из  $BaCO_3$  и  $Bi_2O_3$ , включающим длительные многостадийные (до шести–семи стадий [6]) отжига с гомогенизацией и измельчением. Предлагаемые схемы синтеза не подтверждены в ходе поэтапного контроля фазового состава (рентгенофазовый анализ), содержания кислорода (химический или гравиметрический анализ) и кинетических исследований процесса синтеза оксидов  $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$ . Условия синтеза фазы состава Ba : Bi 2 : 1 с различным типом катионного упорядочения –  $Ba_2(Ba_{2/3}Bi_{1/3}^{3+})Bi^{5+}O_{5.67}$  [5],  $Ba_3BaBi_2^{5+}O_9$  [7],  $[Ba_{5/3}Bi_{1/3}^{3+}]BaBi^{5+}O_{5.67}$  [8],  $Ba^{2+}[Ba_{1/3}^{2+}Bi_{1/6}^{5+}][Bi_{3/6}^{5+}]O_3$  [9] – эмпирически подобраны и отличаются, по данным разных авторов, температурой, временем отжига, количеством стадий, атмосферой отжига, режимом охлаждения и другими характеристиками. Вместе с тем образцы одного и того же состава, и структуры синтезированы в существенно различающихся условиях. Сложная схема твердофазного синтеза и использование на различных этапах режима медленного охлаждения образцов [6] не позволяло адекватно соотносить фазовый состав образцов с температурой их отжига. В ряде работ отсутствует информация о способах закалки образцов, что также не позволяет корректно соотносить наблюдаемые структуры с температурой синтеза. Таким образом, процедура многостадийного синтеза образцов  $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$  в цитируемых работах не имеет физико-химического обоснования.

Анализ литературных данных показывает, что все синтезированные оксиды  $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$  характеризуются средней степенью окисления висмута  $\overline{Bi} = 4.00–5.00$ . В исследованной области составов не обнаружены фазы, содержащие только Bi(III) или имеющие  $\overline{Bi} = 3.00–4.00$ . Не известны методы выращивания кристаллов богатых барием оксидов системы Ba–Bi–O. Не выяснена принципиальная возможность формирования фаз оксидов бария–висмута, содержащих только Bi(III), в присутствии большого количества электроположительного катиона щелочноземельного металла  $Ba^{2+}$ .

Основными технологическими параметрами синтеза оксидов Ba–Bi–O, строгое соблюдение которых обеспечивает получение однофазного продукта, являются температура, время отжига и атмосфера. Температуру синтеза определяет не

только область термической устойчивости синтезируемого оксида, но также природа и физико-химические свойства исходных реагентов. Температура и время отжига должны быть оптимальными и обеспечивать, с одной стороны, полное взаимодействие исходных реагентов, с другой стороны, содержание кислорода, необходимое для конкретной фазы, который вносится с реагентами или из атмосферы синтеза.

Целью настоящей работы было определение оптимальных условий синтеза перовскитоподобных оксидов гомологического ряда  $Ba_m + nBi_nO_y$  ( $m = 1–10$ ;  $n = 0–5, 7–9, 11, 13, 17$ ) с упорядоченной по катионам структурой и выявление роли кислорода в процессах фазообразования с их участием.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды  $Ba_m + nBi_nO_y$  получали керамическим способом в алундовых тиглях в горизонтальной трубчатой печи сопротивления, оснащенной прецизионным программным терморегулятором РИФ-101, используя в качестве исходных веществ  $BaO_2$  (Acros Organics, 95 мас. % основного вещества) или  $Ba(NO_3)_2$  (ХЧ) и  $Bi_2O_3$  (ОСЧ 13-3). Для соблюдения катионной стехиометрии оксида, синтезируемого из  $BaO_2$ , содержание бария определяли гравиметрическим методом (массовая форма  $BaSO_4$ ).

Отжижки образцов начинали с температуры  $600^\circ\text{C}$  с повышением ее на каждой последующей стадии отжига на  $50–100^\circ\text{C}$ . Гомогенизацию закаленных образцов путем измельчения и прессования проводили после каждого отжига в течение 24 ч. Окончательно образцы отжигали при температуре, соответствующей области термической устойчивости синтезируемой фазы (табл. 1). При температуре ниже  $600^\circ\text{C}$  скорость взаимодействия исходных реагентов мала, а на воздухе в этих условиях высока вероятность образования карбонатных фаз. Эта технология позволила получить однофазные образцы обогащенных барием и Bi (V) фаз  $Ba_m + nBi_nO_y$ , а в области ликвидуса – отдельных фаз, практически не содержащих Bi(V).

Синтез субсолидусных фаз  $Ba_m + nBi_nO_y$  катионного состава Ba : Bi 11 : 4–L-2 : 1 (L – низкотемпературная фаза) со значительными по протяженности областями термической устойчивости проводили при  $1000^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением образцов до температур, при которых получаемые фазы термодинамически устойчивы (табл. 1). При таком подходе образование карбонатов было минимизировано.

Среднюю степень окисления висмута  $\overline{Bi}$  в синтезированных оксидах определяли методом йодометрического титрования.



Картины рентгеновской дифракции снимали при комнатной температуре на установке Siemens D-500 ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). Расчет параметров ячеек с погрешностью  $\pm 0.005 \text{ \AA}$  осуществляли методом профильного анализа.

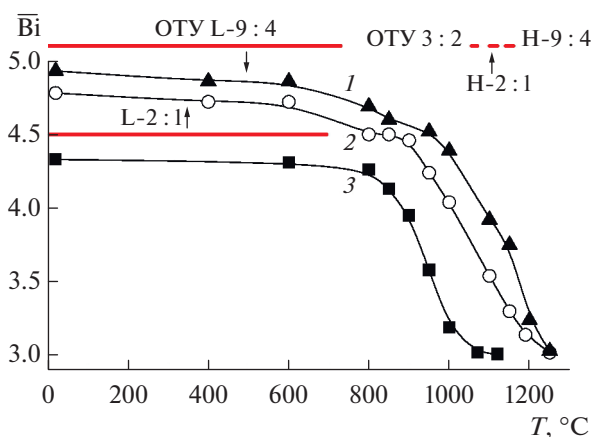
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ построенных ранее схем фазовых равновесий в системе Ва–Ві–О [1–3] позволяет определить области термической устойчивости оксидов гомологического ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$ , а значит выявить оптимальные условия синтеза и выращивания кристаллов оксидов бария–висмута на воздухе (табл. 2).

При  $600^\circ\text{C}$  получаемые продукты представляют собой смеси фаз, составы которых соответствуют фазовому равновесию, исследованному при  $P(\text{O}_2) = 21\text{--}100 \text{ кПа}$  [1]. При повышении температуры каждую из высокотемпературных фаз ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$  катионного состава Ва : Ві 17 : 9–5 : 4 синтезируют путем последовательного формирования оксидов, обогащенных Ві (V) – L-2 : 1 ( $\text{Ba}_2\text{Vi}^{+4.78}\text{O}_{4.39}$ ) и 1 : 1 ( $\text{BaViO}_3$ ). В образцах происходят сначала твердофазные превращения в фазы 9 : 4, 5 : 2, 21 : 8, а в области ликвидус–солидус – жидкофазные превращения с потерей кислорода с участием фаз, обедненных кислородом в связи с восстановлением  $\text{Vi(V)} \rightarrow \text{Vi(III)}$ . Таким образом, формирование оксидов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$  происходит одноступенчато с образованием на начальной стадии двух фаз, обогащенных Ві (V) (в оксидах  $\text{Ba}_2\text{Vi}^{+4.78}\text{O}_{4.39}$  и  $\text{BaViO}_3$ , соответственно, 89 и 50% Ві (V) от общего висмута).

На рис. 1 для трех образцов состава Ва : Ві 9 : 4, 2 : 1 и 3 : 2 показан характер изменения средней степени окисления висмута от температуры отжига  $\bar{\text{Vi}} = f(T_{\text{отж}})$ . При охлаждении расплава они поглощают кислород, о чем свидетельствует рост значений  $\bar{\text{Vi}}$  с понижением температуры отжига в связи с окислением  $\text{Vi(III)} \rightarrow \text{Vi(V)}$ . Образцы в процессе поглощения “проходят” ряд двухфазных областей, в которых происходят жидкофазные (область ликвидус–солидус) и твердофазные (субсолидусная область) превращения с участием  $\text{O}_2$  и оксидов  $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$  ( $m = 1\text{--}9$ ;  $n = 0\text{--}3, 5, 7, 9$ ) [1],  $\text{BaViO}_3$  и кислорододефицитных фаз ряда  $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}_{n+1}^{3+}\text{Vi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [2].

Высокотемпературные фазы Н-9 : 4 и Н-2 : 1 формируются в расплаве в результате протекания реакций, обратных перитектическим, из оксидов с содержанием Ва : Ві 15 : 4, 19 : 6, 17 : 6, 18 : 7 (фаза Н-9 : 4), 9 : 4 и 17 : 8 (фаза Н-2 : 1). Оксиды Н-9 : 4 и Н-2 : 1 существуют в узком температурном интервале, соответственно,  $1140\text{--}1160$  и  $1100\text{--}1120^\circ\text{C}$  (табл. 1). При дальнейшем охла-



**Рис. 1.** Зависимость средней степени окисления висмута  $\bar{\text{Vi}}$  от температуры закаливания  $T$  образцов оксидов бария–висмута состава Ва : Ві 9 : 4 (1), 2 : 1 (2), 3 : 2 (3). Образцы расплавлены на воздухе, медленно охлаждены до температуры  $T$  и закалены в жидком азоте. Прямые линии – области термической устойчивости (ОТУ) фаз  $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$  аналогичного состава.

**Таблица 1.** Области термической устойчивости ( $\Delta T$ ) оксидов ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Vi}_m\text{O}_y$  на воздухе [1]

Состав оксида		$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Ва : Ві	Ba/Vi	
15 : 4	3.75	1180–1265
L-19 : 6	3.17	1000–1200
H-19 : 6	3.17	~1200–1235
25 : 8	3.13	20–1000
3 : 1	3.00	845–965
17 : 6	2.83	1180–1210
11 : 4	2.75	20–845
21 : 8	2.63	2–810
18 : 7	2.57	1160–1180
5 : 2	2.50	20–770
L-9 : 4	2.25	20–730
H-9 : 4	2.25	1140–1160
17 : 8	2.13	1120–1140
L-2 : 1	2.00	20–695
H-2 : 1	2.00	1100–1120
17 : 9	1.89	1085–1100
9 : 5	1.80	1070–1085
3 : 2	1.50	1055–1070
4 : 3	1.33	1040–1055
5 : 4	1.25	1015–1040

Примечание. L – низкотемпературная фаза, H – высокотемпературная фаза.



**Таблица 2.** Оптимальные температуры синтеза и выращивания кристаллов оксидов бария–висмута на воздухе, соответствующие их областям термической устойчивости (табл. 1)

Синтез керамических образцов		Выращивание кристаллов		
Состав фазы, Ва : Вi	T, °C	Состав		T, °C
		фаза, Ва : Вi	шихта BiO <sub>1.5</sub> , моль %	
15 : 4	1210	15 : 4	25–30	1250
19 : 6	1050–1150	19 : 6	27–30	1220
25 : 8	700–950	17 : 6	28–32	1190
3 : 1	900	18 : 7	30–32	1170
17 : 6	1200	Н-9 : 4	32–36	1150
11 : 4	700–800	17 : 8	32–40	1130
21 : 8	700	Н-2 : 1	35–42	1110
5 : 2	650	17 : 9	35–50	1095
L-9 : 4	650	9 : 5	37–52	1075
L-2 : 1	650	3 : 2	42–53	1060
		4 : 3	45–54	1045
		5 : 4	48–56	1025

ждении фазы, окисляясь, формируют двухфазные области. Эти области образованы, с одной стороны, обогащенными барием составами с отношением Ва : Вi 19 : 6, 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2 и обедненными им оксидами 17 : 8, 2 : 1 (для Н-9 : 4), 17 : 9, 9 : 5, 3 : 2, 4 : 3, 5 : 4, кислорододефицитными фазами Ва<sub>2n</sub>Вi<sub>n+1</sub><sup>3+</sup>Вi<sub>n-1</sub><sup>5+</sup> [2] и ВаВiО<sub>3</sub>, с другой стороны. Охлаждение ниже температуры 730 и 695°С, соответственно, приводит к образованию (по данным рентгенографии) однофазных образцов низкотемпературных фаз L-9 : 4 и L-2 : 1, максимально насыщенных кислородом до значений  $\bar{V}i = 4.88–4.93$  и  $4.78$ . Аналогично формируются оксиды при Ва : Вi 19 : 6, 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4, 21 : 8 и 5 : 2. Интенсивное поглощение кислорода происходит в интервале 900–1200°С в случае состава 9 : 4, 900–1000°С, если состав оксида 2 : 1, 800–1000°С в случае 3 : 2 и практически заканчивается при 600°С (рис. 1).

Оксид состава Ва : Вi 3 : 2, существующий в узком интервале температур (1055–1070°С) [1], не образует низкотемпературной, обогащенной кислородом фазы. Поглощение кислорода этим оксидом действует губительно: охлажденный до 20°С образец катионного состава 3 : 2 состоит из фазы L-2 : 1 и ВаВiО<sub>3</sub> и характеризуется средней степенью окисления  $\bar{V}i = 4.33$ . Процесс окисления можно описать уравнением:



Расчетное значение  $\bar{V}i$  для брутто-состава Ва<sub>3</sub>Вi<sub>2</sub>О<sub>7.39</sub> составляет 4.39, что достаточно близко к полученному экспериментально.

При низком парциальном давлении кислорода (в атмосфере аргона при P(O<sub>2</sub>) = 1 кПа) четыре фазы ряда Ва<sub>m+n</sub>Вi<sub>m</sub>О<sub>y</sub> состава Н-9 : 4, Н-2 : 1, 3 : 2 и 4 : 3 не претерпевают фазовых превращений в процессе медленного охлаждения до 20°С [1]. Окисление Вi(III) не происходит, и в образцах сохраняется неизменным содержание кислорода.

Если сравнить процессы окисления оксидов Ва<sub>m</sub>Вi<sub>m+n</sub>О<sub>y</sub> [10] и Ва<sub>m+n</sub>Вi<sub>m</sub>О<sub>y</sub>, то общим является формирование кислорододефицитных фаз и их последовательное окисление ВаВiО<sub>2.55</sub> → ВаВiО<sub>2.83</sub> → ВаВiО<sub>2.88</sub> → ВаВiО<sub>3</sub> в случае оксидов, существующих в области кристаллизации, как обогащенных барием, так и обогащенных висмутом.

Отличие заключается в том, что оксиды Ва<sub>m</sub>Вi<sub>m+n</sub><sup>+3</sup>О<sub>y</sub> не способны к окислению без их разложения [10]. Члены ряда Ва<sub>m+n</sub>Вi<sub>m</sub>О<sub>y</sub> состава L-19 : 6, 25 : 8, 3 : 1, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, L-9 : 4 и L-2 : 1 имеют на воздухе значительные по протяженности области термической устойчивости (табл. 1), в пределах которых они не разлагаются. При медленном охлаждении до комнатной температуры эти фазы, за исключением 19 : 6 и 3 : 1, донасыщаются кислородом до максимальных, характерных для них,

значений средней степени окисления висмута  $\overline{\text{Bi}}$ , сохраняя при этом свою структуру. Конечными продуктами окисления на воздухе ряда оксидов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  состава 17 : 9, 9 : 5, 3 : 2 (реакция 1), 4 : 3, 5 : 4 являются фазы L-2 : 1 и 1 : 1.

