

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 3, 2021

Влияние двухвалентных ионов на структуру бислоев в везикулах димиристоилфосфатидилхолина <i>С. А. Куракин, Е. В. Ермакова, А. И. Иванов, С. Г. Смердова, Н. Ки́ерка</i>	3
Эффекты при скользящем взаимодействии микрофокусного тормозного излучения с поверхностями различной протяженности <i>М. М. Рычков, В. В. Каплин, В. А. Смолянский</i>	14
Субмикронное гофрирование углеродного волокна из полиакрилонитрила высокодозным ионным облучением <i>Н. Н. Андрианова, А. М. Борисов, Е. А. Высотина, М. А. Тимофеев, Е. С. Машкова, М. А. Овчинников</i>	24
Транспорт вторичных ионов – продуктов неупругого взаимодействия протонов с материалами интегральной схемы <i>Н. В. Новиков, Н. Г. Чеченин, А. А. Широкова</i>	31
Изменение среднего заряда тяжелых ионов при торможении в веществе <i>Ю. А. Белкова, Я. А. Теплова</i>	39
Оценка сечений перезарядки при ион-атомных столкновениях <i>Н. В. Новиков, Я. А. Теплова</i>	44
Энергетическая и температурная зависимость вторичной ионной эмиссии кластеров GaN/SiC при бомбардировке ионами цезия <i>Б. Г. Атабаев, Р. Джаббарганов, М. Х. Ахмаджонова, К. У. Назаркулова</i>	57
Получение наноразмерных структур Cd–Ba–S на поверхности и в приповерхностной области пленок CdS имплантацией ионами Ba ⁺ <i>Ж. Ш. Содикжанов, Б. Е. Умирзаков</i>	61
Нанослои оксидов тантала и алюминия и диэлектрические композиции на их основе <i>Ю. К. Ежовский</i>	66
Об устойчивых траекториях в системах с низкой концентрацией носителей и важности применения спектроскопии в экспериментах с подвижным затвором <i>А. А. Жуков</i>	73
Термические, рентгеноструктурные и микроскопические исследования влияния трансмембранного давления на кристаллографические и поверхностные параметры нанопермембран ОФМН-К и ОПМН-П <i>С. И. Лазарев, О. А. Ковалева, Д. Н. Коновалов, Н. Н. Игнатов</i>	78
Электрохимические исследования спеченных материалов на основе алюминия и сформированных на их поверхности МДО-покрытий <i>С. В. Савушкина, А. В. Эпельфельд, Л. Е. Агуреев, М. В. Герасимов, Н. Л. Богдашкина, В. Э. Игнатенко</i>	86
Химический дизайн микропинцета на основе сплава DyPrFeCoB <i>О. В. Коплак, Е. В. Дворецкая, В. Л. Сидоров, Н. Н. Дремова, И. В. Шашков, Д. В. Королев, Р. А. Валеев, В. П. Пискорский, Р. Б. Моргунов</i>	94
Квазиосциллирующие свойства нейтральных комплексных дефектов при термическом отжиге неметаллических кристаллов <i>Б. Арапов, Т. Б. Арапов, А. О. Садыкбекова</i>	101
Каналирование заряженных частиц около поверхности проводников и проводящих кристаллов <i>В. И. Высоцкий, М. В. Высоцкий, Н. В. Максютта</i>	105

Contents

No. 3, 2021

The Effect of Divalent Ions on the Bilayer Structure of Dimyristoylphosphatidylcholine Vesicles <i>S. A. Kurakin, E. V. Ermakova, O. I. Ivankov, S. G. Smerdova, N. Kučerka</i>	3
The Effects at Grazing Interaction of Microfocus Bremsstrahlung with Surfaces of Different Length <i>M. M. Rychkov, V. V. Kaplin, V. A. Smolyanskiy</i>	14
Submicron Corrugation of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber under High-Fluence Ion Irradiation <i>N. N. Andrianova, A. M. Borisov, E. A. Vysotina, M. A. Timofeev, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov</i>	24
Transport of Secondary Ions – Products of Inelastic Interaction of Protons with Integral Circuit Materials <i>N. V. Novikov, N. G. Chechenin, A. A. Shirokova</i>	31
Mean Charge Changing during Heavy Ions Deceleration in Matter <i>Yu. A. Belkova, Ya. A. Teplova</i>	39
Evaluation of the Charge Changing Cross Sections in Ion-Atomic Collisions <i>N. V. Novikov, Ya. A. Teplova</i>	44
Energy and Temperature Dependence of Secondary Ion Emission of GaN/SiC Clusters under Cesium Ion Bombardment <i>B. G. Atabaev, R. Djabbarganov, M. Kh. Akhmadjonova, K. U. Nazarkulova</i>	57
Obtaining of Cd–Ba–S Nanosized Structures on the Surface and in the Near-Surface Region of CdS Films by Implantation with Ba ⁺ Ions <i>J. Sh. Sodikjanov, B. E. Umirzakov</i>	61
Nanolayers of Tantalum and Aluminum Oxides and Dielectric Compositions Based on Them <i>Yu. K. Ezhovskii</i>	66
On Stable Paths in Systems with Low Carrier Density and the Importance of Using Spectroscopy in Experiments with a Mobile Gate <i>A. A. Zhukov</i>	73
Thermal, X-Ray Structural and Microscopic Studies of the Effect of Transmembrane Pressure on Crystallographic and Surface Parameters of OFAM-K and OPMN-P Nanofiltration Membranes <i>S. I. Lazarev, O. A. Kovaleva, D. N. Kononov, N. N. Ignatov</i>	78
Electrochemical Studies of Sintered Aluminum Materials and MAO-Coatings Formed on Their Surface <i>S. V. Savushkina, A. V. Apelfeld, L. E. Agureev, M. V. Gerasimov, N. L. Bogdashkina, V. E. Ignatenko</i>	86
Chemical Design of DyPrFeCoB Microtweezer <i>O. V. Koplak, E. V. Dvoretzkaya, V. L. Sidorov, N. N. Dremova, I. V. Shashkov, D. V. Korolev, R. A. Valeev, V. P. Piskorski, R. B. Morgunov</i>	94
Quasi-Oscillating Properties of Neutral Complex Defects during Thermal Annealing of Non-Metallic Crystals <i>B. Arapov, T. B. Arapov, A. O. Sadykbekova</i>	101
Channeling of Charged Particles near the Surface of Conductors and Conducting Crystals <i>V. I. Vysotskii, M. V. Vysotskyy, N. V. Maksyuta</i>	105

УДК 539.2

ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ БИСЛОЕВ В ВЕЗИКУЛАХ ДИМИРИСТОИЛФОСФАТИДИЛХОЛИНА

© 2021 г. С. А. Куракин^{a, b, *}, Е. В. Ермакова^b, А. И. Иваньков^{b, c, d},
С. Г. Смердова^e, Н. Куцёрка^{b, f, **}

^aИнститут физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, 420008 Россия

^bЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, 141980 Россия

^cМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, 141701 Россия

^dИнститут проблем безопасности атомных электростанций национальной академии наук Украины,
Киев, 03028 Украина

^eКазанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, 420015 Россия

^fФармацевтический факультет, Университет им. Я.А. Коменского в Братиславе,
Братислава, 832 32 Словакия

*e-mail: ksa18@list.ru

**e-mail: kucerka@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 23.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) исследованы изменения структурных параметров однослойных везикул 1,2-димиристоил-*sn*-3-фосфатидилхолина (ДМФХ) при варьировании концентрации двухвалентных катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} в диапазоне 0–30 мМ. Получены структурные параметры мембраны (толщина и площадь, приходящаяся на одну молекулу фосфолипида) при разных концентрациях катионов в гель- и жидкокристаллической (ЖК) фазах мембраны. В обеих термодинамических фазах в диапазоне концентрации 0–1 мМ ионов Ca^{2+} толщина мембраны увеличивается на 1.9 и 2.9 Å; в случае Mg^{2+} на 1.8 и 2.8 Å в ЖК- и гель-фазах соответственно. В диапазоне 1–30 мМ наблюдается либо слабая тенденция к уменьшению толщины (~1 Å), либо толщина не изменяется. В случае ионов Co^{2+} все изменения выражены крайне слабо. Расширена модель электростатических взаимодействий, представленная ранее для данных систем, с рассмотрением взаимодействий между фосфолипидами через ионные мостики. С помощью изотермы адсорбции Ленгмюра произведена оценка доли связанных с мембраной ДМФХ ионов Ca^{2+} . Разработанная модель представляет интерес для будущего исследования взаимодействий с различными пептидами, такими как заряженные амилоид-β пептиды и антимикробные пептиды.

Ключевые слова: липидные мембраны, ионы металлов, фазовое состояние, малоугловое рассеяние нейтронов, толщина мембраны, площадь на один липид.

DOI: 10.31857/S1028096021030079

ВВЕДЕНИЕ

Биологические мембраны чрезвычайно существенны для жизнедеятельности клетки, поскольку играют важную роль в поддержании ее автономности, а также обладают целым рядом уникальных свойств, связанных с передачей нервных импульсов и транспортом веществ [1, 2]. Такие свойства мембран во многом обусловлены наличием ионов в цитоплазме и окружающей клетку среде. Одно- и двухвалентные ионы металлов содержатся в относительно высоких концен-

трациях и являются значимыми в регуляции поляризации клеток и потенциалов действия [3]. При этом двухвалентные ионы сильнее взаимодействуют с фосфолипидами по сравнению с одновалентными [4], что приводит к различному влиянию на структуру мембраны. Например, это было показано на бактериальных модельных мембранах, состоящих из липополисахаридов (ЛПС) [5]. Согласно данным нейтронной дифракции, вода проникает через ЛПС, содержащие Ca^{2+} , в меньшей степени, чем в бислои с ионами Na^+ , дегидратируя головную область ли-

пидов, что приводит к более сильному упорядочению цепей в мембране с ионами Ca^{2+} [5].

Среди всех ионов двухвалентные катионы щелочноземельных металлов, такие как Ca^{2+} и Mg^{2+} , являются незаменимыми при определенных концентрациях, принимая непосредственное участие в проведении сигналов и минерализации тканей [6, 7]. Ионы переходных металлов (Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) необходимы для кроветворения и обмена веществ, в отличие от тяжелых металлов, токсичных для организма (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) [8].