В субсолидусной области промежуточных составов между фазами 3 : 1 и 1 : 1, 25 : 8 и 1 : 1 при  $P(\text{O}_2) = 101$  кПа формируются образцы, сингония усредненной ячейки которых согласно рентгенофазовому анализу кубическая [1]. Аналогичная картина наблюдается при отжиге в кислороде образцов, содержащих оксиды  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}^{+3}\text{O}_y$  [11]. На картинах электронной дифракции таких образцов не обнаружены сверхструктурные отражения, характерные для граничных фаз, что обусловлено малыми размерами ( $\approx 10$  нм) их доменов. Их разориентация препятствует созданию дифракционных условий для возникновения сверхструктурных отражений, характерных для упорядоченных сверхъячеек граничных фаз. Формально картины рентгеновской и электронной дифракции таких образцов можно интерпретировать в рамках твердого раствора. Мелкодоменность образцов приводит к взаимному погасанию сверхструктурных рефлексов — картины рентгеновской и электронной дифракции выглядят как псевдокубические.

Примечательно, что обязательным условием образования мелкодоменных смесей оксидов как богатых барием ( $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ ), так и обедненных им ( $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ ), является присутствие кислорода в процессе синтеза и участие фазы (или фаз) с высокой концентрацией Bi (V) ( $\overline{\text{Bi}} \geq 4.0$ ). В кислороде процесс образования таких смесей ускоряется. На воздухе, как правило, требуется достаточно медленное охлаждение, порядка нескольких град./ч. В одной из ранних работ [9] такие мелкодоменные смеси были получены отжигом истинных фаз  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$  в кислороде при  $550^\circ\text{C}$ .

Образцы из богатой барием области системы Ba—Bi—O состава Ba : Bi (3—1.5) : 1, синтезированные в атмосфере кислорода и характеризующиеся значениями  $\overline{\text{Bi}} = 4.98$ —4.38 [4], представляют собой смеси  $\text{BaBiO}_3$  и фазы 3 : 1. В процессе охлаждения в кислороде ниже  $400^\circ\text{C}$  фаза 3 : 1 изменяется на 25 : 8 ( $\overline{\text{Bi}} = 4.98$ ) [1]. Значения средней степени окисления в двухфазных образцах являются средневзвешенными для присутствующих в них фаз.

При  $P(\text{O}_2) = 101$  кПа фазы истинного катионного состава Ba : Bi 3 : 1 и 3 : 2 существуют в области высоких температур, соответственно, при  $\approx 900$ — $1200$  и  $\approx 1095$ — $1130^\circ\text{C}$  [1]. По всей вероятности, наложение основных рефлексов фаз  $\text{BaBiO}_3$  и 25 : 8 препятствовало их правильной идентификации в [4]. Образцы именно такого фазового состава были получены в [6, 7] в процессе дополнительного кислородного отжига и медленного

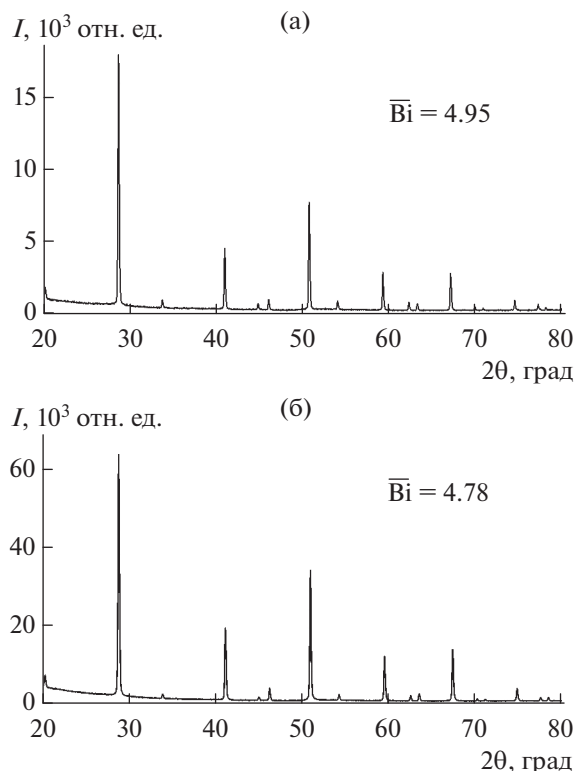


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксидов бария—висмута ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  состава Ba : Bi 5 : 2 (а) и L-2 : 1 (б), демонстрирующие их изоструктурность.

охлаждения до комнатной температуры. Приведенные в [6, 7] значения средней степени окисления висмута характеризуют не индивидуальные фазы Ba : Bi 2 : 1, 3 : 2, 4 : 3 и 5 : 4, а смеси фаз, катионный состав которых определяется температурой отжига. Синтезированные на воздухе при  $900$  и  $950^\circ\text{C}$  образцы состоят из оксида 3 : 1 и кислорододефицитных фаз  $\text{BaBiO}_{2.88}$  или  $\text{BaBiO}_{2.83}$  соответственно.

Для оксидов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  характерна изоструктурность, заключающаяся в идентичности картин рентгеновской дифракции и близости параметров элементарных ячеек, что приводит к наложению рефлексов и невозможности идентификации присутствующих в образце фаз. Однако на картинах электронной дифракции [1] обнаружены характерные для членов ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  сверхструктурные отражения, что и позволило провести идентификацию фаз  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ . На рис. 2 показаны дифрактограммы двух оксидов — членов гомологического ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  состава Ba : Bi 5 : 2 ( $n = 3$  и  $m = 2$ ) и 2 : 1 ( $n = 1$  и  $m = 1$ ). Несмотря на существенное отличие катионного состава и содержания кислорода (значения  $\overline{\text{Bi}}$ , соответственно, 4.95 и 4.78), картины рентгеновской дифракции идентичны, и параметры эле-

ментарных ячеек (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) имеют близкие значения (соответственно,  $a = 8.807(5)$  и  $8.776(5)$  Å).

Оксиды 25:8–5:2 могут быть получены практически при полном окислении  $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{Bi(V)}$ . Фазы 25:8 и 3:1, для которых  $\bar{\text{Bi}} \approx 5.00$ , стехиометрические по кислороду. Таким образом, в субсолидусной области в присутствии кислорода формируются оксиды с максимальным содержанием  $\text{Bi(V)}$ , количество которого растет, так же, как и в случае обедненных кислородом фаз  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  из области ликвидус–солидус, пропорционально содержанию бария в оксиде.

По данным химических тестов [12] все оксиды  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  не содержат пероксидный дикислород. Единственным окислителем в оксидах является  $\text{Bi(V)}$ . Исключение составляют оксиды состава  $\text{Ba} : \text{Bi} : 3$  и  $5 : 4$ , не обладающие окислительными свойствами: они стехиометрические по содержанию кислорода и содержат только  $\text{Bi(III)}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление гомологии, изначально обнаруженное во всех классах органических веществ, присуще и неорганическим веществам, в частности оксидам. Первые гомологические ряды (серии) перовскитоподобных оксидов известны с 1958 г. [14] и вошли в историю как фазы Раддлсдена–Поппера, описываемые общей формулой  $A_{n+1}(B'V)_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ , редкоземельные элементы,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $B - d$ -элемент. Первыми фазами Раддлсдена–Поппера были оксиды ряда  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ :  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $n = 1$ ),  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ),  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $n = 3$ ) [13]. В структурах этих фаз чередуются диэлектрические слои со структурой  $\text{NaCl}$  и проводящие перовскитовые слои, что обеспечивает двумерный характер электрофизических свойств таких оксидов.

Дальнейшее развитие явления гомологии в неорганической химии связано с синтезом высокотемпературных сверхпроводящих оксидов, в частности оксидов рядов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$  [14–17]. Максимальные критические температуры сверхпроводящих переходов  $T_c$ , соответственно, 110, 127 и 135 К характерны для членов с  $n = 3$ .

Настоящая работа является доказательством гипотезы, предложенной в [18], о существовании единого гомологического ряда перовскитоподобных оксидов  $A_mB_{m+n}\text{O}_y$  ( $A_{m+n}B_m\text{O}_y$ ), где  $m = 1, 2, 3, \dots$ ,  $n = 0, 1, 2, 3$ ,  $A = \text{Ba}$ ,  $B = \text{Bi}$ . Эта гипотеза подтверждена синтезом ряда новых оксидов гомологических рядов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  и  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , для которых определена структура и валентное состояние висмута [1, 3, 11]. Исследование фазовых

равновесий в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  комплексным методом послужило физико-химической основой направленного синтеза оксидов бария–висмута с широким набором валентных состояний висмута.

В [1, 3, 11] продемонстрирована удивительная способность висмута как металла с переменной валентностью образовывать гомологические ряды оксидов бария–висмута, включающие большое количество изоструктурных фаз с перовскитоподобной структурой. Основная причина многообразия существующих в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  гомологических рядов оксидов заключена в способности висмута в присутствии щелочноземельного металла стабилизировать структуру перовскита при разном соотношении в ней “разновалентных” ионов висмута в широком интервале значений  $\bar{\text{Bi}}$ .

В системе  $\text{Ba-Bi-O}$  не обнаружено твердого раствора замещения  $\text{Ba}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_y$  ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_y$ ), в структуре которых позиции бария и висмута (или калия и бария) смешанные. Правило Вегарда в широких интервалах составов не выполняется.

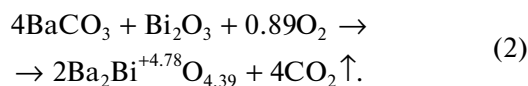
Первоначально предполагали [18], что состав оксидов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  должен удовлетворять условию  $n \leq 2m$ . Для синтезированных оксидов ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ , обогащенных барием, состава  $\text{Ba} : \text{Bi} : 15 : 4$ ,  $13 : 4$ ,  $19 : 6$ ,  $25 : 8$   $n > 2m$ , для фазы  $3 : 1$   $n = 2m$ . Остальные оксиды удовлетворяют условию  $n < 2m$ .

Состав оксидов ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  определяется числом перовскитовых блоков, находящихся между двойными слоями  $\text{BaO}$  [1]. Многообразие описанных в этом ряду фаз определяется валентными возможностями висмута: в отличие от перовскитоподобных оксидов ряда  $\text{Ba}_m\text{Bi}_{m+n}\text{O}_y$ , представляющих собой оксиды бария–висмута(III), обогащенные барием фазы характеризуются широким набором значений  $\bar{\text{Bi}} = 3.0–5.0$ . Впервые обнаружено, что в богатой барием области системы  $\text{Ba-Bi-O}$  при  $P(\text{O}_2) = 21$  кПа существуют оксиды  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ , обедненные  $\text{Bi(V)}$  до значений  $\bar{\text{Bi}} = 3.01–3.04$ .

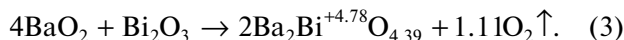
Формирование оксидов в системе  $\text{Ba-Bi-O}$  происходит, как правило, с участием окислителя через стадии образования фаз, обогащенных  $\text{Bi(V)}$ . Окислителем, способным окислить  $\text{Bi(III)} \rightarrow \text{Bi(V)}$ , является кислород – как атмосферный, так и образующийся при термическом разложении пероксида и нитрата бария. Таким образом, в основе синтеза и разложения оксидов  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  лежат окислительно-восстановительные процессы с участием кислорода и висмута в двух валентных состояниях –  $\text{Bi(III)}$  и  $\text{Bi(V)}$ .

Оксиды ряда  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ , обогащенные  $\text{Bi(V)}$ , не формируются без атмосферного кислорода

при использовании исходных реагентов, не образующих окислителей при термическом разложении. Синтез таких оксидов происходит с участием кислорода, например:



При замене  $\text{BaCO}_3$  пероксидом  $\text{BaO}_2$  кислорода достаточно для окисления  $\text{Bi(III)}$ , а избыток выделяется в виде газа:



Газ  $\text{CO}_2$ , образующийся при термолизе  $\text{BaCO}_3$ , не обладает окислительными свойствами, следовательно, при отжиге смесей  $\text{BaCO}_3$  с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на воздухе окислителем  $\text{Bi(III)}$  является только атмосферный кислород (реакция (2)).

Кислород играет определяющую роль в процессах фазообразования в системе  $\text{Ba-Bi-O}$ . Области термической устойчивости четырех фаз (Н-9 : 4, Н-2 : 1, 3 : 2 и 4 : 3) значительно расширяются в инертной атмосфере (от области кристаллизации до  $20^\circ\text{C}$ ) по сравнению с воздухом, где они составляют соответственно не более  $15-20^\circ\text{C}$  (табл. 1).

Синтезированные оксиды  $\text{Ba}_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$  с высокой концентрацией  $\text{Bi(V)}$  перспективны как катализаторы окислительного синтеза органических веществ, фотокализаторы. Не исключено наличие у оксидов люминесцентных свойств и свойств топологических изоляторов, какими обладает центральный оксид системы  $\text{Ba-Bi-O} - \text{BaBiO}_3$  [19–21].

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность Шахлевич О.Ф. за проведение рентгенофазового анализа образцов. Работа выполнена в рамках госзадания Института физики твердого тела РАН (№ 0032-2018-0005).

**Конфликт интересов:** автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 1999. Т. 44. № 12. С. 2081. (Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 1999. V. 44. № 12. P. 1974).
2. Клинкова Л.А., Николаичик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 6. С. 905. (Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 6. P. 810).
3. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. № 2. P. 439. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8390>
4. Von Sholder R., Ganter K.-W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1963. B. 19. H. 5–6. S. 375. <https://doi.org/10.1002/zaac.19633190518>
5. Licheron M., Gervais F., Coutures J., Choynet J. // Solid State Commun. 1990. V. 75. № 9. P. 759. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90241-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90241-3)
6. Itoh M., Sawada T., Liang R., Kawaji H., Nakamura T. // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 1. P. 245. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90090-K](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90090-K)
7. Reis K.P., Jacobson A.J., Kulik J. // Chem. Mater. 1993. V. 5. № 8. P. 1070. <https://doi.org/10.1021/cm00032a007>
8. Reis K.P., Jacobson A.J., Nicol J.M. // J. Solid State Chem. 1993. V. 107. Iss. 2. P. 428. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1367>
9. Subramanian M.A. // J. Solid State Chem. 1994. V. 111. № 1. P. 134. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1208>
10. Барковский Н.В. // Журн. общей химии. 2021. Т. 91. № 1. С. 157. (Barkovskii N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 1. P. 125. <https://doi.org/10.1134/S1070363221010138> <https://doi.org/10.31857/S0044460X21010170>
11. Клинкова Л.А., Барковский Н.В., Филатова М.В., Шевченко С.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. № 9. С. 1691.
12. Барковский Н.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28>
13. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Cryst. 1958. V. 11. Part 1. P. 54. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000128>
14. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T., Nakabayashi Y., Igarashi H. // Physica C. 1988. V. 156. Iss. 1. P. 97. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(88\)90111-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(88)90111-6)
15. Pickett W.E. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. P. 433. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.433>
16. Yamauchi H., Karppinen M., Tanaka S. // Physica C. 1996. V. 263. Iss. 1–4. P. 146. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(96\)00075-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(96)00075-5)
17. Zaleski T.A., Kope T.K. // Acta Phys. Polon. A. 2004. V. 106. P. 561. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.106.561>
18. Клинкова Л.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6. № 4. С. 855.
19. Yan B., Jansen M., Felser C. // Nature Phys. 2013. V. 9. P. 709. <https://doi.org/10.1038/NPHYS2762>
20. Tang J., Zou Z., Ye J. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 34. P. 12779. <https://doi.org/10.1021/jp0733441>
21. Men B., Zhang J., Diao C., Li X., Liu X., Zheng H. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 15. P. 12729. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9390-8>

## The Role of Oxygen in Phase Formation Involving Oxides of the $Ba_{m+n}Bi_mO_y$ ( $m = 1-10$ ; $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ) Homologous Series

N. V. Barkovskii<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*\*e-mail: barkov@issp.ac.ru*

The role of oxygen in the synthesis and phase formation of perovskite-like oxides of the homologous series  $Ba_{m+n}Bi_mO_y$  ( $m = 1-10$ ;  $n = 0-5, 7-9, 11, 13, 17$ ) is discussed. X-ray diffraction and chemical analysis show that  $Ba_{m+n}Bi_mO_y$  oxides are formed in air in the presence of an oxidizing agent (oxygen) through the initial stage of formation of Bi (V) enriched phases. At this synthesis stage, the Ba : Bi 17 : 9–5 : 4 samples are two-phase and consist of  $Ba_2Bi^{+4.78}O_{4.39}$  and  $BaBiO_3$  oxides. With an increase in the temperature, the samples first undergo solid-phase transformations into Ba : Bi 9 : 4, 5 : 2, 21 : 8 oxides, and in the liquidus–solidus region, liquid-phase transformations occur with the reduction of Bi(V)  $\rightarrow$  Bi(III) and the oxygen loss in the presence of oxygen-deficient phases. When cooling the oxygen-deficient Ba–Bi–O melt ( $\overline{Bi} = 3.00-3.06$ ), oxygen is absorbed, as evidenced by an increase in the average degree of bismuth oxidation with a decrease in the annealing temperature due to the oxidation of Bi(III)  $\rightarrow$  Bi(V). Cooling samples of Ba : Bi 25 : 8, 11 : 4, 21 : 8, 5 : 2, 9 : 4, and 2 : 1 to 20°C results in their complete saturation with oxygen; phases 25 : 8, 11 : 4, and 5 : 2 can be obtained almost completely oxidized ( $\overline{Bi} = 4.97-5.00$ ).

**Keywords:** homologous series, Ba–Bi–O system, valence state, average oxidation number, redox processes.

УДК 533.537

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОФАЗ И НАНОПЛЕНОК SiO<sub>2</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ Si ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ O<sub>2</sub><sup>+</sup>

© 2022 г. Г. Х. Аллаярова<sup>а</sup>, \*<sup>а</sup>Каршинский государственный университет, Карши, 180117 Узбекистан

\*e-mail: allayarova5030@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Имплантацией ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> с энергией  $E_0 = 1$  кэВ в Si с последующим отжигом при 850–900 К получены нанокластерные фазы и пленки SiO<sub>2</sub>. С использованием методов оже-электронной спектроскопии, спектроскопии упруго отраженных медленных электронов, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии изучены состав, глубины формирования и электронная структура нанокластерных фаз и слоев SiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что нанокластерные фазы и слои SiO<sub>2</sub> при дозах  $D \leq 5 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> формируются в приповерхностном слое на глубине 25–30 Å. С ростом дозы ионов оксидный слой SiO<sub>2</sub> смещается к поверхности, и при  $D \approx 6 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> формируется сплошная пленка SiO<sub>2</sub> толщиной ~25–30 Å. Ширина запрещенной зоны этой пленки 7.9 эВ.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, нанопленки, нанофазы, доза ионов, работа выхода, ширина запрещенной зоны, фотоэлектроны, субоксиды кремния.

DOI: 10.31857/S1028096022110036

### ВВЕДЕНИЕ

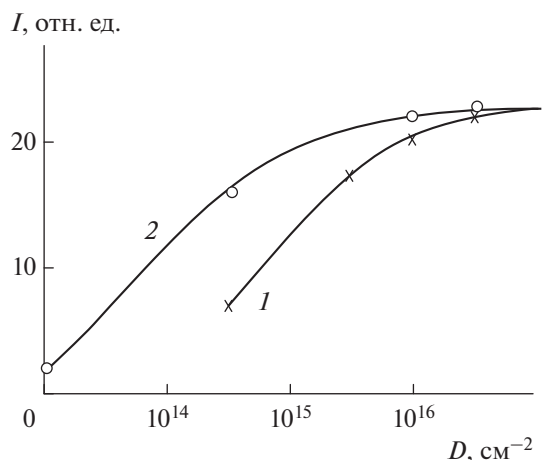
Наноразмерные структуры и слои на основе Si, Ge и их оксидов перспективны для создания приборов нано- и оптоэлектроники. В частности, гетероструктуры SiO<sub>2</sub>/Si с различными нановключениями служат основой при разработке новых видов высокочастотных транзисторов, интегральных схем, оптических преобразователей и солнечных элементов [1–4]. В связи с этим особое внимание уделяется усовершенствованию технологии получения и исследованию закономерностей формирования наноразмерных структур с новыми физическими свойствами. Нанокластеры Si в матрице оксидов кремния в основном получают методами термического испарения, лазерной абляции, химического осаждения из газовой фазы [5, 6]. Для пассивации оборванных поверхностных связей в случае аморфных нанокластерных фаз требуется последующий отжиг при  $T = 623$  К в кислородсодержащей атмосфере. Для создания наноразмерных структур на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок часто используют метод ионной бомбардировки [7–10]. В [10] методом имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в Si получены наноразмерные пленки SiO<sub>2</sub> толщиной 30–90 Å и изучены их состав, морфология поверхности, эмиссионные и оптические свойства. Однако практически не были исследованы закономерности

и механизмы формирования нанопленок SiO<sub>2</sub>, также не изучено изменение плотности состояния валентных электронов при имплантации ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup> в Si и последующем отжиге. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей формирования наноразмерных фаз и пленок SiO<sub>2</sub> при имплантации O<sub>2</sub><sup>+</sup> в Si и изучению их состава и электронной структуры.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишенями были монокристаллические образцы Si(111). Образцы после шлифовки полировали при помощи алмазных паст до получения зеркальной гладкой поверхности, а затем подвергали электрополировке в серно-метиловым спиртовом растворе. После промывки образцы были установлены в сверхвысоковакуумный прибор, который состоит из двух отсеков. В первом отсеке проводили отжиг и ионную бомбардировку. Во втором отсеке исследовали состав, электронные и оптические свойства с использованием комплекса методов оже-электронной спектроскопии, спектроскопии упруго отраженных медленных электронов и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.



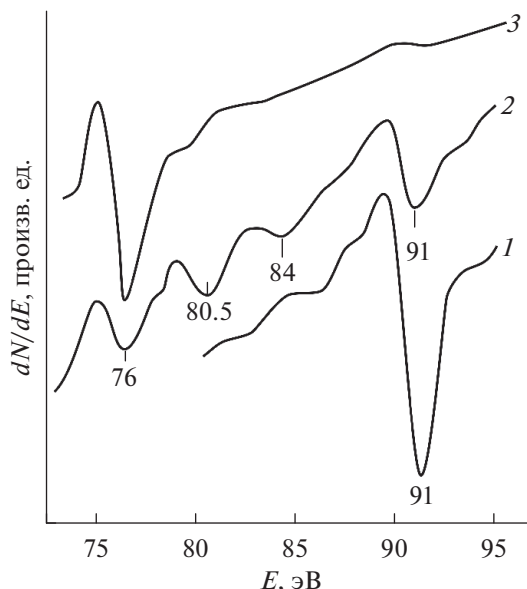


**Рис. 1.** Зависимость интенсивности оже-пика кислорода от дозы облучения Si, имплантированного ионами  $O_2^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ: 1 – на поверхности; 2 – на глубине  $\sim 25$  Å.

Перед имплантацией ионов  $O_2^+$  образцы Si обезгаживали в условиях сверхвысокого вакуума ( $P = 10^{-6}$  Па) сначала в процессе длительного отжига при 1200 К в течение 4–5 ч и кратковременного отжига при 1500 К в сочетании с мягким травлением поверхности ионами  $Ag^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ под углом  $10^\circ$ – $15^\circ$  относительно поверхности. Для изучения закономерностей формирования наноразмерных фаз и пленок  $SiO_2$  были подготовлены одинаковые образцы Si, имплантированные ионами  $O_2^+$  с  $E_0 \approx 1$  кэВ при дозах  $D = 0, 5 \times 10^{13}, 5 \times 10^{14}, 6 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$ . После каждого цикла ионной имплантации проводили отжиг образца при температуре образования соединения типа  $SiO_2$ , равной  $\sim 850$ – $900$  К, в течение 40 мин [11]. Сначала снимали оже-спектры поверхности Si, а затем приповерхностной области на глубине 25–30 Å. Травление поверхности осуществляли путем бомбардировки ионами  $Ag^+$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость интенсивности  $I$  оже-пика O ( $E \approx 506$  эВ) от дозы облучения для Si, имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 \approx 1$  кэВ. Кривая 1 относится к изменению  $I$  на поверхности, а кривая 2 – на глубине  $\sim 25$  Å, которая соответствует максимуму распределения атомов кислорода вблизи поверхности. Из рис. 1 видно, что концентрация кислорода в приповерхностном слое значительно больше, чем на поверхности. При дозе ионного облучения  $D \geq 5 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$  обе зависимости выходят на плато, т.е. концентрация кислорода на поверхности и в приповерхностном слое до глубины 25–30 Å распределяется практи-



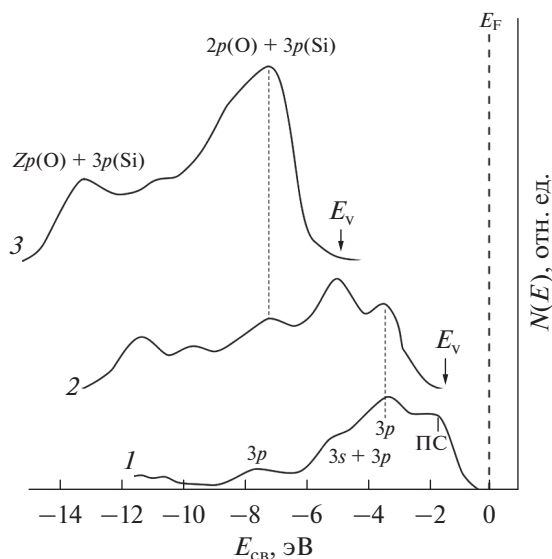
**Рис. 2.** Оже-спектры образца Si(111) в области энергии  $E \approx 70$ – $100$  эВ: 1 – исходного; 2 – имплантированного ионами  $O_2^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$ ; 3 – после отжига при 900 К.

чески одинаково. После отжига при  $T \approx 850$ – $900$  К формируется пленка  $SiO_2$  толщиной  $\sim 25$ – $30$  Å. Исходя из этого можно сделать вывод, что нанокластерные фазы и слой оксида кремния сначала формируются в приповерхностном слое на глубине, где наблюдается максимум распределения кислорода. С ростом дозы ионов оксидная пленка растет в направлении к поверхности [12–15].

На рис. 2 приведены начальная часть спектра оже-электронов Si, имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16}$   $cm^{-2}$ , измеренного до и после отжига при 900 К в течение 40 мин. Видно, что после имплантации ионов кислорода с  $E_0 = 1$  кэВ интенсивность оже-пика Si  $L_{23}VV$  ( $E_{оже} = 92$  кэВ) резко уменьшается, и вблизи него появляются пики при значениях энергии 84 и 80.5 эВ, характерные для субоксидов Si ( $SiO, SiO_{0.5}$ ), и пик при  $E = 76$  эВ – для  $SiO_2$ . Анализ полного спектра оже-электронов показал, что на поверхности Si содержится  $\sim 30$ – $35$  ат. %  $SiO_2$ ,  $\sim 40$ – $45$  ат. % субоксидов Si, а также несвязанные атомы Si ( $\sim 10$ – $15$  ат. %) и O ( $5$ – $10$  ат. %) [16].

Концентрацию атомов на поверхности и в приповерхностном слое определяли по изменению интенсивностей основных высокоэнергетических пиков O (506 эВ) и Si (1614 эВ) по известной формуле:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_x/S_x}$$



**Рис. 3.** Спектры фотоэлектронов: 1 – чистого Si(111); 2 – имплантированного ионами  $O_2^+$  с энергией  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $SiO_2$ , полученного отжигом при 900 К ионно-имплантированного Si. ПС – поверхностное состояние,  $E_F$  – уровень Ферми,  $E_v$  – потолок валентной зоны.

где  $I$  – интенсивность пика соответствующего элемента,  $S$  – коэффициент оже-чувствительности данного элемента.

Концентрацию  $SiO_2$ , субоксидов Si и избыточных атомов Si оценивали по изменению площади под пиком  $L_{23}VV$  Si при 91 эВ до и после ионной имплантации. После ионной имплантации площадь под пиком чистого Si уменьшается примерно в семь раз (рис. 2, кривая 2), т.е. можно полагать, что концентрация чистого Si составляет ~10–15 ат. %, а Si в концентрации ~75–80 ат. % образует химическую связь с кислородом. По отношению площадей под пиками Si + O оценивали концентрации  $SiO_2$ , SiO и  $SiO_{0.5}$ . После отжига

**Таблица 1.** Зонно-энергетические параметры исходного образца Si(111) и имплантированного ионами  $O_2^+$  с энергией 1 кэВ

Параметры	Образец		
	Исходный	300 К	900 К
$e\Phi$ , эВ	4.5	4.7	4.1
$e\Phi$ , эВ	5.1	5.9	8.9
$E_g$ , эВ	1.1	2.3	7.9
$\chi$ , эВ	4	3.6	1.0

Примечание.  $e\Phi$  – термоэлектронная работа выхода,  $e\Phi$  – фотоэлектронная работа выхода,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\chi$  – сродство к электрону (в рассматриваемом случае равно ширине зоны проводимости).

при 900 К оже-пики Si, O и субоксидов Si полностью исчезают, и интенсивность оже-пика  $SiO_2$  при  $E = 76$  эВ максимально увеличивается (кривая 3).