Известно, что катионы металлов взаимодействуют с мембраной клетки, связываясь с полярной головой образующих бислои фосфолипидов [9–11]. При этом изменяется толщина и структура мембраны, что затрагивает функции и конформации различных белков, интегрированных в нее [12], а сами ионы проявляют специфические особенности к связыванию, характерные для каждого конкретного иона. В общем случае более точно такие специфические взаимодействия ионов с белками, полимерами и в объеме раствора описываются рядами Гофмейстера, ионы в которых расположены в порядке их влияния на свойства растворителя, а также влияния на протекание различных процессов в водной среде. В этих рядах последовательность ионов определяется их зарядом, поляризуемостью, размером и гидратацией. Поскольку ионные радиусы определяются числом электронных оболочек и размерами ядра атома, то ионы с одинаковым зарядом могут иметь совершенно разные эффекты Гофмейстера [3].

Учитывая, что изменения конформаций белков и фосфолипидов при их взаимодействиях с ионами тесно коррелируют с толщиной мембраны, очевидно, что важную роль во многих взаимодействиях играет не только длина хвостов фосфолипидов [13], но и термодинамическая фаза липидных систем. В гель-фазе наблюдается параллельное упорядочение цепей фосфолипидов, что приводит к утолщению мембраны и более плотной упаковке, а также к уменьшению текучести бислоя. Наоборот, липидные системы в ЖК-фазе обладают повышенной динамикой и неупорядоченностью, связанной с менее плотной упаковкой.

В настоящее время многие эксперименты направлены на изучение свойств насыщенных цвиттер-ионных фосфолипидов, однако структурные исследования этих фосфолипидов при их взаимодействиях с такими ионами двухвалентных металлов, как Ca^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} , недостаточно полные. Поэтому в настоящей работе мы продолжили предыдущие исследования структурных параметров мембран насыщенных фосфолипидов, развитых в работе [14] на примере системы ДПФХ (1,2-дипальмитоил-*sn*-3-фосфатидилхолин), содержащей ионы Ca^{2+} , и направили наши

эксперименты, выполненные с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), на изучение везикул фосфолипидов ДМФХ. Кривые МУРН, полученные от образцов однослойных везикул ДМФХ, содержащих в отдельности ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} в диапазоне концентраций 0–30 мМ и находящихся в D_2O для получения максимальных условий контраста при рассеянии нейтронов, были проанализированы с помощью двух моделей: приближения Кратки–Порода и модели сферических везикул на всем представленном q -диапазоне. Из аппроксимации экспериментальных данных были получены структурные параметры бислоя: толщина d_b и площадь A_L , соответствующая одной молекуле ДМФХ, как функции концентрации ионов в растворе.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для приготовления образцов везикул ДМФХ (Avanti Polar Lipids, Alabama, USA) дегидратированный липид в концентрации 50 мг/мл был добавлен в смесь растворителей хлороформа и метанола, взятыми в объемном соотношении 2 : 1. Далее растворитель выпаривался под потоком аргона или азота для создания липидной пленки на дне ампул. Полное удаление следов растворителя было произведено в вакуумной камере. Из солей исследуемых ионов $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Germany) были приготовлены растворы в D_2O (в диапазоне концентраций ионов 0–30 мМ), которыми затем гидратировали липиды в ампуле (1.5 мл). Система была тщательно перемешана в шейкере и (как минимум 10 раз) проведена через температуру основного фазового перехода путем замораживания–оттаивания. После этой процедуры образцы продемонстрировали легкую опалесценцию, типичную для крупных мультислойных липидных везикул в растворе.

Однослойные везикулы ДМФХ были получены при экструдировании мультислойных везикул. Использовались 2 поликарбонатных фильтра с диаметром пор 1000 Å (Avanti Polar Lipids, Alabama, USA) для систем ДМФХ + Ca^{2+} (Mg^{2+}) и 1 фильтр с порами 500 Å для системы ДМФХ + Co^{2+} в экструдере фирмы Avanti Polar Lipids (Alabama, USA), оснащенный двумя воздухонепроницаемыми шприцами (Hamilton, Reno, USA). Процесс экструдирования был выполнен механически нечетное число раз (31 проведение системы через фильтры) во избежание попадания в образец крупных везикул. Продавливание мультислойных везикул ДМФХ через фильтры было произведено в ЖК-фазе липида путем нагревания экструдера с образцом до температуры 50°C. После экструдирования для достижения равновесия в системе полностью гидратированные однослой-

ные везикулы были выдержаны в течение суток при комнатной температуре. Все образцы были экструдированы заранее (1–3 дня до проведения эксперимента) во избежание спонтанного формирования мультислойных везикул. Непосредственно перед измерениями образцы были перелиты в двухмиллиметровые кварцевые кюветы (Helma, Germany).

Экструдирование через фильтры меньшего размера более надежно приводит к однослойной структуре везикул, при этом структура бислоя в случае незаряженных липидов не изменяется [15]. Однако в случае присутствия заряда большая кривизна мембраны может привести к изменению ее структуры. Тем не менее, результаты, которые мы получили для везикул, экструдированных через фильтры с диаметром пор 1000 и 500 Å, влияния размера пор на толщину мембраны не выявили, а использование фильтров с меньшим диаметром пор улучшило однослойность везикул, как следует из заметного уменьшения брэгговского пика.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперимент был выполнен на спектрометре малоуглового упругого рассеяния нейтронов ЮМО с использованием метода времени пролета [16]. Источник нейтронов – импульсный ядерный реактор ИБР-2М (Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований, Дубна) [17].

Пучок тепловых нейтронов с длинами волн от 0.5 до 8 Å, соответствующих распределению Максвелла, был сфокусирован набором из двух коллиматоров диаметром 40 и 14 мм. Рассеянные на образце нейтроны регистрировались двумя кольцевыми детекторами, расположенными на расстоянии 4.5 и 13 м от образцов, что позволило охватить диапазон вектора рассеяния q от 0.006 до 0.5 Å⁻¹. Ванадиевый стандарт использовался для калибровки абсолютной интенсивности рассеяния, буферный раствор – для калибровки фоновой интенсивности. Температура образцов регулировалась термостатом Lauda с термозондом Pt-100 и была установлена на уровне 20 и 30°C для исследования гель- и жидкокристаллической фаз липидных систем ДМФХ, температура основного фазового перехода которых составляет 24°C. Получение кривых МУРН производилось при помощи программного обеспечения SAS [18].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для центросимметричных частиц, находящихся в растворе, интенсивность рассеянных нейтронов определяется в виде [19]:

$$I(q) = n|F(q)|^2 S(q) + B, \quad (1)$$

где n – концентрация частиц, q – модуль вектора рассеяния, $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, θ – угол рассеяния, B – фоновая интенсивность, $F(q)$ – форм-фактор частицы, $S(q)$ – структурный фактор, описывающий взаимодействие между частицами; в наших (очень разбавленных) системах, при концентрации фосфолипидов <2 мас. % $S(q) = 1$ [20].

Полученные экспериментальные зависимости интенсивности $I(q)$ были аналитически аппроксимированы (фитированы) в рамках двух моделей: Кратки–Порода и модели сферических везикул. Интенсивность в приближении Кратки–Порода может быть записана в виде [21]:

$$I(q) = \frac{A}{q^2} e^{-q^2 R_i^2} + B, \quad R_i q < 1, \quad (2)$$

где A – постоянная величина, зависящая от концентрации везикул в системе, их объемной доли в растворе, а также от средней плотности длины рассеяния нейтронов на липидах; R_i – радиус инерции по нормали бислоя, откуда можно определить толщину бислоя d_b , используя уравнение [21]:

$$d_b = \sqrt{12} R_i. \quad (3)$$

В модели Кратки–Порода форма теоретической кривой рассеяния зависит только от одного параметра, описывающего мембрану, радиуса инерции R_i , и не зависит от размеров везикул, неоднородностей внутри бислоя, начальной интенсивности и т.д.

В сферической модели везикулы можно представить в виде сферы, оболочкой которой является фосфолипидный бислой, причем интенсивность определяется как [22]:

$$I(q) = \frac{\alpha}{V_2} \left(\frac{3V_1(\rho_1 - \rho_2)j_1(qR_1)}{qR_1} + \frac{3V_2(\rho_2 - \rho_1)j_1(qR_2)}{qR_2} \right)^2 + B, \quad (4)$$

где α – объемная доля оболочки везикулы, V_1 – объем везикулы без учета объема бислоя, V_2 – объем везикулы с учетом объема бислоя, ρ_1 – плотность длины рассеяния нейтронов среды, ρ_2 – плотность длины рассеяния нейтронов бислоя, R_1 – радиус внутренней части везикулы, R_2 – полный радиус везикулы (с учетом толщины бислоя), j_1 – сферическая функция Бесселя 1-ого порядка:

$$j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}. \quad (5)$$

Интенсивность рассеяния нормируется на объем, где масштабный коэффициент эквивален-

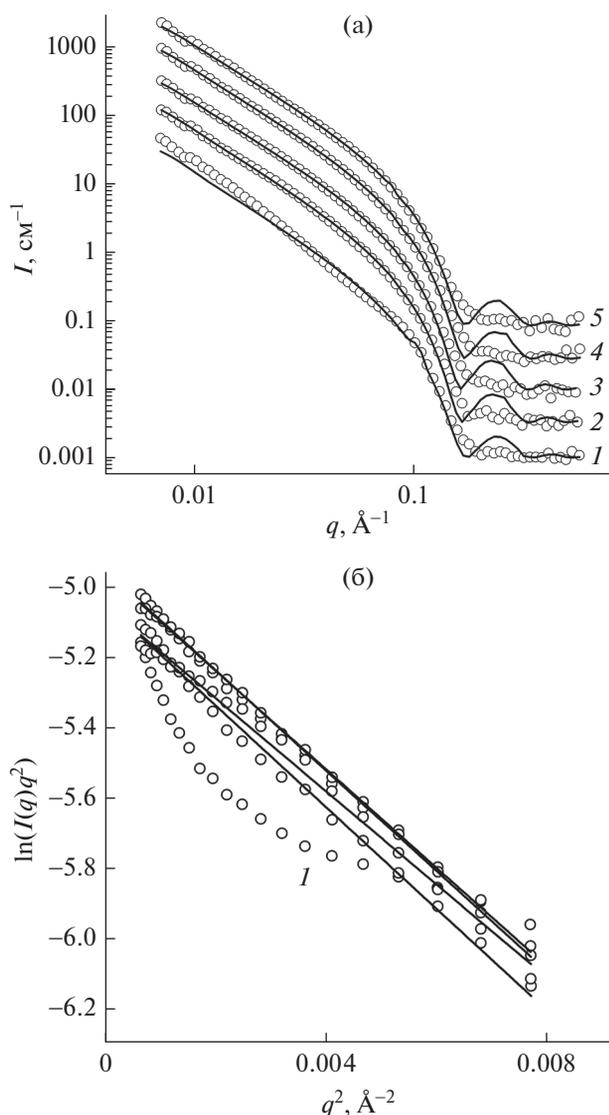


Рис. 1. Кривые МУРН для образцов ДМФХ в жидкокристаллической фазе при $T = 30^\circ\text{C}$, экструдированных через фильтры с диаметром пор 1000 \AA и содержащих ионы Ca^{2+} в концентрациях 0 (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 30 мМ (5). Фитирование выполнено с помощью модели сферических везикул (а). Построение Кратки–Порода в координатах $\ln(I(q)q^2)$ от q^2 при тех же концентрациях ионов Ca^{2+} (1) (б).