На рис. 3 приведены спектры фотоэлектронов, полученные при  $h\nu = 21.2$  эВ до и после отжига при 900 К, монокристаллического Si(111), имплантированного ионами  $O_2^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . В спектре Si(111) наблюдаются пики, обусловленные возбуждением электронов из поверхностных состояний и состояний  $3p$ ,  $3s + 3p$ ,  $3s$  валентных электронов. После ионной имплантации форма и структура кривой энергетического распределения монокристаллического Si(111) резко изменяется, т.е. плотность электронных состояний валентной зоны и параметры энергетических зон чистого и ионно-имплантированного Si существенно отличаются друг от друга. Как уже было показано выше, эти изменения связаны с разупорядочением приповерхностных слоев, образованием различных оксидов кремния и наличием несвязанных атомов Si и O [10, 16–18]. Поэтому спектр фотоэлектронов ионно-имплантированного Si имеет очень сложную структуру, и в нем наблюдаются особенности, связанные с наличием различных соединений и несвязанных атомов (рис. 3, кривая 2). Положения некоторых пиков приблизительно совпадают с пиками Si (3.6 эВ) и  $SiO_2$  (7.2 эВ). После отжига формируется однородная пленка  $SiO_2$  толщиной  $d \approx 25\text{--}30 \text{ \AA}$ . В спектре пленки  $SiO_2$  четко выделяются два максимума. Максимум при  $E_{св} = 7.2$  эВ, по-видимому, обусловлен гибридизацией  $Si3p$ - и  $O2p$ -состояний, а максимум при  $E_{св} \approx 13.2$  эВ связан с гибридизацией  $Si3s$ - и  $O2p$ -состояний. На основе анализа спектров фотоэлектронов и упруго отраженных электронов были определены энергетические параметры электронных зон ионно-имплантированного Si до и после отжига при 900 К (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что энергетические параметры зон Si(111) после ионной имплантации резко изменяются. В частности, в два раза увеличивается значение  $E_g$ , что может быть обусловлено наличием нестехиометрического оксида  $SiO_x$  в ионно-легированном слое. Постимплантационный отжиг при 900 К приводит к образованию однородного слоя оксида  $SiO_2$ , следовательно,  $E_g$  увеличивается до 7.9 эВ [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что после имплантации ионов  $O_2^+$  с  $E_0 = 1$  кэВ при  $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в ионно-легированном слое образуются оксиды  $SiO_{0.5}$ , SiO и  $SiO_2$ . После отжига при 900 К формируется однородная сплошная пленка  $SiO_2$  толщиной 25–30 Å. Показано, что при ионной имплантации дозой  $D \leq 5 \times$

$\times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  после отжига на глубине 25–30 Å формируются нанокластерные фазы  $\text{SiO}_2$ . Начиная с дозы  $D \approx 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  кластерные фазы, границы которых перекрывают друг друга, образуют слои  $\text{SiO}_2$ . С дальнейшим ростом дозы ионов оксидная пленка растет в направлении к поверхности, и при  $D \geq 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  толщина выходит на плато. Впервые изучена плотность состояния электронов валентной зоны и определены зонно-энергетические параметры Si, имплантированного дозой ионов  $\text{O}_2^+$   $\sim 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  до и после отжига при 900 К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов Е.С., Михайлов А.Н., Белов А.И., Карзанова М.В., Демидова Н.Е., Чигиринский Ю.И., Шушунов А.Н., Тетельбаум Д.И., Горшков О.Н., Европайцев Е.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2294. <http://journals.ioffe.ru/articles/1645>
2. Громов Д.Г., Пятилова О.В., Буляровский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 3. С. 562. <http://journals.ioffe.ru/articles/973>
3. Hoppe K., Fahrner W.R., Fink D., Dhamodoran S., Petrov A., Chandra A., Saad A., Faupel F., Chakravadhanula V.S.K., Zaporotchenko V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. № 8. P. 1642. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2007.12.069>
4. Donaev S.B., Tashatov A.K., Umirzakov B.E. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015. V. 9. № 2. P. 406. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451015020263>
5. Rochet F., Dufour G., Roulet H., Pelloie B., Perriere J., Fogarassy E., Slaoui A., Froment M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 11. P. 6468. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6468>
6. Умирзаков Б.Е., Таимухамедова Д.А., Эргашов Ё.С., Аллаярова Г.Х. // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1115. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2019.07.47809.419>
7. Umirzakov B.E., Donaev S.B. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017, V. 11(4). P. 746. <https://doi.org/10.1134/S1027451017040139>
8. Takeoka S., Fujii M., Hayashi S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 24. P. 16820. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16820>
9. Krishnan R., Xie Q., Kulik J., Wang X.D., Lu S., Molinari M., Gao Y., Krauss T.D., Fauchet P.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 1. P. 654. <https://www.doi.org/10.1063/1.1751632>
10. Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Djurabekova F.G., Danaev S.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014. V. 326. P. 322. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.094>
11. Ундалов Ю.К., Теруков Е.И. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 7. С. 887. <http://journals.ioffe.ru/articles/41958>
12. Tashmukhamedova D.A., Yusupjanova M.B., Umirzakov B.E. // Tech. Phys. 2016. V. 61. № 4. P. 627.
13. Зинченко В.Ф., Лаврентьев К.В., Емельянов В.В., Емельянов В.В., Ватуев А.С. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 30.
14. Ундалов Ю.К., Теруков Е.И. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 7. С. 887. <http://journals.ioffe.ru/articles/41958>
15. Таимухаммедова Д.А., Юсупжанова М.Б., Аллаярова Г.Х., Умирзаков Б.Е. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. Вып. 19. С. 32. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2020.05.49186.338-19>
16. Паринаева Е.В. Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных наноконструктивных пленок а-SiO<sub>x</sub>-а-Si:H: Афтореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Воронеж: ВГУ, 2016. 16 с.
17. Умирзаков Б.Е., Таимухамедова Д.А., Аллаярова Г.Х., Садикжанов Ж.Ш. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 7. С. 49. <https://www.doi.org/10.21883/PJTF.2019.07.47539.17650>
18. Эргашов Ё.С., Таимухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 31. <https://www.doi.org/10.7868/80207352815040083>
19. Эргашов Ё.С., Таимухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104.

## Regularities of the Formation of $\text{SiO}_2$ Nanophases and Nanofilms on a Si Surface during $\text{O}_2^+$ Ion Implantation

G. Kh. Allayarova<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Karshi State University, Karshi, 180117 Uzbekistan

\*e-mail: allayarova5030@mail.ru

Implantation of  $\text{O}_2^+$  ions in Si with energy of  $E_0 = 1 \text{ keV}$  followed by annealing at 850–900 K yielded nanocluster phases and  $\text{SiO}_2$  films. Using Auger electron spectroscopy, spectroscopy of elastically reflected slow electrons, and ultraviolet photoelectron spectroscopy, the composition, formation depths, and electronic structure of nanocluster phases and  $\text{SiO}_2$  layers were studied. It was found that nanocluster phases and layers of  $\text{SiO}_2$  at doses  $D \leq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  were formed in the near-surface layer at a depth of 25–30 Å. With an increase in the ion dose, the  $\text{SiO}_2$  oxide layer shifted towards the surface, and at  $D \approx 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , a continuous  $\text{SiO}_2$  film with a thickness of  $\sim 25\text{--}30 \text{ Å}$  was formed. The band gap of this film was 7.9 eV.

**Keywords:** ion implantation, nanofilms, nanophases, ion dose, work function, band gap, photoelectrons, silicon suboxides.

УДК 537.534

## ТРЕХМЕРНОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ИОНОМ $H^-$ И ПОВЕРХНОСТЬЮ $Al(001)$ , ПОКРЫТОЙ АДсорБАТОМ $Li^+/Na^+$

© 2022 г. Ю. А. Мелкозерова<sup>а</sup>, И. К. Гайнуллин<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, 119992 Россия

\*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 18.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

Изучены особенности резонансного электронного обмена между ионом  $H^-$  и поверхностью  $Al(001)$ , на которой находился атом адсорбата  $Li^+/Na^+$ . Для моделирования использована трехмерная реализация метода распространения волновых пакетов. Поверхность  $Al(001)$  описывали псевдопотенциалом, полученным с помощью теории функционала плотности. Была рассмотрена модельная статическая задача. В результате анализа функции заселенности иона  $H^-$ , динамики электронной плотности и скорости туннелирования установлено, что существуют периоды времени, когда электрон туннелирует обратно от адсорбата к иону.

**Ключевые слова:** взаимодействие ионов с поверхностью, электронный обмен, компьютерное моделирование, трехмерные расчеты, атомная структура.

DOI: 10.31857/S1028096022110140

### ВВЕДЕНИЕ

Ионные пучки широко используются для диагностики твердых тел, разработки функциональных покрытий, контролируемой модификации поверхности, лечения рака и других задач, связанных с анализом и изменением свойств физических объектов на атомном уровне [1–15]. Активно исследуется резонансный электронный обмен при рассеянии ионных пучков и при распылении поверхности, т.е. в случаях одноэлектронного туннелирования через потенциальный барьер между атомом и поверхностью при сохранении энергии электрона. Резонансный электронный обмен имеет фундаментальное и практическое значение для анализа поверхности, реактивной способности поверхности и катализа, а также для создания источников пучков отрицательных ионов и других областей физики и химии [16–22].

Метод рассеяния медленных ионов обладает наилучшей поверхностной чувствительностью [23–27]. При анализе состава поверхности могут возникнуть значительные ошибки, если не рассматривать или неправильно учитывать нейтрализацию ионов [28]. В методе рассеяния медленных ионов часто используют ионы именно щелочных металлов, поскольку их нейтрализация вблизи металлических поверхностей происходит

резонансно [29]. Так же резонансно происходит отрицательная ионизация большинства атомов, включая водород и дейтерий. По этой причине резонансный электронный обмен важен при анализе поверхности с помощью метода рассеяния медленных ионов [30–34]. На данный момент имеются теоретические модели описания резонансного электронного обмена для металлических поверхностей, которые согласуются с экспериментальными данными [35–57].

В зависимости от типа металлической поверхности обмен может протекать в двух различных режимах. В случае поверхностей, описываемых моделью свободных электронов (например,  $Al$  или  $Ag(110)$ ), электрон распространяется по нормали к поверхности вглубь металла, и осуществляется резонансный электронный обмен с трехмерными объемными состояниями металла. В случае поверхностей с ограниченным движением электрона (например,  $Ag(111)$  или  $Cu(100)$ ) электрон распространяется вдоль поверхности, так как распространение по нормали блокируется, и резонансный электронный обмен осуществляется через двумерные поверхностные зарядовые состояния изображения (image states) [54].

С точки зрения практического применения представляет интерес резонансный электронный обмен с неоднородными поверхностями. К примеру, метод рассеяния медленных ионов из-за

своей предельной поверхностной чувствительности незаменим для определения концентрации адсорбата на поверхности. Однако у данного метода есть недостаток – точный количественный анализ затруднен. Изучение резонансного электронного обмена важно для получения более точных количественных оценок, полученных методом рассеяния медленных ионов, при анализе поверхностей, покрытых адсорбатом [58–60].

Различают локальное и нелокальное влияние адсорбатов на резонансный электронный обмен при столкновениях атомов с поверхностью. При нелокальном эффекте изменяется работа выхода металла вследствие покрытия поверхности адсорбатами, поэтому вероятность переноса электрона также меняется. Нелокальный эффект достаточно хорошо изучен теоретически [21, 61]. При локальном эффекте изменяется локальный электростатический потенциал вследствие присутствия атома адсорбата. Из-за необходимости применения трехмерных численных методов локальный эффект изучен гораздо меньше.

Для расчета вероятности туннелирования электрона часто используется так называемое адиабатическое приближение, в котором предполагается, что скорость туннелирования электрона не зависит от энергии и текущей заселенности уровня атома [54]. Конечное зарядовое состояние снаряда может быть получено интегрированием полуклассического кинетического уравнения. Несмотря на его простоту, многие экспериментальные данные и важные закономерности электронного обмена, в том числе при скользящем рассеянии и нейтрализации многозарядных ионов, были объяснены с помощью адиабатического приближения и кинетического уравнения [29, 36, 37]. Общий подход к описанию резонансного электронного обмена при рассеянии ионов на поверхности металла основан на решении уравнения с гамильтонианом Андерсона–Ньюнса [16, 18]. Однако практическая применимость модели Андерсона–Ньюнса ограничена необходимостью расчета матричных элементов взаимодействия, для чего используются существенные допущения, в частности адиабатическое приближение.

В последние десятилетия был разработан метод распространения волновых пакетов, который был применен ко многим задачам резонансного электронного обмена [41, 62–69]. Поскольку этот метод не использует адиабатическое приближение, он может быть применен к исследованию неадиабатических эффектов обмена [53]. Еще одним преимуществом метода распространения волновых пакетов является то, что он позволяет визуализировать пространственное распределение электронов. Насколько известно, из-за отсутствия трехмерной реализации неадиабатических методов моделирования резонансного электронного обмена трехмерные неадиабатические эффекты обмена с адсорбатами ранее теоретически не исследовали.

В настоящей теоретической работе представлено модельное исследование резонансного электронного обмена между ионом  $H^-$  и поверхностью  $Al(001)$ . В качестве адсорбатов брали  $Na^+$  и  $Li^+$ . Для удобства была использована атомарная система единиц, где  $m_e = e = \hbar = 1$  ат. ед., 1 ат. ед. расстояния равна  $0.53 \text{ \AA}$ . Энергия дана в эВ относительно уровня вакуума ( $E_v = 0$ ).

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В [28, 56, 70–73] можно найти описание теоретической модели и численных методов, использованных в настоящем исследовании. В работе изучен распад состояния иона  $H^-$  вблизи поверхности металла. Анион водорода рассматривается как водородоподобный атом, состоящий из одного активного электрона и нейтрального атомного остова. Используем трехмерную реализацию метода распространения волновых пакетов [74, 75], с помощью которого вычислим эволюцию волнового пакета активного электрона в составном потенциале, создаваемом поверхностью и атомной частицей. Иллюстрация исследуемой задачи представлена на рис. 1. Таким образом, численно решим нестационарное уравнение Шредингера с известными начальными условиями [76–80]:

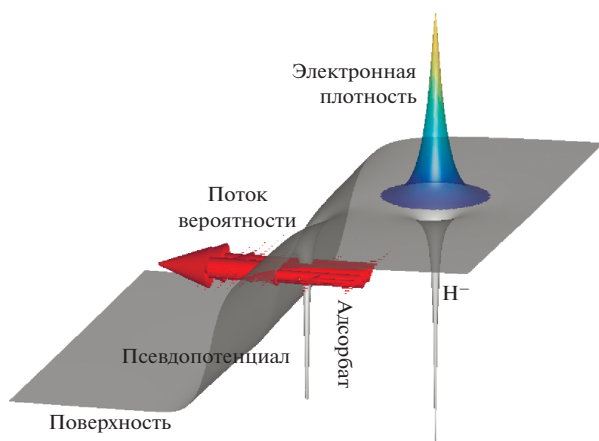
$$i \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\Delta}{2} + U(r, t) \right) \Psi(r, t), \quad (1)$$

$$\Psi(r, 0) = \Psi_0(r),$$

где  $U(r, t) = V_{e-ion}(r, t) + V_{e-surf}(r) + V_{e-ads}(r)$  – зависящий от времени потенциал, воздействующий на активный электрон,  $V_{e-ion}(r, t)$  описывает взаимодействие между электроном и снарядом,  $V_{e-surf}(r)$  – взаимодействие электрона с поверхностью металла и  $V_{e-ads}(r)$  – взаимодействие с адсорбатом. В теоретических исследованиях в качестве частицы рассматривают атом или ион с одним активным электроном (в данном случае ион водорода  $H^-$ ) [81], ее можно смоделировать с помощью аналитического псевдопотенциала [82, 83]. Псевдопотенциал металлической поверхности, содержащей адсорбаты, находится с помощью теории функционала плотности. В работе адсорбат расположен на расстоянии 2.5 ат. ед. над поверхностью  $Al(001)$ .

Численное решение уравнения Шредингера дает зависимость волновой функции туннелирующего электрона от координат и времени  $\Psi(r, t)$ . Проекция волновой функции на начальное состояние  $\Psi_0(r)$  дает амплитуду вероятности того, что волновой пакет останется в начальном состоянии, или автокорреляционную функцию:

$$A(t) = \langle \Psi_0(r) | \Psi(r, t) \rangle. \quad (2)$$



**Рис. 1.** Иллюстрация задачи резонансного электронного обмена между атомом и поверхностью металла. Потенциал создают поверхность, адсорбат и атом.

Квадрат модуля этой функции дает вероятность исходного состояния

$$P(t) = |A(t)|^2. \quad (3)$$

Ширина уровня иона  $\Gamma(Z)$ , характеризующая скорость резонансного электронного обмена, рассчитывается из следующего приближения:

$$P(t) = \exp(-\Gamma t). \quad (4)$$

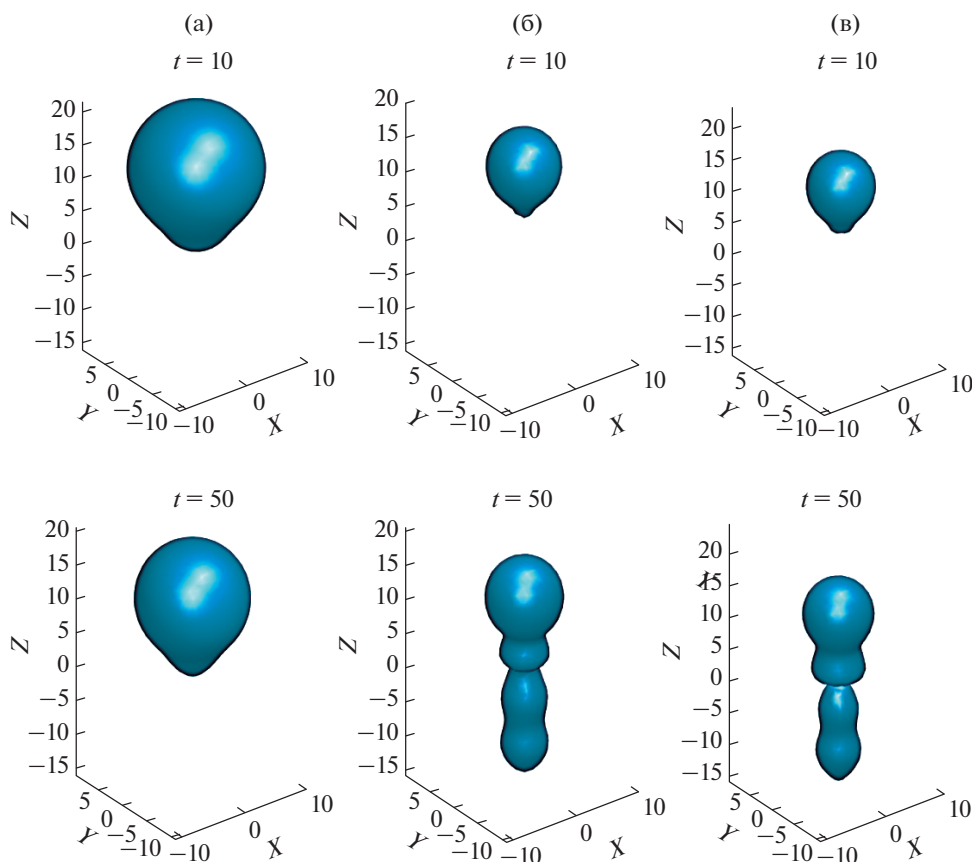
Следует отметить, что в большинстве случаев имеет место так называемое “экспоненциальное затухание” [54]. Следовательно,  $\Gamma(Z)$  легко вычислить из линейной аппроксимации  $\ln(P(t))$  [56, 72].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние расстояния между ионом и поверхностью на резонансный электронный обмен

Исследуем распад иона водорода на поверхности при различных расстояниях между ионом и поверхностью. Сравним резонансный электронный обмен в случае чистой поверхности и в случае, когда адсорбат расположен на расстоянии 2.5 ат. ед. над поверхностью.

На рис. 2 показана динамика резонансного электронного обмена для чистой и покрытой адсорбатом  $\text{Li}^+$  и адсорбатом  $\text{Na}^+$  поверхности  $\text{Al}(001)$ . В обоих случаях электрон туннелирует по норма-



**Рис. 2.** Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена в случае поверхности  $\text{Al}(001)$ : а – чистой; б – покрытой адсорбатом  $\text{Li}^+$ ; в –  $\text{Na}^+$ . Показаны изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 10 и 50 ат. ед. Ион  $\text{H}^-$  расположен над адсорбатом.



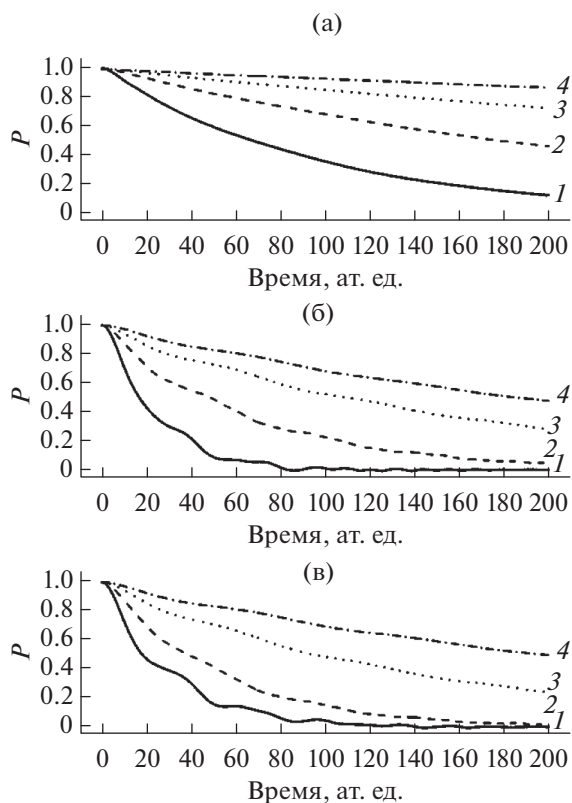


Рис. 3. Зависимость заселенности  $P$  иона  $H^-$  от времени для расстояний 8 (1), 10 (2), 12 (3), 14 ат. ед. (4) между ионом и чистой поверхностью Al(001) (а), покрытой адсорбатом  $Li^+$  (б) и  $Na^+$  (в).

ли к поверхности и продолжает движение в этом направлении. Такое поведение типично для поверхностей, описываемых моделью свободных электронов, таких как Al(001) [29, 54]. Следует отметить, что в случае поверхности, покрытой адсорбатом, электроны туннелируют к поверхности через адсорбат. Сначала электрон туннелирует к атому адсорбата. Затем он частично туннелирует как в обратном направлении к иону, так и на поверхность, и возникают осцилляции между ионом и атомом адсорбата.

На рис. 3 показана зависимость заселенности иона  $H^-$  от времени. В случае чистой поверхности заселенность  $P$  экспоненциально убывает, что согласуется с теорией [29, 54]. Однако в случае поверхности, покрытой адсорбатом,  $P$  демонстрирует колебания во времени, что в большей степени проявляется при малых расстояниях между ионом и поверхностью. Колебания заселенности означают, что в течение определенных периодов времени электрон туннелирует обратно к иону. После промежуточного заселения атома адсорбата электрон может туннелировать как в металл, так и обратно к иону. Аналогичные осцилляции  $P$

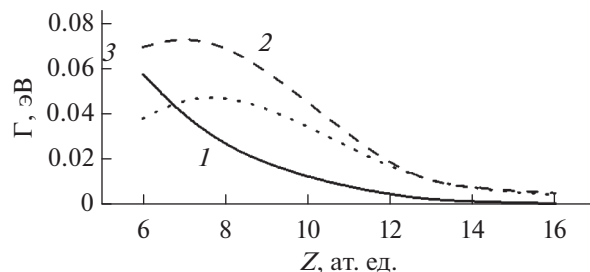


Рис. 4. Зависимость средней скорости резонансного электронного обмена  $\Gamma$  (ширины уровня иона) от расстояния  $Z$  между ионом и поверхностью Al(001): чистой (1); покрытой адсорбатом  $Li^+$  (2);  $Na^+$  (3).

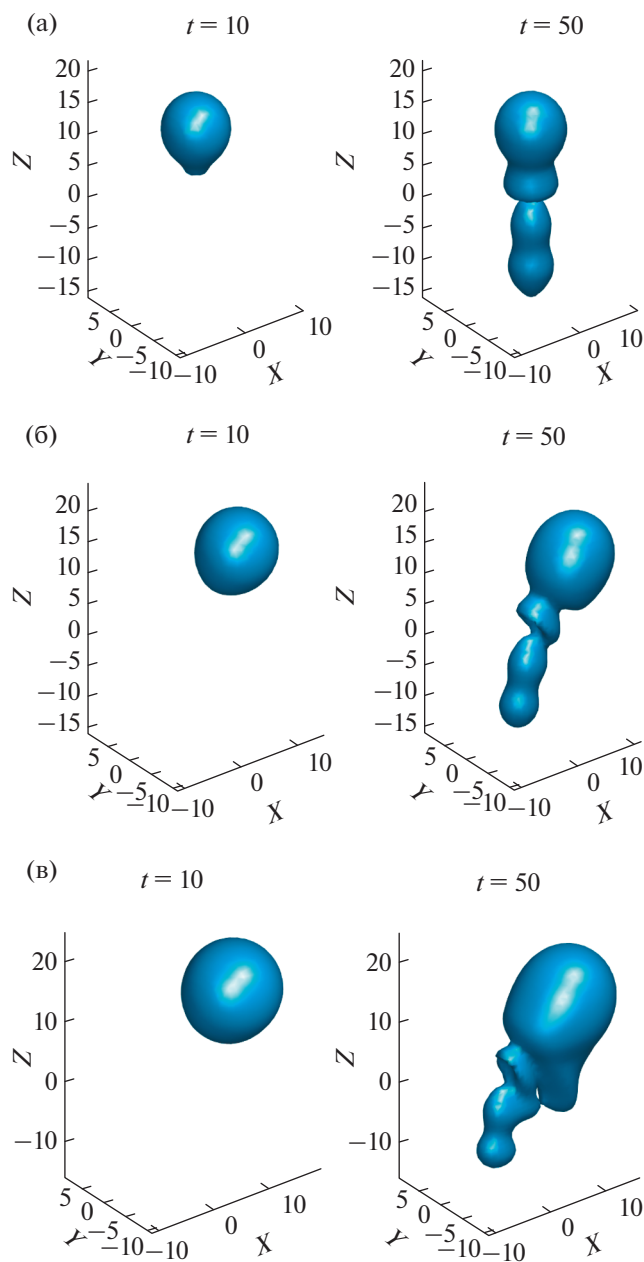
наблюдаются в случае резонансного электронного обмена между двумя атомами [84].

Ширина уровня иона  $H^-$   $\Gamma(Z)$ , определяющая скорость обмена, в случае чистой поверхности экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между ионами и поверхностью (рис. 4). Однако для поверхности, покрытой адсорбатом, скорость резонансного электронного обмена не монотонно зависит от расстояния между ионом и поверхностью. Следует отметить, что на рис. 4 представлена средняя частота обмена за весь период взаимодействия. Для чистой поверхности усредненная скорость резонансного электронного обмена равна его мгновенной скорости (т.е. в случае короткого времени взаимодействия). В случае поверхности, покрытой адсорбатом, средняя скорость резонансного электронного обмена значительно меньше его мгновенной скорости из-за колебаний  $P(t)$ . Поэтому немонотонная зависимость  $\Gamma(Z)$  объясняется балансом между двумя конкурирующими факторами: с одной стороны, мгновенная скорость обмена возрастает экспоненциально в случае более коротких расстояний между ионами и поверхностью; с другой стороны, его средняя скорость вблизи поверхности снижается из-за колебаний  $P(t)$ .

#### *Влияние на резонансный электронный обмен латерального положения иона относительно атома адсорбата на поверхности металла*

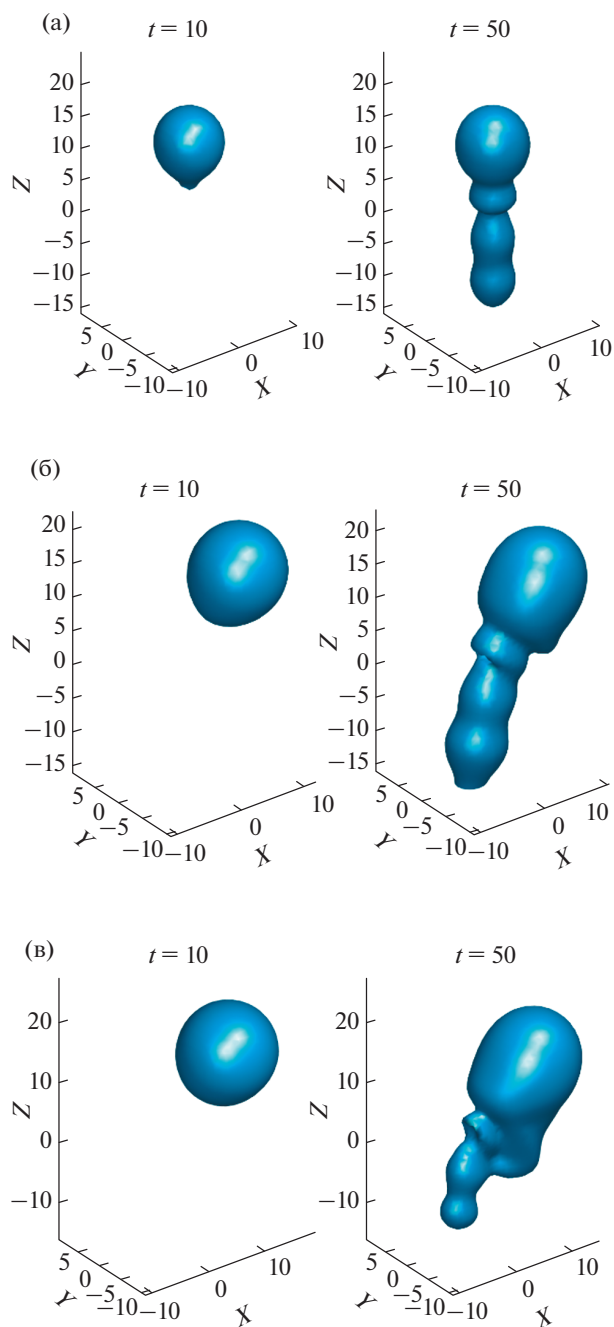
Исследуем влияние латерального положения  $X$  иона  $H^-$  на резонансный электронный обмен с поверхностью, покрытой адсорбатом, при фиксированном расстоянии между ионами  $Z = 12$  ат. ед. Адсорбат находится на расстоянии 2.5 ат. ед. над поверхностью Al(001), при этом его латеральное положение считается нулевым ( $X = 0$ ).

На рис. 5 и 6 показана эволюция электронной плотности для различных латеральных положений иона  $H^-$ . При  $X < \sim 12$  ат. ед. электрон сначала туннелирует к атому адсорбата из-за более тонкого потенциального барьера. При больших расстоя-



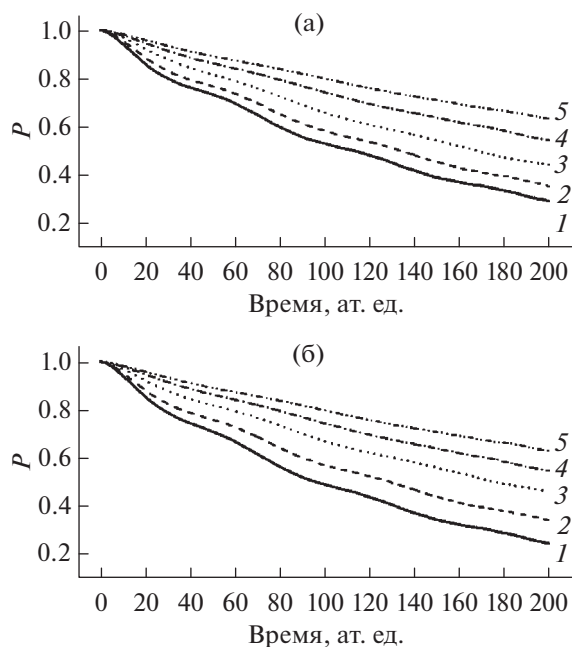
**Рис. 5.** Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена между атомом водорода и поверхностью Al(001), покрытой адсорбатом  $\text{Na}^+$ . Показаны изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 10 и 50 ат. ед. Ион  $\text{H}^+$  расположен на уровне 12 ат. ед. над поверхностью, латеральное положение относительно атома адсорбата: а – 0; б – 8; в – 12 ат. ед.