тен объемной доле оболочки. Плотность длины рассеяния нейтронов внутренней части везикулы одинакова с растворителем. Добавим, что обе этих модели относительно простые, поскольку в них не рассматриваются молекулы воды, находящиеся в голове фосфолипидов, т.е. граница раздела мембрана–вода считается резкой. Относительная простота моделей позволяет избежать искусственных эффектов, которые зачастую являются артефактами многопараметрических моделей.

Экспериментально полученные кривые были проанализированы с помощью программного обеспечения SasView [23]. При анализе теоретически рассчитанные кривые для однослойных везикул были свернуты логнормальной функцией распределения везикул по размерам:

$$f(R, R_m, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{R\sigma} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln R - \mu}{\sigma}\right)^2\right\}, \quad (6)$$

где R_m – медианное значение, $\mu = \ln R_m$, $\sigma = \frac{p}{R_m}$, p – отклонение от медианного значения. При этом среднее значение $R_{\text{mean}} = \exp(\mu + \sigma^2/2)$.

Влияние погрешности кривых МУРН на полученные результаты было оценено, следуя подходу ковариационной матрицы. Полученные диагональные члены матрицы, которые представляют относительную погрешность фитированных параметров, умножались на нормированную функцию хи-квадрат для получения погрешности параметров в абсолютных единицах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а точками представлены кривые МУРН для ЖК-фазы фосфолипидов ДМФХ при концентрациях ионов Ca^{2+} в растворе 0, 1, 2, 10 и 30 мМ. Кривые аналитически аппроксимированы в приближении Кратки–Порода и с помощью модели сферических везикул. Именно нелинейная зависимость построения Кратки–Порода в координатах $\ln(I(q)q^2)$ от q^2 (рис. 1б) при аппроксимации в диапазоне $q \in (0.02, 0.08)$ позволяет определить присутствие в образце мультислойных везикул для не содержащего добавок ДМФХ. Это искажение появляется из-за наличия в кривой брэгговского пика (широкого и слабо выраженного) при $q = 0.08\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$ (рис. 1а). Мультислойные везикулы имеют период повторения слоев $d = 2\pi/q \sim 70 \text{ \AA}$.

Добавление соли в образец приводит к полному разрушению мультислойных везикул, о чем свидетельствует исчезновение дифракционных пиков на кривых, соответствующих остальным образцам, а также хорошая линейность на построении Кратки–Порода. Поскольку катионы связываются с фосфатной группой (диполь $P^- - N^+$), то заряженный бислой электростатически отталкивается от соседнего бислоя в везикуле. Критическая концентрация ионов кальция, при которой происходит разрушение всех мультислойных везикул в такой системе, была оценена значением 0.5 мМ [24] и, следовательно, подтверждена нашими результатами, в которых концентрация ионов превышала критическую. Также отметим, что нами были получены аналогичные

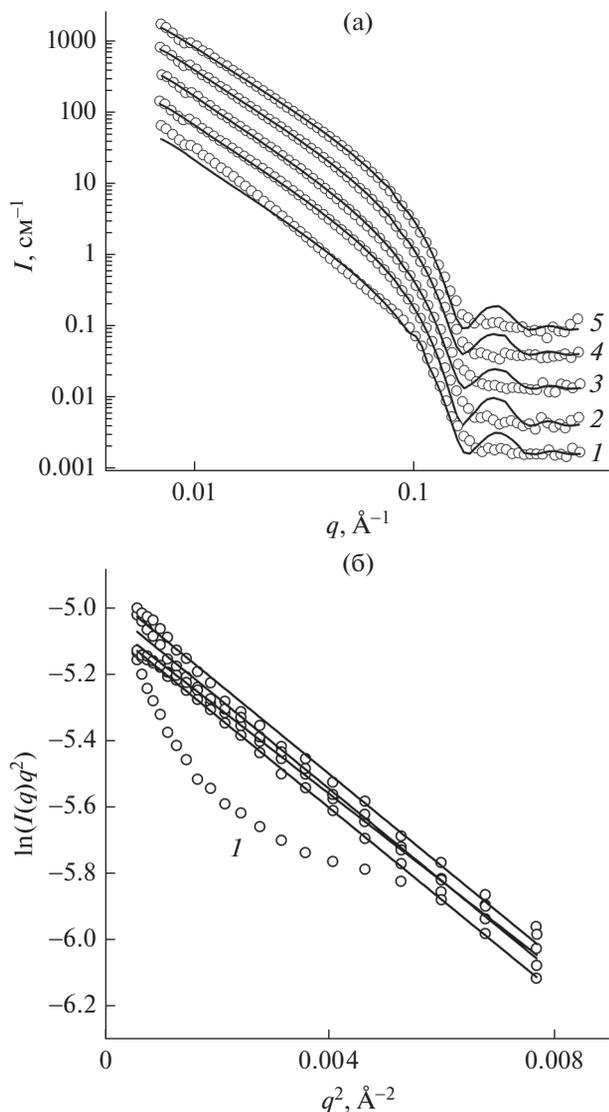


Рис. 2. Кривые МУРН для образцов ДМФХ в жидкокристаллической фазе при $T = 30^\circ\text{C}$, экструдированных через фильтры с диаметром пор 1000 Å и содержащих ионы Mg^{2+} в концентрациях 0 мМ (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 30 мМ (5). Фитирование выполнено с помощью модели сферических везикул (а). Построение Кратки–Порода в координатах $\ln(I(q)q^2)$ от q^2 при тех же концентрациях ионов Mg^{2+} (б).

кривые МУРН образцов, содержащих Mg^{2+} и Co^{2+} (рис. 2 и 3).

Толщина бислоя d_b была получена с использованием двух представленных выше моделей (т.е. Кратки–Порода и сферические везикулы). Поскольку тенденции концентрационных зависимостей не отличались, в дальнейшем мы представим результаты только для модели сферических везикул. Площадь A_L , приходящаяся на одну молекулу фосфолипида, была рассчитана из полученных значений d_b по формуле $A_L = 2V_L/d_b$, где

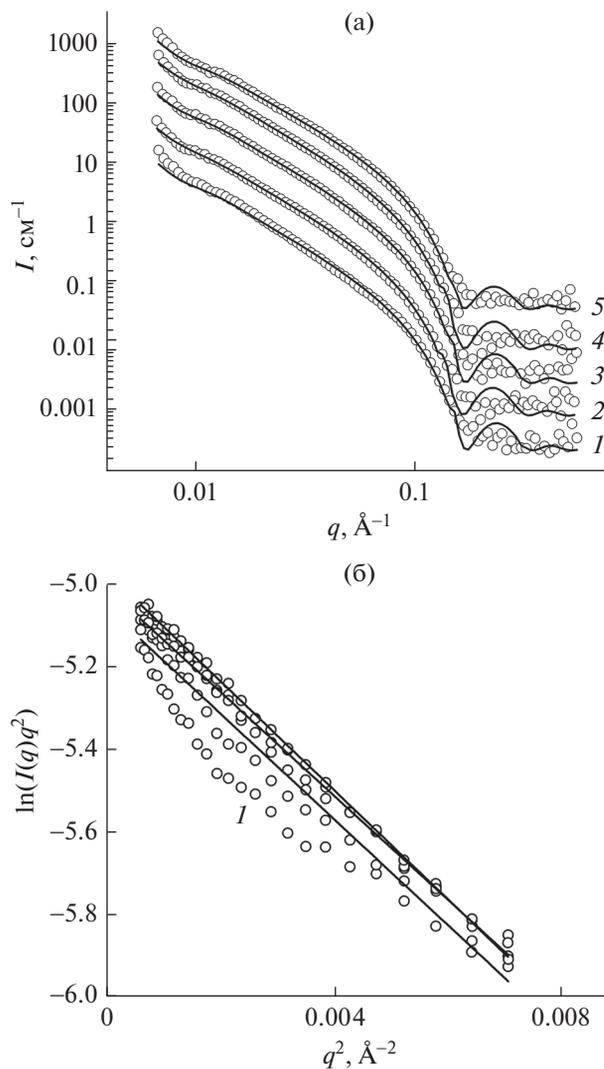


Рис. 3. Кривые МУРН для образцов ДМФХ в жидкокристаллической фазе при $T = 30^\circ\text{C}$, экструдированных через фильтры с диаметром пор 500 Å и содержащих ионы Co^{2+} в концентрациях 0 (1), 1 (2), 2 (3), 10 (4), 30 мМ (5). Фитирование выполнено с помощью модели сферических везикул (а). Построение Кратки–Порода в координатах $\ln(I(q)q^2)$ от q^2 при тех же концентрациях ионов Co^{2+} (б).

V_L – объем, занимаемый одной молекулой фосфолипида. Согласно литературным данным, для ДМФХ при температуре 30°C V_L составляет 1101 \AA^3 [25], для ДМФХ в гель-фазе при 20°C $V_L = 1041 \text{ \AA}^3$ [26]. Для ДМФХ без добавок получены следующие значения: в ЖК-фазе $d_b = 36.2 \pm 0.7 \text{ \AA}$ и $A_L = 60.8 \pm 0.7 \text{ \AA}^2$ при экструдировании везикул через фильтры с диаметром пор 1000 Å, $d_b = 36.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$ и $A_L = 61.0 \pm 0.4 \text{ \AA}^2$ при экструдировании через фильтры 500 Å; в гель-фазе аналогично: $d_b = 37.8 \pm 0.7 \text{ \AA}$ и $A_L = 55.1 \pm 0.7 \text{ \AA}^2$, $d_b = 38.7 \pm 0.8 \text{ \AA}$ и $A_L = 53.8 \pm 0.8 \text{ \AA}^2$. Следовательно, полученные