ниях  $X$  адсорбат расположен относительно далеко от иона, поэтому электроны туннелируют сразу вдоль нормали к поверхности. Следует отметить, что резонансный электронный обмен в этом случае аналогичен обмену с чистой поверхностью из-за небольшого влияния адсорбата. Однако при  $X < 12$  ат. ед. наличие адсорбата сильно влияет на

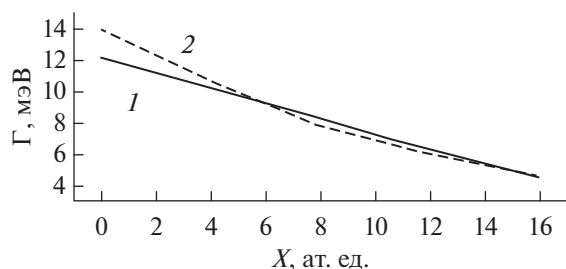


**Рис. 6.** Иллюстрация динамики резонансного электронного обмена между атомом водорода и поверхностью Al(001), покрытой адсорбатом  $\text{Li}^+$ . Показаны изоповерхности электронной плотности в последовательные моменты времени 10 и 50 ат. ед. Ион  $\text{H}^+$  расположен на уровне 12 ат. ед. над поверхностью, латеральное положение относительно атома адсорбата: а – 0; б – 8; в – 12 ат. ед.

обмен. Видно, что изначально электрон туннелирует в направлении ион–адсорбат. На втором этапе электрон туннелирует от адсорбата к поверхности. Следует отметить, что электрон не распространяется строго по нормали к поверхно-



**Рис. 7.** Зависимость заселенности  $P$  иона  $H^-$  от времени для его латеральных положений: 0 (1); 4 (2); 8 (3); 12 (4); 16 ат. ед. (5). Ион  $H^-$  расположен на расстоянии 12 ат. ед. над поверхностью Al(001), покрытой адсорбатом  $Li^+$  (а) и  $Na^+$  (б).



**Рис. 8.** Зависимость средней скорости резонансного электронного обмена  $\Gamma$  (ширины уровня ионов) от латерального положения иона на поверхности Al(001), покрытой адсорбатом  $Li^+$  (1) и  $Na^+$  (2).

сти, как в случае с чистой поверхностью. Эта особенность может быть важной, если учесть влияние атомной структуры поверхности на резонансный электронный обмен, например, на анизотропию распространения электронов.

Ионная заселенность  $P$  демонстрирует колебания во времени (рис. 7), описанные в предыдущем разделе. Следует отметить, что эти колебания затухают при  $X \geq 8$  ат. ед. В случае, когда на поверхности расположен адсорбат, ширина уровня иона  $\Gamma(X)$  зависит от латерального положения иона относительно атома адсорбата (рис. 8). Эффективность электронного обмена, которая определяется величиной  $\Gamma(X)$ , уменьшается с отдалением от адсорбата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был теоретически исследован электронный обмен между ионом  $H^-$  и поверхностью Al(001), покрытой адсорбатами  $Na^+$  и  $Li^+$ . Была рассмотрена статическая задача, когда ион закреплен над поверхностью. Анализ эволюции электронной плотности показывает, что туннелирование электрона от иона  $H^-$  к поверхности Al(001) происходит через промежуточное заселение атома адсорбата. В случае чистой поверхности Al(001) заселенность иона  $H^-$  демонстрирует экспоненциальный спад, типичный для резонансного электронного обмена с поверхностями, описываемыми моделью свободных электронов. В случае присутствия адсорбата характер обмена изменяется: функция заселенности иона  $H^-$  осциллирует во времени, что типично для обмена между двумя атомами. Таким образом, существуют периоды времени, когда электрон туннелирует обратно от адсорбата к иону. Мгновенная скорость резонансного электронного обмена монотонно уменьшается с расстоянием между ионом и поверхностью. Она больше в случае поверхности, покрытой адсорбатом, из-за меньшего потенциального барьера. Однако средняя скорость обмена немонотонно зависит от расстояния между ионом, поверхностью и адсорбатом, поскольку на коротких расстояниях ( $d < 10$  ат. ед.) электрон колеблется между ионом и адсорбатом, что снижает среднюю скорость резонансного электронного обмена. В результате средняя скорость обмена в случае поверхности, покрытой адсорбатом, может быть, как выше, так и ниже, чем в случае чистой поверхности.

Исследование влияния латерального положения иона подтверждает, что перенос электрона на поверхность происходит через промежуточное заселение атома адсорбата. Следует отметить, что в этом случае волновой пакет электрона распространяется не по нормали к поверхности, как в случае чистой поверхности, а по направлению ион-адсорбат. Резонансный электронный обмен между ионом и адсорбатом также демонстрирует колебания электронной плотности.

Обнаруженные особенности резонансного электронного обмена с поверхностями, покрытыми адсорбатом, важны для анализа состава поверхности с помощью рассеяния медленных ионов. Напомним, что некорректный учет перезарядки может привести к значительным ошибкам в измерении поверхностных концентраций элементов. Следует отметить, что мы представили только результаты модельных исследований, которые раскрывают основные особенности резонансного электронного обмена с поверхностями, покрытыми адсорбатом. Сравнение с экспериментальными данными и практическое применение теоретических результатов для повышения точности

рассеяния медленных ионов – тема отдельной работы.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-02-00577).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martyanenko Yu.V.* // Radiat. Eff. Defects Solids. 1973. V. 20. P. 211.
2. *Urazgil'din I.F.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 4139.
3. *Bogomolova L.D., Borisov A.M., Kurnaev V.A., Mashkova E.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 212. P. 164.
4. *Mosunov A.S., Ryzhov Y.A., Shkarban I.I., Yurasova V.E., Zykova E.Yu.* // Radiat. Eff. Defects Solids. 2007. V. 162. P. 401.
5. *Alarcón L.S., Chen L., Esaulov V.A., Gayone J.E., Sánchez E.A., Grizzi O.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 19993.
6. *Chen L., Shen J., Valdés J.E., Vargas P., Esaulov V.A.* // Phys. Rev. A. 2011. V. 83. P. 032901.
7. *Zhou H., Chen L., Feng D., Gou Y., Ji M., Wang G., Zhou W., Li Y., Zhao L., Chen X.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 014901.
8. *Chen L., Ding B., Li Y., Qiu S., Xiong F., Zhou H., Gou Y., Chen X.* // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. P. 044901.
9. *Ullah M.W., Kuronen A., Djurabekova F., Nordlund K., Titov A.I., Karaseov P.A.* // Vacuum. 2014. V. 105. P. 88.
10. *Zykova E.Y., Khaidarov A.A., Ivanenko I.P., Gainullin I.K.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2012. V. 6. P. 877.
11. *Klavsyuk A.L., Kolesnikov S.V., Gainullin I.K., Salletsky A.M.* // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 331.
12. *Bryukvina L.I., Lipko S.V., Martynovich E.F.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. P. 617.
13. *Mamedov N.V., Mamedov I.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2020. V. 84. P. 713.
14. *Balakshin Y.V., Kozhemiako A.V., Evseev A.P., Minnebaev D.K., Elsehly E.M.* // Moscow University Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 218.
15. *Shemukhin A.A., Smirnov A.M., Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Kozhemiako A.V., Minnebaev D.K., Balakshin Y.V., Nazarov A.V., Chernysh V.S.* // Moscow University Phys. Bull. 2020. V. 75. P. 133.
16. *Brako R., Newns D.M.* // Rep. Prog. Phys. 1989. V. 52. P. 655.
17. *Shao H., Langreth D.C., Nordlander P.* Low Energy Ion-Surface Interactions / Ed. Rabalais J.W. New York: Wiley, 1994.
18. *Los J., Geerlings J.J.C.* // Phys. Rep. 1990. V. 190. P. 133.
19. *Burgdorfer J.* Review of Fundamental Processes and Applications of Atoms and Ions / Ed. Lin C.D. World Scientific, 1993.
20. *Thumm U.* Ion-Surface Interactions. Book of Invited Papers, XXII. ICPEAC, Santa Fe, NM / Ed. Burgdorfer J., Cohen J.S., Datz S., Vane C.R. Princeton: Rinton Press, 2002.
21. *Esaulov V.A.* Low Energy Ion Scattering and Recoiling Spectroscopy // Surface Science Surface Techniques. Springer Series in Surface Sciences / Ed. Bracco G., Holst B. Vol. 51. Berlin: Springer, 2013.
22. *Gainullin I.K.* // Phys. Usp. 2020. V. 63. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.11.038691>
23. *Brongersma H.H., Draxler M., de Ridder M., Bauer P.* // Surf. Sci. 2007. V. 62. P. 63.
24. *He X., Zhou W., Wang Z.Y., Zhang Y.N., Shi J., Wu R.Q., Yarmoff J.A.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 156101.
25. *Cushman C.V., Bruner P., Zakel J., Major G.H., Lunt B.M., Smith N.J., Grehl T., Linford M.R.* // Analytical Meth. 2016. V. 8. P. 3419.
26. *Yin C., Guo Z., Gellman A.J.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 10605.
27. *Bruckner B., Bauer P., Primetzhofer D.* // Surf. Sci. 2020. V. 691. P. 121491.
28. *Gainullin I.K.* // Surf. Sci. 2018. V. 677. P. 324.
29. *Winter H.* // Phys. Rep. 2002. V. 367. P. 387.
30. *Bacal M., Wada M.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 021305.
31. *Dudnikov V.* // Phys. Usp. 2019. V. 62. P. 1233.
32. *Oohara W., Kaji T., Hirose K., Fujii M., Watano R., Watai M., Hiraoka Y., Yoshida M.* // AIP Adv. 2020. V. 10. P. 095006.
33. *Oohara W., Fujii M., Watai M., Hiraoka Y., Egawa M., Morinaga Y., Takamori S., Yoshida M.* // AIP Adv. 2019. V. 9. P. 085303.
34. *Sereda I., Tseluyko A., Ryabchikov D., Hrechko Y., Azarenkov N.* // Vacuum. 2019. V. 162. P. 163.
35. *Borisov A.G., Teillet-Billy D., Gauyacq J.P.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2842.
36. *Thumm U., Bárányi A., Cederquist H., Hägg L., Setterlind C.J.* // Phys. Rev. A. 1997. V. 56. P. 4799.
37. *Ducrée J.J., Casali F., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 57. P. 338.
38. *Kuerpick P., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. P. 2174.
39. *Usman E.Yu., Urazgil'din I.F., Borisov A.G., Gauyacq J.P.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 205405.
40. *Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2004. V. 69. P. 052901.
41. *Chakraborty H., Niederhausen T., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2004. V. 70. P. 052903.
42. *Liu G.F., Sroubek Z., Yarmoff J.A.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 216801.
43. *Canario A.R., Kravchuk T., Esaulov V.A.* // New J. Phys. 2006. V. 8. P. 227.
44. *Bahrim B., Makarenko B., Rabalais J.W.* // Surf. Sci. 2005. V. 594. P. 62.
45. *Obreshkov B., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2006. V. 74. P. 012901.
46. *Schmitz A., Shaw J., Chakraborty H.S., Thumm U.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. P. 042901.
47. *Chen L., Shen J., Jia J., Kandasamy T., Bobrov K., Guillemot L., Fuhr J.D., Martiarena M.L., Esaulov V.A.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 84. P. 052901.

48. Meyer C., Bonetto F., Vidal R., Garcia A., Gonzales C., Ferron J., Goldberg E.C. // Phys. Rev. A. 2012. V. 86. P. 032901.
49. Obreshkov B., Thumm U. // Phys. Rev. A. 2013. V. 87. P. 022903.
50. Gao L., Zhu Y., Shi Y., Liu P., Xiao Y., Li G., Liu Y., Esaulov V. A., Chen X., Chen L., Guo Y. // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. P. 052705.
51. Shaw J., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H., Monismith D. // Phys. Rev. A. 2018. V. 98. P. 052705.
52. Xiao Y., Shi Y., Liu P., Zhu Y., Gao L., Guo Y., Chen L., Chen X., Esaulov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 450. P. 73.
53. Canario A.R., Borisov A.G., Gauyacq J.P., Esaulov V.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 121401(R).
54. Gauyacq J.P., Borisov A.G. // Springer Ser. Chem. Phys. 2007. V. 83. P. 87.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-540-34460-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-34460-5_4)
55. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. P. 052705.
56. Gainullin I.K. // Surf. Sci. 2019. V. 681. P. 158.
57. Shaw J., Monismith D., Zhang Y., Doerr D., Chakraborty H.S. // Atoms. 2020. V. 7. P. 89.
58. Bahrim B., Makarenko B., Rabalais J.W. // Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 703.
59. Iglesias-García A., Romero M.A., García E.A., Goldberg E.C. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 115406.
60. Gauyacq J.P., Borisov A.G. // J. Phys.: Cond. Matter. 1998. V. 10. P. 6585.
61. Kimmel G.A., Goodstein D.M., Levine Z.H., Cooper B.H. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 9403.
62. Ermoshin V.A., Kazansky A.K. // Phys. Lett. A. 1996. V. 218. P. 99.
63. Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 205403.
64. Amanbaev E.R., Gainullin I.K., Zykova E.Yu., Urazgildin I.F. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 4737.
65. Amanbaev E.R., Shestakov D.K., Gainullin I.K. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. P. 865.
66. Shestakov D.K., Polivnikova T.Yu., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 2596.
67. Magunov A.A., Shestakov D.K., Gainullin I.K., Urazgildin I.F. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2008. V. 2. P. 764.
68. Gainullin I.K., Usman E.Yu., Urazgildin I.F. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 232. P. 22.
69. Gainullin I.K., Usman E.Yu., Song Y.W., Urazgildin I.F. // Vacuum. 2003. V. 72. P. 263.
70. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 022710.
71. Aleksandrov A.F., Gainullin I.K., Sonkin M.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. P. 791.
72. Gainullin I.K. // Moscow University Phys. Bull. 2019. V. 74. P. 585.
73. Gainullin I.K. // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 032712.
74. Gainullin I.K., Sonkin M.A. // Comp. Phys. Commun. 2015. V. 188. P. 68.
75. Gainullin I.K. // Comp. Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 72.
76. Majorosi S., Czirják A. // Comp. Phys. Commun. 2016. V. 208. P. 9.
77. Fu Y., Zeng J., Yuan J. // Comp. Phys. Commun. 2017. V. 210. P. 181.
78. Lüdde H.J., Horbatsch M., Kirchner T. // Eur. Phys. J. B. 2018. V. 91. P. 99.
79. Zhou S.P., Liu A.H., Liu F.C., Wang C.C., Ding D.J. // Chin. Phys. B. 2019. V. 28. P. 083101.
80. Liu Q., Liu F., Hou C. // Proc. Comp. Sci. 2020. V. 171. P. 312.
81. Cohen J.S., Fiorentini G. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1590.
82. Chulkov E.V., Silkin V.M., Echenique P. M. // Surf. Sci. 1999. V. 437. P. 330.
83. Jennings P.J., Jones R. O., Weinert M. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6113.
84. Gainullin I.K., Klavsyuk A. L. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2012. V. 76. P. 542.

### 3D Theoretical Study of Resonant Charge Exchange between H<sup>-</sup> Ion and Al(001) Surface Covered with Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> Adsorbate

J. A. Melkozerova<sup>1</sup>, I. K. Gainullin<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119992 Russia

\*e-mail: ivan.gainullin@physics.msu.ru

The features of the resonant charge exchange between the H<sup>-</sup> ion and the Al(001) surface covered with Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> adsorbate were studied. For modeling, a three-dimensional realization of the wave-packet propagation method was used. The Al(001) surface was described by a pseudopotential derived using the density functional theory. A model static problem was considered. As a result of the analysis of the occupancy function of the H<sup>-</sup> ion, the electron density dynamics, and the tunneling rate, it was found that there were periods of time when the electron tunneled back from the adsorbate to the ion.

**Keywords:** interaction of ions with a surface, electron exchange, computer simulation, three-dimensional calculations, atomic structure.

УДК 533.59:621.455:537.534

## ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫЛЕТАЮЩЕГО ИЗ СТАЦИОНАРНОГО ПЛАЗМЕННОГО ДВИГАТЕЛЯ РАСПЫЛЯЕМОГО МАТЕРИАЛА СТенок РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ

© 2022 г. М. В. Абгарян<sup>а</sup>, В. П. Ким<sup>а, \*</sup>, А. А. Семенов<sup>б, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт прикладной механики и электродинамики  
Московского авиационного института (Национальный исследовательский университет),  
Москва, 125080 Россия

<sup>б</sup>Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),  
Москва, 125080 Россия

\*e-mail: riame4@sokol.ru

\*\*e-mail: heat204@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

Представлены методика и результаты расчета временного изменения диаграммы направленности потока материала, распыляемого со стенок разрядной камеры стационарного плазменного двигателя (традиционная схема) при длительной работе. Расчеты показали, что максимум диаграмм направленности по мере наработки двигателя смещается к оси двигателя в сторону меньших углов. Это происходит вследствие раскрытия из-за эрозии стенок выходной части ускорительного канала двигателя, которая расширяется в результате удаления распыленного материала этих стенок, наиболее подверженных облучению ионным потоком.

**Ключевые слова:** стационарный плазменный двигатель, эрозия поверхности стенок ускорительного канала разрядной камеры, коэффициент распыления, индикатриса потока распыленного материала, численное моделирование.

DOI: 10.31857/S102809602210003X

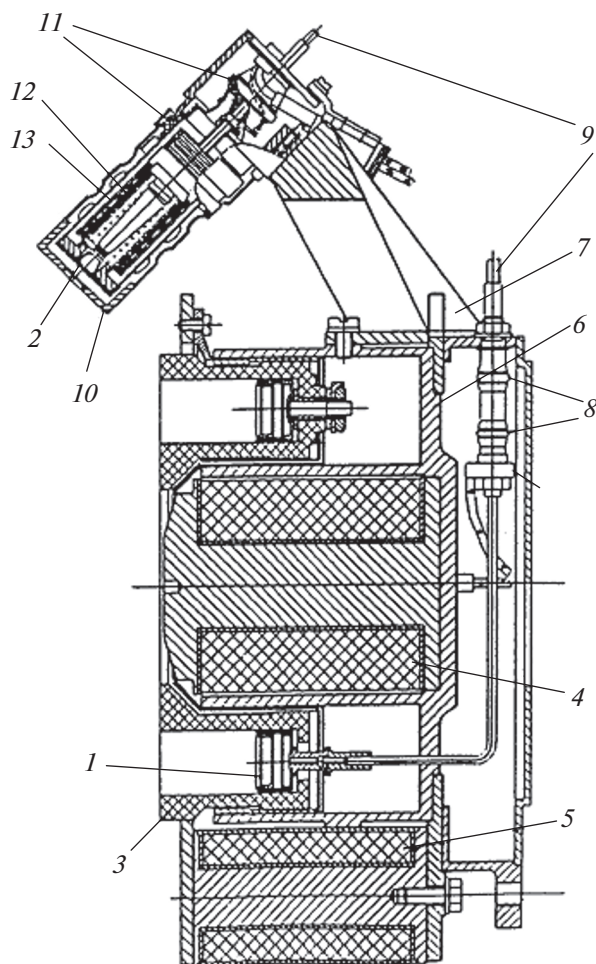
### ВВЕДЕНИЕ

Стационарный плазменный двигатель — одна из разновидностей электроракетного двигателя. К настоящему времени он нашел широкое применение в околоземном космосе, решая задачи до выведения космических аппаратов на рабочие орбиты и их последующего поддержания [1, 2]. Однако до настоящего времени остается недостаточно изученным ряд вопросов, касающихся как физики процессов, протекающих в двигателе, так и его отдельных характеристик, в том числе определяющих совместимость этого двигателя с элементами конструкции космического аппарата. Так, до настоящего времени мало внимания уделяли исследованиям потоков распыленного со стенок разрядной камеры материала, который может осаждаться на поверхностях чувствительных к загрязнению элементов конструкции, таким как оптические элементы и терморегулирующие покрытия. Это объясняется тем, что суммарные потоки распыленного материала за время эксплуатации двигателя невелики. Однако при больших сроках активного существования двига-

телей с большими наработками, порядка 1000 ч и более, воздействие этих потоков может быть значительным. Зависеть оно будет как от величины суммарного потока распыляемого материала, так и от его пространственного распределения. Суммарная величина потока распыленного со стенок вещества и изменение его во времени могут быть легко оценены по результатам ресурсных испытаний конкретного двигателя. В то же время экспериментальное нахождение пространственного распределения распыляемого материала затруднено ввиду относительно малых плотностей потоков, осаждающихся на измерительные датчики. К тому же измерения могут искажаться из-за распыления осаждаемой пленки материала ионным потоком двигателя [3].

В процессе длительной работы двигателя изменяется геометрия распыляемых частей стенок разрядной камеры вследствие ионной эрозии, и диаграмма направленности должна изменяться. Поэтому актуальна разработка методики расчета диаграмм направленности потоков распыленного материала стенок во внешнее пространство





**Рис. 1.** Конструктивная схема двигателя СПД-100: 1 – анод; 2 – катод; 3 – разрядная камера; 4–6 – элементы магнитной системы; 7–13 – элементы конструкции двигателя.

при изменении геометрии стенок в процессе длительной работы двигателя. Разработка такой методики и была задачей настоящей работы.

### ЭРОЗИЯ СТенок РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ И ПОТОКИ РАСПЫЛЕННОГО МАТЕРИАЛА СТенок

Как известно [4, 5], стационарный плазменный двигатель представляет собой плазменный ускоритель ионов, которые образуются в электрическом разряде, горящем в потоке рабочего вещества, в скрещенных электрическом и магнитном полях. Принципиальная схема двигателя изображена на рис. 1. Электрический разряд возникает в ускорительном канале, выполненном в виде кольцевой щели в разрядной камере, которая изготовлена из теплоустойчивой керамики, с малым коэффициентом распыления ускоренными ионами. При работе современных двигателей

часть ускоренных ионов попадает на выходные участки стенок разрядной камеры, ограничивающих ускорительный канал, и распыляет материал стенок. Часть распыленного материала вылетает из ускорительного канала во внешнее пространство.

Ресурс современных двигателей типа СПД-100 составляет не менее 7000 ч. Типичная картина изменения во времени геометрии стенок в результате их распыления в двигателе типа СПД-100 представлена на рис. 2 [6]. Как видно из рисунка, обращенные к разряду поверхности торцевых частей как наружной, так и внутренней стенок разрядной камеры значительно (до 45° и более) разворачиваются в результате удаления распыленного материала стенок. Нормали к обеим поверхностям в начале работы направлены по радиусу. По мере развития эрозии поверхностей стенок они поворачиваются в сторону среза ускорительного канала. Максимум диаграммы направленности локальных потоков распыленного вещества находится обычно в окрестности нормалей [7]. Следовательно, должна значительно изменяться результирующая диаграмма направленности потока распыленного материала стенок разрядной камеры, истекающего из двигателя.

Для расчета потоков распыленного материала помимо данных об изменении геометрии стенок необходимо иметь данные о локальных скоростях распыления материала этих стенок на каждом участке их поверхностей и изменении этих скоростей по мере наработки двигателя. Поэтому естественно использовать имеющиеся методики расчета износа стенок при длительной работе двигателя, позволяющие получить информацию и о локальных скоростях удаления материала стенок. Одна из таких методик была разработана В.К. Абгаряном и В.П. Кимом и описана в [8]. Численно решается система уравнений эрозии элементов внутренней и внешней поверхностей стенок канала разрядной камеры в расчетной зоне вследствие ионного распыления с учетом перенапыления на их поверхности материала, распыленного с других участков поверхностей.

Уравнение эрозии, записанное для скорости перемещения поверхности для каждого элемента поверхности, выглядит следующим образом:

$$\xi = -j_i S(E, \theta, T) + \xi_n, \quad (1)$$

где  $\xi, \xi_n$  – соответственно, скорости перемещения элемента поверхности вглубь материала вследствие удаления распыленного материала и осаждения на тот же элемент материала, распыляемого с других участков поверхностей стенок канала;  $j_i$  – локальная плотность тока ионов, падающих на поверхность,  $S(E, \theta, T)$  – объемный коэффициент распыления материала стенок, за-

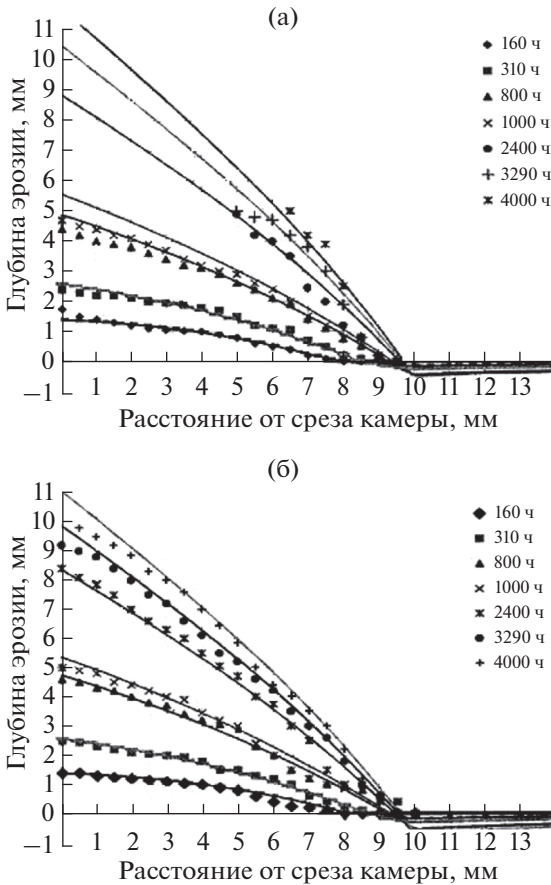


Рис. 2. Профили выходных торцевых участков наружной (а) и внутренней (б) стенок разрядной камеры одного из двигателей типа СПД-100 после 4000-часовых ресурсных испытаний [6].

висящий от энергии ионов  $E$ , локального угла падения  $\theta$  и температуры поверхности  $T$ .

### ПОЛЕ ИОННОГО ПОТОКА В СТАЦИОНАРНОМ ПЛАЗМЕННОМ ДВИГАТЕЛЕ

Для решения уравнения (1) необходимо было разработать модель ионного потока, позволяющую рассчитывать плотность тока и локальный угол падения ионов в произвольных точках поверхностей стенок, изменяющихся во времени. Как известно, даже до настоящего времени не созданы полностью верифицированные теоретические модели для расчета параметров движения ионов и электронов в ускорительном канале стационарного плазменного двигателя. Экспериментальное изучение закономерностей формирования электрического поля и направленных ионных потоков в ускорительном канале двигателя показало, что скорость ионизации максимальна в центральной части достаточно узкого тороидального слоя, в котором происходит основное паде-

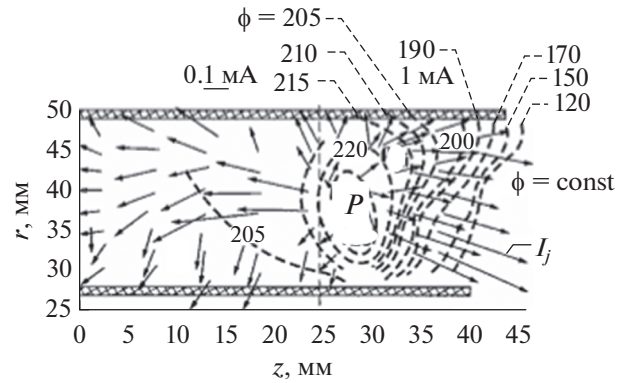


Рис. 3. Структура направленных ионных токов в ускорительном канале лабораторной модели двигателя масштаба СПД-100.

ние электрического потенциала в пространстве между анодом и катодом [9, 10]. Образующиеся в этом слое ионы растекаются по всем направлениям (рис. 3). Пространственную структуру потоков ионов на стенки можно описать, считая их истекающими из тороидального источника с условным центром  $P$  в плоскости продольного сечения канала. Такая модель распределения ионного потока внутри канала двигателя была введена ранее В.П. Кимом [11]. В рамках данной модели получается, что расширение канала по мере работы двигателя вследствие эрозии приводит к тому, что ионы падают на поверхность, все больше удаляясь от центра  $P$  и смещаясь в продольном направлении канала, как показано на рис. 4. В рамках приближения точечного источника ионов это означает, что плотность ионного тока на поверхностях изменяется со временем по мере развития эрозии поверхностей канала. Углы падения ионов также изменяются.

Моделирование износа по упрощенной расчетной методике показало, что для описания поля потоков ионов на обе стенки можно подобрать единый центр  $P$  для обеих поверхностей канала разрядной камеры (рис. 3). Подобное описание поля ионного потока позволило оценить характер временного изменения геометрии стенок канала из-за ионной эрозии. Рассчитанные профили поверхностей во времени приведены на рис. 4 и качественно совпадают с экспериментальными, в частности, имеют ту же кривизну того же знака [11].

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ

Достижение количественного совпадения расчетных и экспериментальных профилей эрозии потребовало разработки более детальной модели. Одна из таких моделей была подробно описана

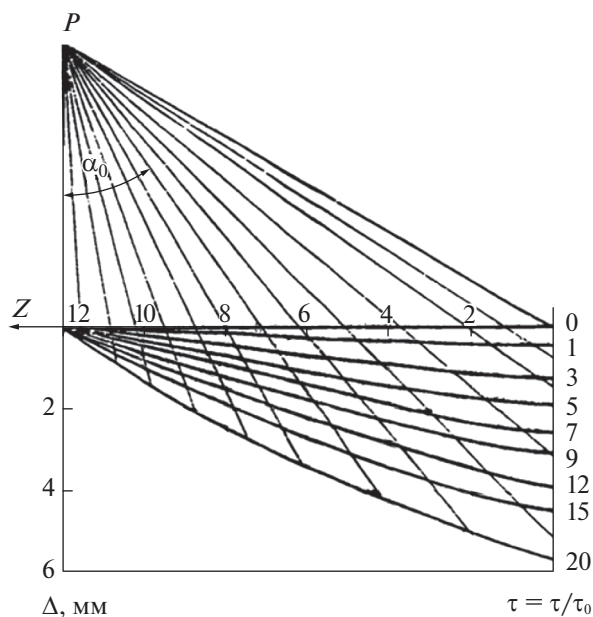


Рис. 4. Модель движения ионных токов на внутреннюю стенку разрядной камеры.

в [12]. При ее разработке, как и в [11], были приняты следующие основные допущения.

Все ионы двигаются из центра  $P$  прямолинейно и только в продольном сечении, т.е. без азимутальной составляющей скорости. Значения энергии ионов не изменяются вдоль траектории и определяются их энергией на исходной поверхности, хотя может быть учтено и ее изменение в освобождающемся в результате распыления пространстве.

Кроме того, диаграмма направленности (индикатриса) потока распыленного материала с произвольного элемента поверхности канала косинусоидальная, т.е.

$$\text{Ind}(\alpha) = \frac{1}{\pi} \cos \alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – угол между расчетным направлением и нормалью к поверхности. В используемом диапазоне значений энергии ионов  $E$  несколько сотен эВ (характерная энергия ионов в стационарном плазменном двигателе) коэффициент распыления  $S(E, \theta, T)$  можно разложить на отдельные сомножители и представить в следующем виде:

$$S = S_E(E)Y(\theta)S_T(T), \quad (2)$$

где  $S_E$  и  $S_T$  – соответственно, зависимости коэффициента распыления  $S$  при падении ионов по нормали к поверхности,  $Y(\theta)$  – зависимость относительного коэффициента распыления от угла падения ионов  $\theta$ , отсчитываемого от нормали к поверхности,  $T$  – температура поверхности.