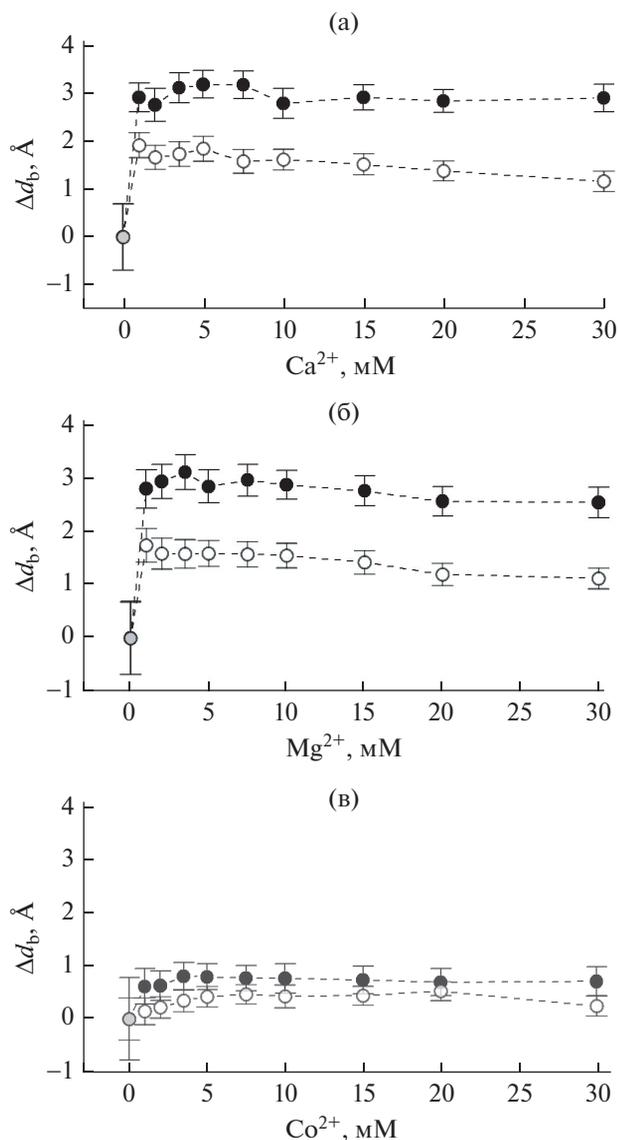


Рис. 4. Зависимость изменения толщины мембраны в липидных системах ДМФХ, находящихся в ЖК-фазе (○) и гель-фазе (●), от концентрации ионов (а) Ca^{2+} ; (б) Mg^{2+} ; (в) Co^{2+} .

различия в значениях толщины и площади на один липид при экструдировании через фильтры с разными диаметрами пор являются несущественными, в особенности для липидных систем ДМФХ в ЖК-фазе. Более того, эти результаты прекрасно совпадают с ранее представленными результатами в работе [27] для мембраны в везикулах ДМФХ без добавок в ЖК-фазе ($T = 30^\circ\text{C}$): $d_b = 36.3 \text{ \AA}$ и $A_L = 60.6 \text{ \AA}^2$.

На рис. 4 представлены графики изменений толщины мембраны ДМФХ, находящейся в ЖК- и гель-фазах, в зависимости от концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} . Для Co^{2+} изменения чрезвычайно слабые. Однако в случае Ca^{2+} и Mg^{2+} наблюда-

ются изменения толщины мембран ДМФХ. В диапазоне концентраций 0–1 мМ ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} толщина мембраны увеличивается, а затем наблюдается слабая тенденция к уменьшению ее толщины в ЖК-фазе; в гель-фазе уменьшение не происходит (в случае Ca^{2+}), либо оно слабое (в случае Mg^{2+}). Для всех изменений толщины в ЖК-фазе характерны относительно малые значения (в ЖК-фазе $\sim 2 \text{ \AA}$; в гель-фазе все изменения $\sim 3 \text{ \AA}$).

Для мембран, содержащих ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , в ЖК-фазе наблюдается резкое увеличение толщины бислоя вплоть до максимального значения: $d_b = 38.1 \pm 0.3 \text{ \AA}$ в случае Ca^{2+} и $d_b = 38.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$ для Mg^{2+} . В сравнении с ДМФХ без добавок толщина мембраны увеличивается на значения $\Delta d_b = 1.9 \pm 0.9 \text{ \AA}$ и $\Delta d_b = 1.8 \pm 1.0 \text{ \AA}$ для Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно. Далее в зависимостях отмечается тенденция к уменьшению d_b ($\sim 0.8 \text{ \AA}$ для ДМФХ + Ca^{2+} и 0.6 \AA для ДМФХ + Mg^{2+}) в диапазоне 1–30 мМ. В случае гель-фазы ДМФХ происходит резкое увеличение толщины: с $d_b = 37.8 \pm 0.7 \text{ \AA}$ до $d_b = 40.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$ при добавлении в ДМФХ ионов Ca^{2+} в концентрации 1 мМ, что соответствует изменению на $\Delta d_b = 2.9 \pm 1.0 \text{ \AA}$. В случае Mg^{2+} также отмечено резкое увеличение: $\Delta d_b = 2.8 \pm 1.1 \text{ \AA}$.

Изменение площади, приходящейся на одну молекулу фосфолипида A_L , обратно пропорционально изменению толщины мембраны d_b . Таким образом, зависимость изменений значений A_L от концентрации ионов является зеркальным отражением зависимостей d_b . При добавлении солей в концентрации 1 мМ A_L уменьшается на $3.0 \pm 1.3 \text{ \AA}^2$ и $4.0 \pm 1.0 \text{ \AA}^2$ (Ca^{2+}), $2.8 \pm 1.0 \text{ \AA}^2$ и $4.0 \pm 1.1 \text{ \AA}^2$ (Mg^{2+}) в ЖК- и гель-фазах соответственно. Следовательно, добавки солей (при 1 мМ) приводят к тому, что мембрана оказывается более плотно упакованной по сравнению с ДМФХ, не содержащем ионов. Однако при дальнейшем росте концентрации этих катионов A_L начинает увеличиваться (в ЖК-фазе), либо почти не изменяется (в гель-фазе).

ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно многочисленным исследованиям, в нейтральной среде P^-N^+ -диполь фосфолипида расположен вдоль касательной к поверхности мембраны и может свободно вращаться вокруг нормали бислоя, как представлено в работах [14, 28–30] и на рис. 5а. В этих работах, несмотря на [31–33], было показано, что увеличение толщины мембраны может объясняться электрическим полем, возникающим в результате связывания ионов с отрицательным зарядом в голове фосфолипида и ориентирующим P^-N^+ -диполь вдоль

нормали бислоя. При этом известно, что изменение толщины мембраны, например, ДПФХ, происходит как в однослойных везикулах, так и в ориентированных мультислойных мембранах: методами малоуглового рассеяния нейтронов на везикулах обнаружен максимум толщины мембраны (при концентрации ионов $\text{Ca}^{2+} \sim 2\text{--}3\text{ мМ}$), что подтверждается экспериментами по нейтронной дифракции на ориентированных мультислойных мембранах в той же системе ДПФХ + Ca^{2+} [14, 28]. Это позволяет на представленном диапазоне концентраций утверждать об изменениях толщины мембраны, вызванных именно электростатическими взаимодействиями, а также предположить для наших систем наличие аналогичных процессов, обсужденных в работе [24] лишь в диапазоне концентраций 0–1 мМ ионов Ca^{2+} . При этом существенное влияние кривизны поверхности на толщину мембраны в везикулах исключается.

Компьютерным моделированием установлено, что локализация Ca^{2+} и Mg^{2+} отмечается у фосфатных и эфирных связей карбоксильных групп ДМФХ [34]. Кроме того, связанные ионы вызывают дегидратацию мембраны, приводящую к образованию более плотной фосфолипидной упаковки, о чем свидетельствует в нашем эксперименте уменьшение площади на один липид (в диапазоне концентраций 0–1 мМ ионов Ca^{2+}). При этом Ca^{2+} эффективнее дегидратирует мембрану [35], если сравнить с Mg^{2+} , сильное сродство к гидратации которого затрудняет связывание с фосфолипидами [36].

Вследствие связывания с мембраной ионов электрическое поле реорганизует фосфолипиды в мембране так, что отрицательно заряженные фосфатные группы соседних молекул ориентируются в сторону положительно заряженных фосфолипидов с образованием ионных мостиков (рис. 5б) [33]. Следовательно, достаточно сильное кулоновское взаимодействие в образующихся ионных мостиках $\text{PO}_4^- - \text{Me}^{2+} - \text{PO}_4^-$ приводит к уменьшению площади на один липид и последовательному увеличению толщины. При этом формирование ионных мостиков является достаточно быстрым процессом, приводящим к перемещению ионов из раствора в мембрану [37].

В наших образцах дальнейшее увеличение концентрации ионов в растворе, по-видимому, приводит к насыщению изменений структуры мембраны. Это может объясняться отсутствием свободных мест для формирования ионных мостиков. Однако более вероятно, что здесь происходит влияние пространственных ограничений, не позволяющих далее изменять структуру мембраны, т.е. невозможность ее последующего сжатия в латеральном направлении. Тем не менее,

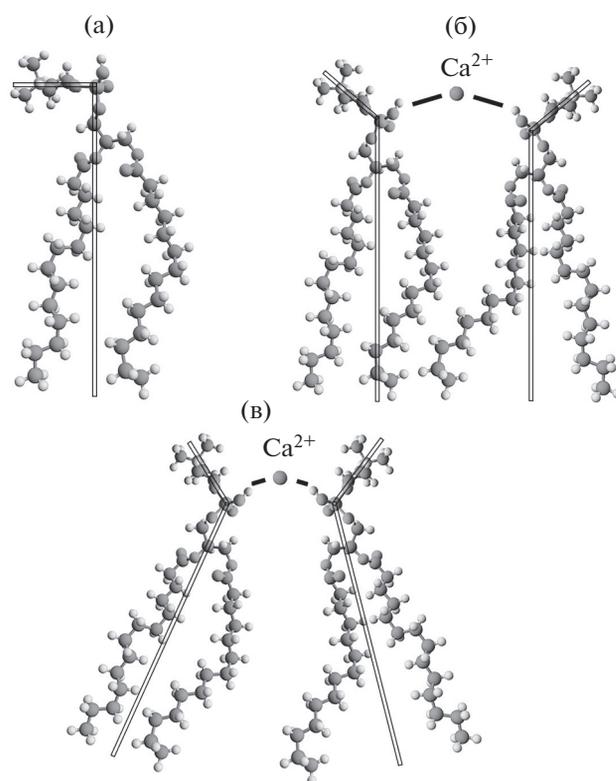


Рис. 5. Графическая интерпретация эффекта изменения толщины мембраны ДМФХ: а – молекула ДМФХ (прямыми линиями представлена огрубленная модель молекулы); б – формирование ионного мостика $\text{PO}_4^- - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^-$ путем электростатического притяжения соседних фосфолипидов к иону; а также изменение пространственной ориентации $P^- - N^+$ -диполей фосфолипидов; в – наклон фосфолипидов относительно нормали бислоя.

тенденция к уменьшению толщины в диапазоне 1–30 мМ, наблюдаемая при увеличении количества ионов в мембране, может возникать из-за избыточного латерального давления в гидрофобной области мембраны, что приводит к наклону молекул фосфолипидов относительно нормали бислоя (рис. 5в). Отметим, что Д. Хастер с коллегами сообщали о влиянии ионов Ca^{2+} на гидрофобные цепи ДМФХ [31].

В гель-фазе эффект изменения структурных параметров мембраны ДМФХ в диапазоне 1–30 мМ выражен слабо, поскольку мембрана более жесткая, чем в ЖК-фазе. Кроме того, коэффициент самодиффузии молекул ДМФХ в ЖК-фазе на порядок превышает соответствующее значение гель-фазы [38]. Вероятно, это препятствует наклону фосфолипидов относительно нормали. Согласно полученным экспериментальным результатам для ионов Mg^{2+} , которые аналогичны результатам по ионам Ca^{2+} , взаимодействия ДМФХ

с Mg^{2+} могут быть описаны в рамках одной и той же модели. Таким образом, мы распространяем представленную модель взаимодействия на наши системы, содержащие везикулы ДМФХ с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Для описанной реорганизации фосфолипидных молекул необходимо наличие дальнедействующего электростатического притяжения между комплексами фосфолипид-ион. Электростатическое влияние ионов в растворе с диэлектрической проницаемостью, равной диэлектрической проницаемости головной группы фосфолипидов в латеральном направлении, ϵ_r ($\epsilon_r = 75$ [39]), описывается длиной экранирования Дебая [40]:

$$b = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k T}{e^2 \sum n_i z_i^2}}, \quad (7)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, n_i – концентрация ионов сорта i , z_i – заряд иона сорта i . При увеличении концентрации ионов длина экранирования Дебая уменьшается: $b = 55-10 \text{ \AA}$ в диапазоне 1–30 мМ. Эти значения по порядку величины превосходят характерные средние расстояния между фосфолипидами $l = \sqrt{A_L} \sim 7.5 \text{ \AA}$. Таким образом, мы полагаем, что в силу реорганизации фосфолипидов (при концентрации < 30 мМ) длина экранирования Дебая липидной системы, включающей в себя связанные с фосфолипидами ионы, не достигнута значением l при всех исследуемых концентрациях ионов в растворе.

Отметим, что длина экранирования Дебая также тесно коррелирует с зарядовой плотностью мембраны, а именно со средним расстоянием между ионами, связанными с фосфолипидами. Количество ионов, связанных с мембраной, может быть оценено изотермой адсорбции Ленгмюра в виде [14]:

$$\frac{X_b}{1 - nX_b} = K (C_{Ca^{2+}} - X_b C_l), \quad (8)$$

где X_b – отношение числа связанных ионов к общему числу фосфолипидных молекул (моль/моль), n – количество фосфолипидных молекул, связанных с одним ионом Ca^{2+} , $C_{Ca^{2+}}$ – концентрация ионов Ca^{2+} , K – константа связывания. В работе [24] оценивается константа связывания ионов Ca^{2+} в везикулах ДМФХ в ЖК-фазе на уровне 19 M^{-1} , что согласуется с другим исследованием, связанным с мембранами ДПФХ + Ca^{2+} [41]. Значение n принимают равным 1 или 2, что соответствует связыванию иона с одной или двумя фосфолипидными молекулами соответственно [41, 42]. В диапазоне концентрации 1–30 мМ ионов Ca^{2+} расчеты X_b для разных n существенно не различаются и составляют порядка 15 ионов на 1000 молекул фосфолипида ДМФХ при 1 мМ (324

на 1000 при 30 мМ). Близкое значение было получено в работе [43] для систем ДПФХ + Na^+ при 1 мМ (22–24 иона на 1000 молекул ДПФХ). Таким образом, среднее расстояние между ионами при условии их равномерного распределения на поверхности мембраны составляет 62 \AA при 1 мМ (13.5 \AA при 30 мМ), что превышает рассчитанные длины экранирования Дебая на всем исследуемом концентрационном диапазоне. Это подтверждает отсутствие взаимодействия между ионами, потенциально приводящее к их отталкиванию.

Ионы Co^{2+} слабо влияют на структурные параметры мембраны ДМФХ. Следовательно, электростатические взаимодействия в бислое, представленные в модели взаимодействия ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с фосфолипидами ДМФХ, несколько другие и слабо выражены по сравнению с Ca^{2+} и Mg^{2+} . Это может напрямую зависеть от разных физических свойств этих ионов, а также объясняться различной гидратацией, силой и местами связывания ионов с головными группами фосфолипидов. Например, в работе [4] были определены константы связывания Ca^{2+} и Mg^{2+} с яичным лецитином: $K = 40 \text{ M}^{-1}$ и 30 M^{-1} для Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно, что говорит о сильном связывании этих катионов в отличие от Co^{2+} , который связывается относительно слабо ($K = 1.2 \text{ M}^{-1}$ при 10 мМ) [44] и практически не затрагивает жесткость мембраны и размер везикул ДМФХ [45].

Кроме того, важно рассмотреть размеры ионов, поскольку меньшие размеры иона способствуют созданию сильных электрических полей, что приводит к большим значениям энергии гидратации [46]. К примеру, ион Ca^{2+} обладает ионным радиусом 1.00 \AA , в то время как Mg^{2+} – лишь 0.72 \AA [33, 47]. Co^{2+} имеет ионный радиус, близкий к Mg^{2+} , а именно 0.75 \AA [48]. В работе [28] было показано, что разное влияние двухвалентных ионов металлов на толщину фосфолипидных мембран также обусловлено и индивидуальными особенностями ионов при их гидратации. В нашем случае известно, что Co^{2+} имеет 6 молекул в первой гидратной оболочке. В то же время похожим расположением обладают молекулы воды около ионов Mg^{2+} (от 6 до 7) и Ca^{2+} (6–8) [33, 47, 49]. Более того, электрическое поле этих ионов распространяется за пределы первой гидратной оболочки, поляризуя молекулы воды во второй оболочке и модифицируя сеть водородных связей. Поэтому расположение молекул воды для этих катионов во второй гидратной оболочке различными методами определяется в следующем виде [47–49]: от 1 до 6 молекул воды для Ca^{2+} , 7 (12) для Mg^{2+} и 5.7 (9.6) для Co^{2+} .

Из изложенного выше следует, что катионы Co^{2+} при гидратации по физическим свойствам принципиально не отличаются, например, от

ионов Mg^{2+} , и занимают некоторое “промежуточное” положение по своим параметрам между Mg^{2+} и Ca^{2+} . Однако, вместе с тем важным является тот факт, что кобальт является переходным металлом, имея на внешней оболочке 7 *d*-электронов. В связи с этим Co^{2+} в водных растворах формирует высокоспиновые комплексы с упорядоченным октаэдрическим расположением молекул воды в первой гидратной оболочке [50, 51]. Вероятно это приводит к расщеплению вырожденных электронных состояний и появлению новых состояний не только с большей энергией, но и с меньшей, приводящей к увеличению стабильности иона в поле молекул воды, что может затруднять связывание ионов Co^{2+} с головой фосфолипидов, в частности, с отрицательно заряженными группами PO_4 и CO_2 , которые обладают вакантными высокоэнергетическими орбиталями [18]. Такая специфичность связывания тесно коррелирует с локализацией ионов около отдельных атомных групп головы фосфолипида в мембране, во многом зависящей и от концентрации ионов в растворе.

В заключение отметим, что на основе такого рассмотрения взаимодействий ионов с молекулами воды, а также полученных экспериментальных результатов в этой работе становится очевидна различная специфичность связывания и локализация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} в головных группах фосфолипидов ДМФХ. При этом подчеркнем, что различия в локализации ионов и вызванные ими изменения толщины мембран могут вместе или по отдельности влиять на конформации и функции различных мембранных белков и пептидов, обладающих зарядом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов показано, что катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} вызывают схожие структурные изменения в мембранах ДМФХ путем конформационных изменений головных групп и формированием ионных мостиков на всем диапазоне исследуемых концентраций ионов. В диапазоне концентраций 1–30 мМ происходит реорганизация фосфолипидных молекул в мембране с наклоном гидрофобных хвостов. Однако в случае катионов Co^{2+} все эти изменения выражены крайне слабо, что может объясняться местами связывания Co^{2+} , отличными от Ca^{2+} и Mg^{2+} . Также показано, что модель электростатического взаимодействия, ранее развитая для систем ДПФХ (ДМФХ) + Ca^{2+} , может быть расширена и на системы ДМФХ + Mg^{2+} .

Установлено, что на структурные изменения мембраны, индуцируемые катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , также влияет и термодинамическая фаза липид-

ных систем ДМФХ. В гель-фазе происходят выраженные конформационные изменения головных групп фосфолипидов (изменение толщины на 1/3 больше, чем в ЖК-фазе). С другой стороны, уменьшение толщины мембраны, связанное с наклоном фосфолипидов в бислое в диапазоне 1–30 мМ, проявляется слабее по сравнению с ЖК-фазой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-20186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pabst G., Kučerka N., Nieh M.-P., Rheinstädter M.C., Katsaras J.* // Chemistry and Physics of Lipids. 2010. V. 163. P. 460. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2010.03.010>
2. *Alberts B., Johnson A., Lewis J., Morgan D., Raff M., Roberts K., Walter P.* Molecular Biology of the Cell. 6th edition. Garland Science, 2015. 1465 p.
3. *Lo Nostro P., Ninham B.W.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 2286. <https://doi.org/10.1021/cr200271j>
4. *Tatulian S.A.* // Eur. J. Biochem. 1987. V. 170. P. 413. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1987.tb13715.x>
5. *Kučerka N., Papp-Szabo E., Nieh M.-P., Harroun T.A., Schooling S.R., Penczer J., Nicholson E.A., Beveridge T.J., Katsaras J.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 8057. <https://doi.org/10.1021/jp8027963>
6. *Beto J.A.* // Clinical Nutrition Research. 2015. V. 4. P. 1. <https://doi.org/10.7762/cnr.2015.4.1.1>
7. *Gröber U., Schmidt J., Kisters K.* // Nutrients. 2015. V. 7. P. 8199. <https://doi.org/10.3390/nu7095388>
8. *Bánfalvi G.*, Heavy Metals, Trace Elements and Their Cellular Effects, in Cellular Effects of Heavy Metals / Ed. Bánfalvi G. Springer Netherlands, 2011. P. 3. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0428-2_1
9. *Petrache H.I., Zemb T., Belloni L., Parsegian V.A.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. P. 7982. <https://doi.org/10.1073/pnas.0509967103>
10. *Lis L.J., Lis W.T., Parsegian V.A., Rand R.P.* // Biochemistry. 1981. V. 20. P. 1771. <https://doi.org/10.1021/bi00510a010>
11. *Sinn C.G., Antonietti M., Dimova R.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 282. P. 410. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.014>
12. *Lee A.* // Biochimica et Biophysica Acta. 2004. V. 1666. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2004.05.012>
13. *Kučerka N., Nieh M.-P., Penczer J., Sachs J.N., Katsaras J.* // Gen. Physiol. Biophys. 2009. V. 28. P. 117. https://doi.org/10.4149/gpb_2009_02_117
14. *Uhríková D., Kučerka N., Teixeira J., Gordeliy V., Baggavý P.* // Chemistry and Physics of Lipids. 2008. V. 155. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2008.07.010>