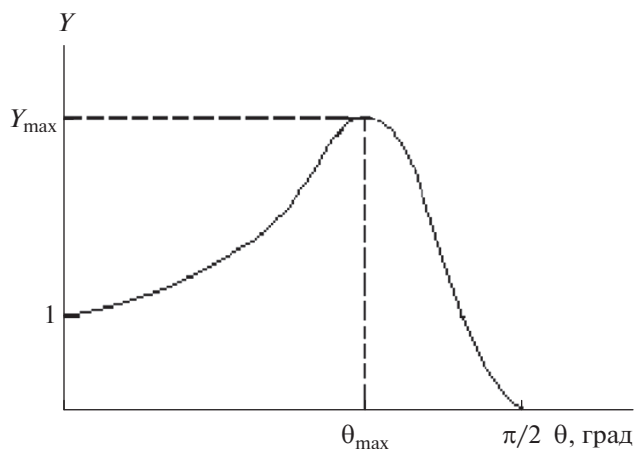


Рис. 5. Угловая зависимость коэффициента распыления.

Характерный вид зависимости  $Y(\theta)$  при падении ионов  $\text{Xe}^+$  с энергией  $E \sim 10^2$  эВ приведен на рис. 5. Максимум зависимости  $Y(\theta)$  для разных материалов достигается при углах падения  $\theta_{\text{max}} = 50^\circ - 60^\circ$ .

В рамках принятых допущений в [12] была построена численная модель расчета профилей эрозии во времени внутренней и внешней поверхностей канала разрядной камеры стационарного плазменного двигателя, которая описана ниже.

### УРАВНЕНИЕ ЭРОЗИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ КАНАЛА РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЫ

Обозначенные выше допущения позволяют привести уравнение (1) к более удобному для численного интегрирования виду. Уравнение для скорости радиального перемещения элементов  $d\sigma_i$  поверхности внутренней стенки с цилиндрическими координатами  $(z_i, R_i, \phi_i = 0)$  из-за уноса материала выглядит следующим образом:

$$\xi_i = -E_i(z_i, R_i) \bar{Y}(\theta_i) + \frac{\mu}{\pi} \int_0^{L_c} E_j(z_j, R_j) \bar{Y}(\theta_j) R_j \sqrt{1 + \beta_j^2} \times \int_{\phi_1(z_j)}^{\phi_2(z_j)} \frac{\cos(\bar{n}_j, r_{ji}) \cos(\bar{n}_i, -r_{ji})}{|r_{ji}|^2} d\phi_j dz_j, \quad (4)$$

где  $E(z_i, R_i)$  – распыляющая способность ионного потока,  $\bar{Y}(\theta_i) \equiv Y(\theta_i) \cos \theta_i$  – эффективная угловая зависимость относительного коэффициента распыления от угла падения,  $\bar{n}_i$  – вектор нормали к элементу поверхности  $d\sigma_i$  с координатами  $(z_i, R_i, \phi_i = 0)$ ,  $\bar{n}_j$  – вектор нормали к элементу поверхности  $d\sigma_j$  с координатами  $(z_j, R_j, \phi_j)$ ,  $r_{ji}$  – радиус-вектор, направленный от элемента  $d\sigma_j$  к элементу  $d\sigma_i$ ,  $\beta_j = dR_j/dz_j$  – характеристика отклоне-

ния вектора нормали  $\mathbf{n}_i$  к поверхности стенки от радиального направления,  $\mu \leq 1$  — коэффициент осаждения распыленного материала.

Первое слагаемое в правой части (4) описывает ионное распыление поверхности в точке с координатами  $(z_i, R_i)$ . Второе слагаемое описывает перенапыление материала, распыляемого с поверхности наружной стенки на элемент внутренней стенки с теми же координатами  $(z_i, R_i)$ .

Уравнение для скорости радиального перемещения наружной стенки из-за уноса материала для элементов  $d\sigma_j$  поверхности выглядит аналогично (4) с той лишь разницей, что в правой части присутствует еще одно слагаемое, описывающее перенапыление материала с одних участков наружной стенки на другие участки той же стенки. Вид данного слагаемого аналогичен приведенному в правой части (4) интегральному слагаемому. В правой части (4) интегрирование по  $dz_j$  производится в пределах от среза канала до длины  $L_e$ , после которой плотность ионного потока мала, и можно пренебречь ионным распылением поверхности.

Интегрирование по азимутальному углу  $\phi_j$  производится по кольцу наружной стенки канала с текущей осевой координатой  $z_j$ . Пределы интегрирования  $\phi_1(z_j)$ ,  $\phi_2(z_j)$  определяются с учетом возможного затенения потока распыленного материала с элементов  $d\sigma_j$ , расположенных на кольце с координатой  $z_j$ . Затенение данного потока может быть обусловлено элементами  $d\sigma_k$ , расположенными на промежуточных кольцах поверхности внутренней стенки канала, т.е. на кольцах с такими координатами  $z_k$ , что  $\min(z_i, z_j) < z_k < \max(z_i, z_j)$ . В случае отсутствия затенения потока распыленного материала интегрирование по азимутальному углу  $\phi_j$  производится по всему кольцу с координатой  $z_j$ , т.е. от 0 до  $2\pi$ .

Следует особо отметить, что в предлагаемой расчетной методике тщательно разработана процедура учета возможного затенения потоков перенапыления элементами внутренней или наружной поверхностей при всех возможных их комбинациях. Данная процедура позволяет в общем случае аксиально-симметричных поверхностей стенок канала определять пределы интегрирования  $\phi_1(z_j)$ ,  $\phi_2(z_j)$  при наличии потоков перенапыления либо фиксировать, что затенение полностью перекрывает данные потоки. Процедура также подробно описана в [12].

## РАСПЫЛЯЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

В расчетах эрозии для наружной и внутренней поверхностей канала удобно ввести для каждой

поверхности распыляющую способность  $E_i(z_i, R_i)$ , которая определяется следующим образом:

$$E_i(z_i, R_i) = |j_i(z_i, R_i)| S_E(\varepsilon(z_i, R_i)) T(z_i), \quad (5)$$

где  $\varepsilon(z_i, R_i)$  — энергия ионов в точках поверхности внутренней либо наружной стенки канала с координатами  $(z_i, R_i)$ .

В предлагаемой модели зависимости  $E_i(z_i, R_i)$  для моментов времени  $T > 0$  рассчитываются через зависимости  $E_j^0(z_i, R_i)$  на начальных поверхностях стенок канала путем их пересчета в соответствии с принятым допущением о единичном центре  $P$ , из которого исходят прямолинейные траектории ионов в канале. Значения  $E_i(z_i, R_i)$  изменяются в основном из-за варьирования плотностей ионного тока  $j_i(z_i, R_i)$  за счет модификации геометрии поверхностей из-за эрозии (рис. 4).

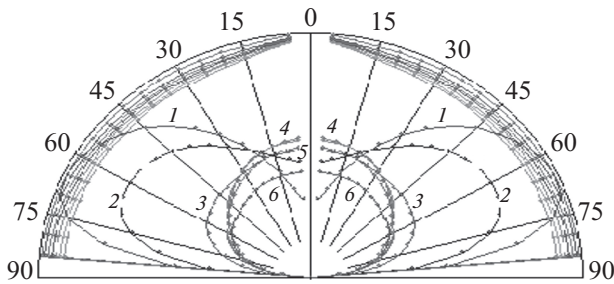
Распределения плотности тока и энергии и, следовательно, распыляющей способности  $E_j^0(z_i, R_i)$  на исходных поверхностях стенок разрядной камеры определяются по результатам локальных измерений в ускорительном канале [9, 10, 13]. Для задания зависимостей коэффициента распыления материала стенок от энергии  $S_E$ , угла падения  $Y(\theta)$  и температуры стенок  $S_T$  использовали существующие экспериментальные данные [7]. В.П. Кимом была предложена также методика, позволяющая уточнить распыляющую способность ионного потока по результатам относительно кратковременных эрозионных испытаний, что позволяет еще более точно моделировать износ стенок [12].

Важно также то, что в общем случае следует использовать значение коэффициента распыления  $S$  для материала осаждаемой пленки, определение которого с практической точки зрения является отдельной задачей. В настоящей работе принято упрощение, что материал пленки такой же, как и материал стенок канала, и поэтому для проведения оценочных расчетов зависимости толщины пленки от времени были использованы те же характеристики распыления, что и для материала стенок.

Все вышеизложенное позволяет рассчитывать скорости распыления материала поверхностей наружной и внутренней стенок канала разрядной камеры путем численного решения системы интегро-дифференциальных уравнений эрозии для обеих поверхностей, описанных выше. Для проведения таких расчетов В.К. Абгаряном была разработана соответствующая программа [8, 12], которая позволяет достаточно точно моделировать износ стенок разрядной камеры вследствие их распыления ускоренными ионами (рис. 2).

Отметим, что основное отличие описанной модели в том, что в ней учитывается переосаждение распыленного материала обеих стенок канала





**Рис. 6.** Диаграммы направленности потоков распыленного материала стенок двигателя СПД-100 при разных наработках: 50 (1); 200 (2); 800 (3); 1500 (4); 2500 (5); 3600 ч (6).

с одних участков на другие. В аналогичных моделях других авторов переосаждение не рассматривается.

### ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПЫЛЕННОГО МАТЕРИАЛА ВНЕ КАНАЛА

Описанные модели и программа были использованы для расчета потоков распыленного вещества стенок и их пространственного распределения во внешнем пространстве. Для этого к упомянутым моделям и программе был добавлен блок расчета пространственных распределений распыленных потоков вне двигателя в разные моменты времени с использованием соотношения, аналогичного второму слагаемому в уравнении (4). В результате проведен расчет скоростей износа и геометрии стенок в каждый момент времени и потоков материала на отдельные участки полусферической контрольной поверхности, на которую истекает струя двигателя. Это позволяет построить распределение потоков распыленного материала на контрольной поверхности. За начало координат была взята точка пересечения оси двигателя с выходной плоскостью ускорительного канала. Отметим, что алгоритм расчета потока построен таким образом, что в рамках принятых допущений он применим для расчетов потока распыленного материала на площадки, расположенные на любых расстояниях в двигателе, в том числе и для малых, например, сравнимых с радиусом ускорительного канала.

На рис. 6 приведены результаты расчета диаграмм направленности распыленного материала стенок во внешнем пространстве при разных наработках двигателя. У поверхности полусферы в относительном масштабе изображены также толщины пленки материала, осаждающегося на элементарные площадки, расположенные на одинаковом расстоянии от расчетного центра. Площадки ориентированы таким образом, что нормали к ним направлены в начало координат. Как и ожи-

далось, по мере наработки диаграмма значительно изменяется, а именно при малых наработках доминируют боковые составляющие потока, впоследствии индикатрисы разворачиваются к оси двигателя.

Следует отметить, что результаты расчетного анализа могут измениться, если локальная диаграмма направленности уходящего с поверхности потока будет отличаться от косинусоидальной, принятой в данной модели. Однако качественный характер изменения диаграммы направленности распыленного материала из двигателя должен остаться примерно таким же, поскольку, как уже отмечалось, он определяется прежде всего разворотом профилей стенок в результате их износа, а также тем, что максимум распределения распыленного материала обычно находится в некоторой окрестности нормали к распыляемой поверхности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование свидетельствует о том, что при длительной работе современных стационарных плазменных двигателей диаграммы направленности потоков распыленного материала стенок значительно изменяются вследствие модификации геометрии выходных участков стенок разрядной камеры. Изменение происходит таким образом, что направления максимальной плотности этих потоков с увеличением наработки смещаются к оси двигателя относительно направлений, близких к радиальным, которые имеют место при малых наработках.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козубский К.Н., Мурашко В.М., Рылов Ю.П. и др. // Физика плазмы. 2003. Т. 29. № 3. С. 277.
2. Lev D., Myers R.M., Lemmer K.M. et al. The Technological and Commercial Expansion of Electric Propulsion in the Past 24 Years // 35th Int. Electric Propulsion Conf. Atlanta, 2017. P. IEP-2017-242.
3. Khartov S.A., Nadiradze A.B., Zikeeva Y.V. Angular Distribution of Ceramic Isolator Sputtered Material in the SPT Jet // 28th Int. Electric Propulsion Conf. Toulouse, 2003. P. IEP-2003-052.
4. Морозов А.И., Есипчук Ю.В., Тилинин Г.Н. // ЖТФ. 1972. Т. XLII. Вып. 1. С. 54.
5. Ким В.П. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 45.
6. Arhipov B.A., Bober A.S., Gnizdor R.Y., Kozubsky K.N., Koryakin A.I., Maslennikov N.A., Pridannikov S.Yu. The Results of 7000-Hour SPT-100 Life Testing // 24th Int. Electric Propulsion Conf. M., 1995. P. IEP-1995-039.

7. Мосунов А.С., Рыжов Ю.А., Семенов А.А., Шкарбан И.И., Коллигон Д.С., Юрасова В.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 68. № 11. С. 1665.
8. Kim V., Abgaryan V., Dumazert P., Kozlov V., Nadiradze A., Prioul M., Svitina V. Development of Software for Numerical Simulation of the SPT Discharge Chamber Wall Erosion by the Accelerated Ions // Proc. Int. Space Propulsion Conf. Cagliari, 2004.
9. Бишаев А.М., Ким В. Исследование локальных параметров плазмы в ускорителе с замкнутым дрейфом электронов и протяженной зоной ускорения // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 9. С. 1853.
10. Бишаев А.М., Ким В. Исследование влияния конфигурации стенок канала на распределение параметров плазмы в УЗДП // Источники и ускорители плазмы. Харьков: ХАИ, 1981. Вып. 5. С. 3.
11. Ким В. Анализ закономерностей износа изолятора, ограничивающего ускорительный канал УЗДП // Источники и ускорители плазмы. Харьков: ХАИ, 1982. Вып. 5. С. 7.
12. Kim V., Abgaryan V., Kozlov V. et al. Development of the Accelerated Test Procedure for the SPT Discharge Chamber Wall Wearing during Long Thruster Operation // 39th Joint Propulsion Conf. Huntsville, 2003. P. AIAA-2003-5003.
13. Архипов А.С., Ким В.П., Сидоренко Е.К. Анализ баланса энергии в разряде стационарного плазменного двигателя по результатам измерений его интегральных параметров и характеристик струи // Вестн. МАИ. 2010. Т. 17. № 5. С. 125.

## Spatial Distribution of the Sputtered Discharge Chamber Walls Material Exhausting the Stationary Plasma Thruster

M. V. Abgaryan<sup>1</sup>, V. P. Kim<sup>1, \*</sup>, A. A. Semenov<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Applied Mechanics and Electrodynamics, Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125080 Russia

<sup>2</sup>Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125080 Russia

\*e-mail: riame4@sokol.ru

\*\*e-mail: heat204@mail.ru

The methodology and results of calculating the time change in the directional pattern of the flow of material sputtered material from the walls of the discharge chamber of a stationary plasma thruster (traditional scheme) during long-term operation are presented. Calculations have shown that the maximum of the directional patterns shifts to the thruster axis towards smaller angles as the thruster operates. This occurs because of the widening due to erosion of the walls outlet parts of the thruster accelerating channel, which expands as a result of the removal of the sprayed material of these walls, which are most susceptible to ion flow irradiation.

**Keywords:** stationary plasma thruster, erosion of the walls of the accelerating channel of the discharge chamber, sputtering coefficient, sputtered material flow indicatrix, numerical simulation.