15. *Kučerka N., Pencer J., Sachs J.N., Nagle J.F., Katsaras J.* // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 1292.
<https://doi.org/10.1021/la062455t>
16. *Kuklin A.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Kovalev Y.S., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotnin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B., Gorshkova Y.E., Erhan R.V., Kutuzov S.A., Soloviev A.G., Gordelii V.I.* // *J. Physics: Conference Series*. 2011. V. 291. P. 7.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013>
17. *Kuklin A.I., Rogov A.D., Gorshkova Y.E., Utrobin P.K., Kovalev Y.S., Rogachev A.V., Ivankov O.I., Kutuzov S.A., Soloviev D.V., Gordelii V.I.* // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. 2011. V. 8. P. 119.
<https://doi.org/10.1134/S1547477111020075>
18. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V., Kuklin A.I.* // *J. Physics: Conference Series*. 2017. V. 848. P. 7.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
19. *Feigin L.A., Svergun D.I.* *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Springer US, 1987. 335 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0>
20. *Киселев М.А., Ломбарде Д., Киселев А.М., Лезу П., Аксенов В.Л.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2003. № 11. С. 24.
21. *Kučerka N., Kiselev M.A., Balgavý P.* // *Eur. Biophys. J.* 2004. V. 33. P. 328.
<https://doi.org/10.1007/s00249-003-0349-0>
22. *Guinier A., Fournet G.* *Small-Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley and Sons, N.Y., 1955. 268 p.
23. *SasView (2020) Sas View for Small Angle Scattering Analysis.* <https://www.sasview.org/>. Cited 25 May 2020.
24. *Горшкова Ю.Е.* Структура и взаимодействие липидных мембран в присутствии ионов кальция и полярных молекул по данным малоуглового рассеяния: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Дубна: ОИЯИ, 2017. 139 с.
25. *Nagle J.F., Tristram-Nagle S.* // *Biochimica et Biophysica Acta*. 2000. V. 1469. P. 159.
[https://doi.org/10.1016/S0304-4157\(00\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4157(00)00016-2)
26. *Nagle J.F., Wilkinson D.A.* // *Biophysical Journal*. 1978. V. 23. P. 159.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(78\)85441-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(78)85441-1)
27. *Kučerka N., Tristram-Nagle S., Nagle J.F.* // *J. Membrane Biol.* 2005. V. 208. P. 193.
<https://doi.org/10.1007/s00232-005-7006-8>
28. *Kučerka N., Dushanov E., Kholmurodov K.T., Katsaras J., Uhríková D.* // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 3134.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03228>
29. *Seelig J.* // *Cell Biology International Reports*. 1990. V. 14. P. 353.
[https://doi.org/10.1016/0309-1651\(90\)91204-H](https://doi.org/10.1016/0309-1651(90)91204-H)
30. *Izumitani Y.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 166. P. 143.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1281>
31. *Huster D., Paasche G., Dietrich U., Zschörnig O., Gutberlet T., Gawrisch K., Arnold K.* // *Biophysical Journal*. 1999. V. 77. P. 879.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(99\)76939-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(99)76939-0)
32. *Zidovetzki R., Atiya A.W., De Boeck H.* // *Membrane Biochemistry*. 1989. V. 8. P. 177.
<https://doi.org/10.3109/09687688909025830>
33. *Binder H., Zschörnig O.* // *Chemistry and Physics of Lipids*. 2002. V. 115. P. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(02\)00005-1](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(02)00005-1)
34. *Le C.T.M., Hourri A., Balage N., Smith B.J., Mechler A.* // *Frontiers in Materials*. 2019. V. 5. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00080>
35. *Kanti De S., Kanwa N., Ahamed M., Chakraborty A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* V. 20. P. 14796.
<https://doi.org/10.1039/c8cp01774c>
36. *Yang J., Calero C., Bonomi M., Martí J.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 4495.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00540>
37. *Javanainen M., Melcrová A., Magarkar A., Jurkiewicz P., Hof M., Jungwirth P., Martinez-Seara H.* // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 5380.
<https://doi.org/10.1039/c7cc02208e>
38. *Scomparin C., Lecuyer S., Ferreira M., Charitat T., Tinland B.* // *Eur. Phys. J. E.* 2009. V. 28. P. 211.
<https://doi.org/10.1140/epje/i2008-10407-3>
39. *Stern H.A., Feller S.E.* // *J. Chemical Physics*. 2003. V. 118. P. 3401.
<https://doi.org/10.1063/1.1537244>
40. *Moore J.M.* *Physical Chemistry*. 4th edition. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1972. 859 p.
41. *Satoh K.* // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1995. V. 1239. P. 239.
[https://doi.org/10.1016/0005-2736\(95\)00154-U](https://doi.org/10.1016/0005-2736(95)00154-U)
42. *Altenbach C., Seelig J.* // *Biochemistry*. 1984. V. 23. P. 3913.
<https://doi.org/10.1021/bi00312a019>
43. *Chibowski E., Szczeń A.* // *Adsorption*. 2016. V. 22. P. 755.
<https://doi.org/10.1007/s10450-016-9767-z>
44. *McLaughlin A., Grathwohl C., McLaughlin S.* // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1978. V. 513. P. 338.
[https://doi.org/10.1016/0005-2736\(78\)90203-1](https://doi.org/10.1016/0005-2736(78)90203-1)
45. *Umbaar J., Kerek E., Prenner E.J.* // *Chem. Phys. Lipids*. 2018. V. 210. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2017.11.016>
46. *Eriksson E.* *Principles and Applications of Hydrochemistry*. Springer Netherlands, 1985. 188 p.
<https://doi.org/10.1007/978-94-009-4836-5>
47. *David F., Vokhmin V., Ionova G.* // *J. Molecular Liquids*. 2001. V. 90. P. 45.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00106-4)
48. *Marcus Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. V. 87. P. 2995.
<https://doi.org/10.1039/FT9918702995>
49. *Ohtaki H., Radnai T.* // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 1157.
<https://doi.org/10.1021/cr00019a014>
50. *Ohtaki H., Yamatera H.* *Structure and Dynamics of Solutions*. Elsevier: Science & Technology, Oxford, United Kingdom, 1992. 350 p.
51. *Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Ravera E.* *NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobiomolecules and Models*. 2nd Edition. Elsevier, 2016. 508 p.
52. *Crichton R.* *Biological Inorganic Chemistry: a New Introduction to Molecular Structure and Function*. 3rd edition. Elsevier, 2018. 669 p.

The Effect of Divalent Ions on the Bilayer Structure of Dimyristoylphosphatidylcholine Vesicles

S. A. Kurakin^{1,2,*}, E. V. Ermakova², O. I. Ivankov^{2,3,4}, S. G. Smerdova⁵, N. Kučerka^{2,6,**}

¹*Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

²*Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

⁴*Institute for safety problems of nuclear power plants NAS of Ukraine, Kyiv, 03028 Ukraine*

⁵*Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

⁶*Department of Physical Chemistry of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University in Bratislava, Bratislava, 832 32 Slovakia*

*e-mail: ksa18@list.ru

**e-mail: kucerka@nf.jinr.ru

We have studied changes in the structural parameters of 1,2-dimyristoyl-*sn*-3-phosphatidylcholine (DMPC) unilamellar vesicles at a concentration series 0–30 mM of divalent metal cations Ca²⁺, Mg²⁺, and Co²⁺ by means of small-angle neutron scattering (SANS). The membrane structural parameters (thickness and area per lipid) were obtained at different concentrations of cations in the gel and fluid phases of membrane. Both Ca²⁺ and Mg²⁺ ions at the concentrations of 0–1 mM increase the membrane thickness by 1.9 Å and 2.9 Å in the fluid and gel phase, respectively. In the concentration range of 1–30 mM, either a weak tendency to a thickness decrease of ~ 1 Å is observed, or the thickness does not change at all. In the case of Co²⁺ ions, all changes are extremely weak. We advocate a model of electrostatic interactions for these systems that encompasses the formation of ion bridges between lipid head-groups. Using the Langmuir adsorption isotherm, we estimate the fraction of Ca²⁺ ions bound to the DMPC membrane. The developed model is of an interest to future studies of membrane interactions with various charged peptides, such as those from the amyloid-β family.

Keywords: lipid membranes, metal ions, thermodynamic phase, small-angle neutron scattering, membrane thickness, area per lipid.

УДК 621.384.6

ЭФФЕКТЫ ПРИ СКОЛЬЗЯЩЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МИКРОФОКУСНОГО ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРОТЯЖЕННОСТИ

© 2021 г. М. М. Рычков^{а, *}, В. В. Каплин^а, В. А. Смолянский^{а, **}

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: rychkov@tpu.ru

**e-mail: vsmol@tpu.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 26.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования скользящего взаимодействия микрофокусного тормозного излучения с краевыми поверхностями пластиковых и стальных пластин. Для экспериментов использовалось жесткое тормозное излучение, генерированное при скользящем падении внутреннего пучка электронов бетатрона Б-18 с энергией 18 МэВ на поверхность тонкой танталовой фольги толщиной 13 мкм и длиной 2.5 мм вдоль пучка электронов. Мишень устанавливалась вдоль направления электронного пучка с помощью внутреннего гониометра. Поэтому линейный микрофокус излучения, испущенного вдоль Та-мишени, был шириной 13 мкм. При использовании генерированного излучения получены увеличенные изображения пластиковых пластин толщиной 4 и 10 мм, стальных пластин толщиной 10, 5 и 0.9 мм и свинцовых фольг толщиной 25 мкм. Показано, что качественные изображения объектов реализуются за счет малого горизонтального размера источника излучения, когда краевые поверхности пластин ориентируются под скользящими углами к оси конуса излучения. Обсуждается возможное участие в формировании изображений краевого фазового контраста, который определяется рефракцией излучения на боковых гранях пластин. Проведено сравнение результатов с результатами по краевому контрасту, полученными при использовании микрофокусного тормозного излучения из Si-мишени толщиной 8 мкм, ориентированной вдоль пучка электронов бетатрона Б-18.

Ключевые слова: микрофокусное тормозное излучение, скользящее взаимодействие излучения с поверхностями, краевые абсорбционный и фазовый контрасты.

DOI: 10.31857/S1028096021030122

ВВЕДЕНИЕ

При использовании тонких кремниевых и танталовых мишеней в бетатроне Б-18 с энергией электронов 18 МэВ было показано, что, если тонкую мишень с толщиной, гораздо меньшей диаметра пучка электронов (1.4 мм), устанавливают вдоль пучка электронов под скользящим углом, то излучение в направлении вдоль поверхности мишени имеет узкий линейный микрофокус, ширина которого равна толщине мишени [1–5]. Отметим, что использование узких мишеней в циклических ускорителях для генерации тормозного излучения с фокусом меньшим, чем диаметр пучка электронов, было рассмотрено ранее в [6, 7].

При использовании Si-мишеней толщиной 50 и 8 мкм и длиной вдоль пучка электронов 4 мм было подробно исследовано формирование увеличенных изображений проволочных элементов

эталона Duplex IQI [8]. Показано, что микрофокус источника излучения обеспечивает высококонтрастные радиографические изображения пары Pt-проволок эталона диаметром 50 мкм. Исследования зависимости контрастности изображений от положения эталона в конусе излучения показали изменение эффективного горизонтального размера такого протяженного вдоль пучка электронов источника излучения, что объясняется зависимостью проекции источника от направления эмиссии излучения относительно плоскости мишени.

В работе [5] также было показано, что для микрофокусного тормозного излучения бетатрона с Si-мишенью толщиной 8 мкм, ориентированной вдоль пучка электронов, реализуется краевой фазовый контраст, который в случае полихроматического тормозного излучения определяется эф-

фектом преломления излучения на краевой поверхности пластины [9].

В [10] краевой рефракционный контраст был исследован с использованием тормозного излучения, генерированного в микромишенях, установленных в миниатюрном синхротроне MIRRORCLE-6X с энергией электронов 6 МэВ. Было показано, что эффект преломления излучения на краевой поверхности образцов в виде пластиковых пластин и стержней определяет картину взаимодействия излучения с поверхностями. Из-за малой толщины мишеней вдоль пучка электронов основной вклад вносило излучение с энергией фотонов 10–50 кэВ, которое было значительным в спектре генерированного излучения и доминировало в формировании радиографических изображений объектов.

В настоящее время эффекты, связанные с фазой рентгеновских волн, широко используются для получения увеличенных изображений малых объектов с усиленным контрастом. Как было показано в первых работах, для этого могут использоваться синхротронное излучение [11], излучение рентгеновских трубок [12] и излучение фемтосекундной лазерной плазмы [13, 14].

В работе [15] были представлены результаты по генерации микрофокусного жесткого тормозного излучения при скользющем падении электронов пучка бетатрона с энергией 18 МэВ на поверхность танталовой фольги толщиной 13 мкм и длиной 2.5 мм вдоль пучка электронов. Была показана значительная зависимость угловых распределений жесткого тормозного излучения от ориентации тонкой мишени, что не наблюдается при нормальном падении электронов на ее поверхность.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по исследованию скользющего взаимодействия микрофокусного жесткого тормозного излучения, генерированного электронами с энергией 18 МэВ в бетатронной Та-мишени, с краевыми поверхностями пластиковых пластин толщиной 10 и 4 мм, стальных пластин толщиной 10, 5 и 0.9 мм и свинцовых фольг толщиной 25 мкм. Представленные результаты (когда мягкая часть спектра излучения подавлена поглощением в тяжелом материале Та-мишени) показаны в сравнении с результатами, полученными при использовании микрофокусного излучения, генерированного в Si-мишени, когда излучение мягкой части спектра не поглощалось в более легком материале мишени и (в основном) формировало изображение объекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены на установке, которая использовалась ранее для подобных ис-

следований [1–5, 15]. Ускоренный пучок электронов бетатрона диаметром около $D_e = 1.4$ мм, смещенный действием обмотки сброса на установленную во внутреннем гониометре Та-мишень толщиной $t = 13$ мкм, высотой $H = 10$ мм и длиной $T = 2.5$ мм вдоль пучка электронов, генерировал тормозное излучение с линейным микрофокусом шириной $S_H = 13$ мкм в направлении вдоль плоскости мишени. Ширина микрофокуса источника S_H возрастает как $S_H = t + T \times |\theta_H|$ при увеличении угла испускания излучения θ_H относительно плоскости мишени вследствие увеличения проекции источника в этом направлении. Поэтому исследуемые краевые поверхности стальных пластин, установленных во внешнем гониометре перпендикулярно пучку излучения, ориентировались вдоль проекции плоскости Та-мишени и вдоль оси конуса излучения. Объекты исследования располагались во внешнем гониометре на расстоянии $L_1 = 46$ см от мишени и представляли собой пластиковые пластины толщиной 10 и 4 мм, стальные пластины толщиной 10, 5, и 0.9 мм и свинцовые фольги толщиной 25 мкм. Использовались дополнительные стальные пластины толщиной 15, 35 или 55 мм, которые устанавливались за исследуемыми объектами и служили поглотителями излучения мягкой части спектра.

Генерированное излучение выходило через окно экспериментальной камеры, закрытое лавсановой пленкой толщиной 50 мкм. Для получения фотографий угловых распределений излучения, рассеянного краями стальных пластин, использовалась регистрирующая излучение рентгеновская пленка AGFA NDT D4 PbVacuPac, установленная на расстоянии $L_2 = 114$ см от мишени. Полученные фотографии пучков рассеянного излучения обрабатывали на сканере для последующего анализа.

На рис. 1а показано положение пластины в пучке излучения. Фотография углового распределения излучения, генерированного электронами с энергией 18 МэВ, была получена при угле ориентации плоскости Та-мишени $\theta_0 = 0^\circ$ относительно направления пучка электронов. При $\theta_0 = 0^\circ$, т.е. при расположении мишени вдоль направления пучка электронов бетатрона, электроны попадают не только на торец мишени шириной 13 мкм, но и на ее поверхность (из-за бетатронных колебаний электронов). Угловое распределение генерированного тормозного излучения симметричное, но разделено светлой полосой, которая показывает направление плоскости мишени и определяется частичным поглощением мягкой части генерированного излучения в самой мишени. Край пластины располагался вдоль середины светлой размытой полосы, что соответствует линейному микрофокусу излучения с горизонтальным размером 13 мкм. Внешним гониометром

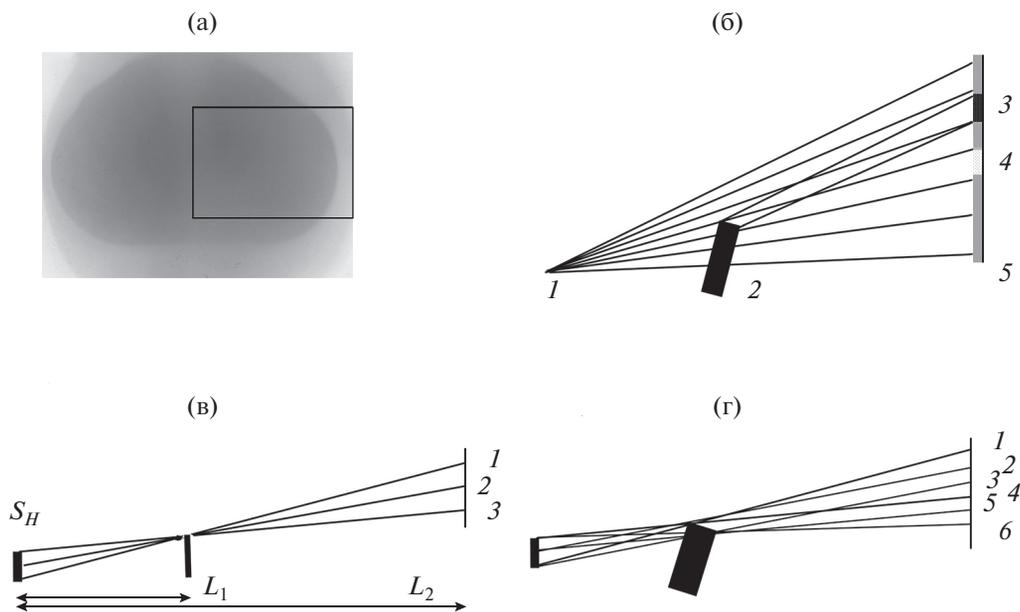


Рис. 1. Схема расположения пластины в пучке излучения (а); упрощенная схема взаимодействия пучка микрофокусного (1) излучения с краем пластины (2) с образованием областей повышенного (3) и пониженного (4) почернения на радиографической пленке (5) за счет эффекта рефракции (б); схема геометрического размытия (1–3) краевого изображения из-за размера S_H источника излучения (в); схема геометрического размытия (1–6) краевого изображения из-за наклона пластины (г).

можно было дополнительно ориентировать боковую поверхность пластины вдоль направления оси конуса излучения с шагом около 0.02° (рис. 1б), чтобы получить снимок с наиболее четким краевым изображением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлен фрагмент фотографии распределения излучения, которое взаимодействовало с краем эталонного прибора Duplex IQ1 [8], состоящего из пластиковой пластины толщиной 4 мм и ряда пар тонких W и Pt-проволок внутри. Прибор предназначен для измерения размеров фокусов источников рентгеновского излучения и определения относительной чувствительности радиографического метода определения малого объекта за толстой преградой, то есть определения качества радиографических снимков для неразрушающего контроля в различных условиях. Фотография была получена при использовании узкой (8 мкм) Si-мишени [5] длиной 4 мм вдоль пучка электронов. Прибор был расположен в гониометре перпендикулярно к пучку излучения на расстоянии $L_1 = 38$ см от мишени бетатрона, а его край – вдоль направления плоскости мишени. Фактически, данная фотография –

радиографический снимок края пластикового корпуса прибора Duplex IQ1, полученный с увеличением $K = L_2/L_1 = 3$. Снимок демонстрирует высокий абсорбционный контраст изображения пары 50 мкм Pt-проволок прибора вследствие (8 мкм) горизонтального размера источника излучения. Изображение верхнего края прибора, который перпендикулярен светлой полосе (направление проекции мишени) на снимке углового распределения излучения (как на рис. 1а для Та-мишени), размыто из-за большого вертикального размера источника излучения, который составляет около 1.4 мм. Однако наблюдается сложный контраст в изображении края прибора Duplex IQ1, боковая поверхность которого была ориентирована вдоль направления излучения с точностью около 0.02° . Дополнительно увеличенный снимок (рис. 2б) края прибора демонстрирует тонкую структуру краевого изображения, состоящую из узких темной и светлой полос. Полученное изображение – типичная картина для рефракционного контраста на резкой границе раздела двух сред с различной диэлектрической проницаемостью (dielectric permittivity), которая обусловлена эффектом преломления полихроматического излучения на поверхности раздела сред [9].

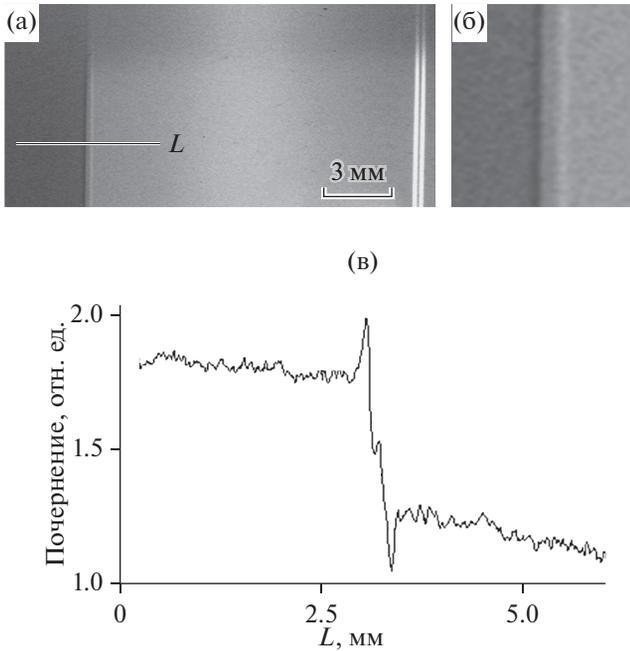


Рис. 2. Изображение угла прибора Duplex IQI, полученное с увеличением $\times 3$ и с использованием тормозного излучения, генерированного в узкой (8 мкм) Si-мишени (а); дополнительно увеличенный участок (б) снимка (а); денситограмма изображения (а) вдоль линии L (в).

На рис. 1б приведена упрощенная схема взаимодействия пучка микрофокусного I излучения с краем пластины 2 с образованием областей повышенного 3 и пониженного 4 почернения на радиографической пленке 5 за счет эффекта рефракции. Преломленный пучок излучения складывается с излучением, прошедшим рядом с краем пластины, что формирует узкие области повышенного и пониженного почернения по обе стороны изображения края на фотографии. Это обеспечивает повышенный контраст изображения. Отметим, что картина контраста подобна той, которая наблюдалась в работе [10], где рефракционный контраст был исследован с использованием тормозного излучения микрофокусного источника, созданного на базе компактного синхротрона.

На рис. 2в приведен профиль плотности почернения (денситограмма) на изображении, измеренный вдоль горизонтальной линии L , которая перпендикулярна изображению (рис. 2а) края пластикового корпуса прибора Duplex IQI. Денситограмма демонстрирует резкие максимум и минимум почернения, которые соответствуют темной и светлой полосам на изображении края прибора Duplex IQI. Угловое расстояние между светлой и темной полосами составляет около $\theta_r = 4.3 \times 10^{-4}$ радиан или 0.025° . Так как формирование картины определяется рефракцией излуче-

ния, то можно приближенно предположить, что угол θ_r приближенно соответствует критическому углу полного внешнего отражения фотонов θ_{cr} определенной энергии $E_\gamma = E_{\gamma m}$, которые вносят основной вклад в формирование наблюдаемой картины. Так как $\theta_{cr} = E_{pl}/E_\gamma$, где E_{pl} — энергия плазмона материала объекта исследования, получаем $E_{\gamma m} = E_{pl}/\theta_r = 56$ кэВ для пластиковой пластины с $E_{pl} = 24$ эВ, если угол θ_p наклона краевой поверхности относительно излучения $\theta_p \ll \theta_{cr}$. Если в реальности $\theta_p \approx \theta_{cr}$ и более, то величина $E_{\gamma m}$ будет гораздо меньше. Например, при $\theta_p = 0.02^\circ$ или 0.04° получим 43.3 и 29.3 кэВ соответственно.

Увеличение рефракционного контраста над абсорбционным определяется превышением отношения $R = r_{max}/r_{min}$ над отношением $A = a_{max}/a_{min}$, где r_{max} и r_{min} — значения плотности почернения пленки в максимуме и минимуме на денситограмме, а a_{max} и a_{min} — значения почернения рядом с максимумом и минимумом соответственно. В нашем случае, увеличение рефракционного контраста над абсорбционным контрастом составляет $R/A = 1.35$. Увеличение контраста важно, когда необходимо определить на снимке край пластины за гораздо более толстой пластиной.

Для исследования скользящего взаимодействия с краевыми поверхностями более жесткого излучения (с $E_\gamma > 1$ МэВ, условно) было использовано тормозное излучение, генерированное в Та-мишени толщиной 13 мкм, ориентированной вдоль пучка электронов. Излучение из Та-мишени более жесткое, чем из Si мишени, из-за эффективного поглощения фотонов мягкой части спектра тяжелым танталом. При использовании излучения, генерированного электронами в Та-мишени, были проведены эксперименты с пластиковыми (плексиглас) пластинами толщиной 4 и 10 мм, стальными пластинами толщиной 10, 5 и 0.9 мм и свинцовыми фольгами толщиной 25 мкм. Такие исследования важны из-за способности жесткого микрофокусного излучения, генерированного в узкой Та-мишени, создавать высококонтрастные изображения деталей сложных исследуемых объектов из тяжелых материалов. Были также использованы дополнительные стальные пластины толщиной 15, 35 и 55 мм, которые служили поглотителями излучения, подавляющими долю тормозного излучения в мягкой области спектра. Кроме того, эти пластины моделировали ситуацию, когда краевые поверхности находятся в толще стальные объекты.

На рис. 3а представлен фрагмент фотографии распределения излучения, которое взаимодействовало с краем пластиковой пластины толщиной 4 мм. Пластина была расположена во внешнем гониометре перпендикулярно к пучку излучения на расстоянии 46 см от Та-мишени

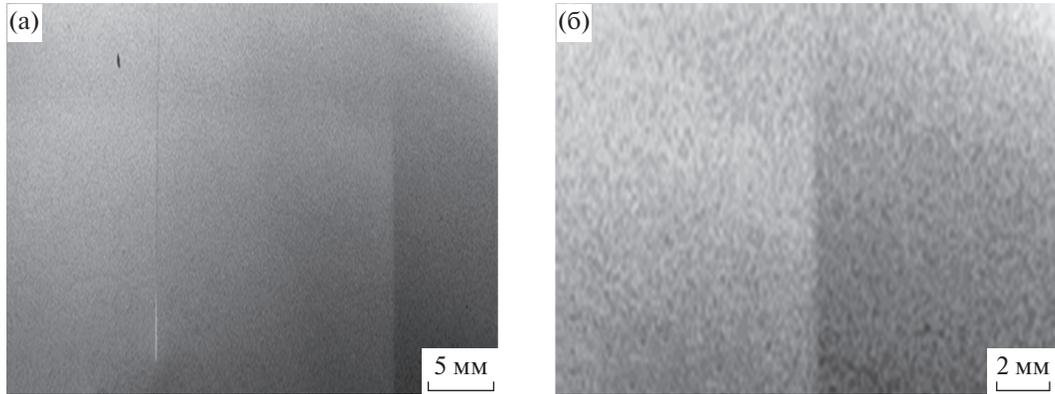


Рис. 3. Изображение угла пластиковой пластины толщиной 4 мм, полученное с увеличением $\times 2.5$ и с использованием тормозного излучения, генерированного в узкой (13 мкм) Та-мишени (а); дополнительно увеличенный участок (б) изображения (а).

бетатрона. Боковая поверхность пластины была ориентирована вдоль направления излучения с точностью около 0.02° . На фотографии, полученной при увеличении $\times 2.5$, видно, что изображение верхнего края размыто из-за большого вертикального размера источника излучения (рис. 3а). На снимке не наблюдается сложного контраста при изображении края пластиковой пластины, как в случае эксперимента с излучением из Si-мишени. Дополнительное увеличение изображения края пластины (рис. 3б) не выявляет тонкую структуру, состоящую из узких темной и светлой полос, образованных эффектом рефракции излучения. Но можно предположить, что рефракционный контраст вносит вклад в формирование усиленного контраста изображения края пластины. Но этот вклад не наблюдается явно из-за малости угла преломления излучения, который, например, для энергии фотонов излучения $E_\gamma = 1.2$ МэВ может составлять около 2×10^{-5} радиан, что примерно в 21 раз меньше, чем угол при $E_\gamma = 56$ кэВ (как в случае эксперимента с излучением из Si-мишени). Для эксперимента с жестким тормозным излучением из Та-мишени необходимо было существенно увеличить расстояние от объекта до точки наблюдения, чего не позволяли сделать условия эксперимента.

Качество изображения края пластины определяется контрастностью картины (разностью почернений в области вблизи изображения края) и резкостью изображения края (величиной области размытия изображения края). На снимках (рис. 3а, 3б) видны области пониженного и повышенного почернения слева и справа от изображения края пластины в области углов около $\pm 2 \times 10^{-4}$ рад. Эти области не похожи на картину рефракционного контраста, так как их угловой размер превышает возможный угол преломления излучения более чем на порядок. Но их существование не-

сколько увеличивают контрастность изображения края. Однако, край пластины хорошо обозначился на снимке (рис. 3б), вероятно, из-за резкости абсорбционного изображения (благодаря микрофокусу излучения). Общая нерезкость краевого изображения зависит от геометрии просвечивания, характеристик пленки и взаимодействия излучения с пленкой. На размытие изображения края пластины влияет геометрическая нерезкость Δa_1 изображения края за счет размера источника излучения. На рис. 1в приведена схема геометрического размытия краевого изображения, связанная с размером S_H источника излучения. Лучи 1–3, выходящие из различных точек источника показывают геометрию формирования геометрической нерезкости. В нашем случае $\Delta a_1 = S_H \times (K - 1) = 19.5$ мкм, где $K = 2.5$ – коэффициент увеличения изображения. Дополнительное геометрическое размытие Δa_2 краевого изображения будет обусловлено наклоном краевой поверхности под некоторым углом θ_p относительно пучка излучения. На рис. 1г приведена схема геометрического размытия краевого изображения из-за наклона пластины. Лучи 1–6, выходящие из различных точек протяженного источника, показывают геометрию формирования дополнительной геометрической нерезкости. Лучи, например, 2–5 показывают формирование дополнительной геометрической нерезкости при точечном источнике излучения. В этом случае $\Delta a_2 = K \times t_p \times \theta_p$, где t_p – длина краевой поверхности вдоль пучка излучения. Область этого дополнительного геометрического размытия краевого изображения является увеличенной в K раз проекцией краевой поверхности. Например, при $\theta_p = 0.05^\circ$ величина $\Delta a_2 = 8.7$ мкм для пластины толщиной 4 мм и $K = 2.5$. При протяженном ис-

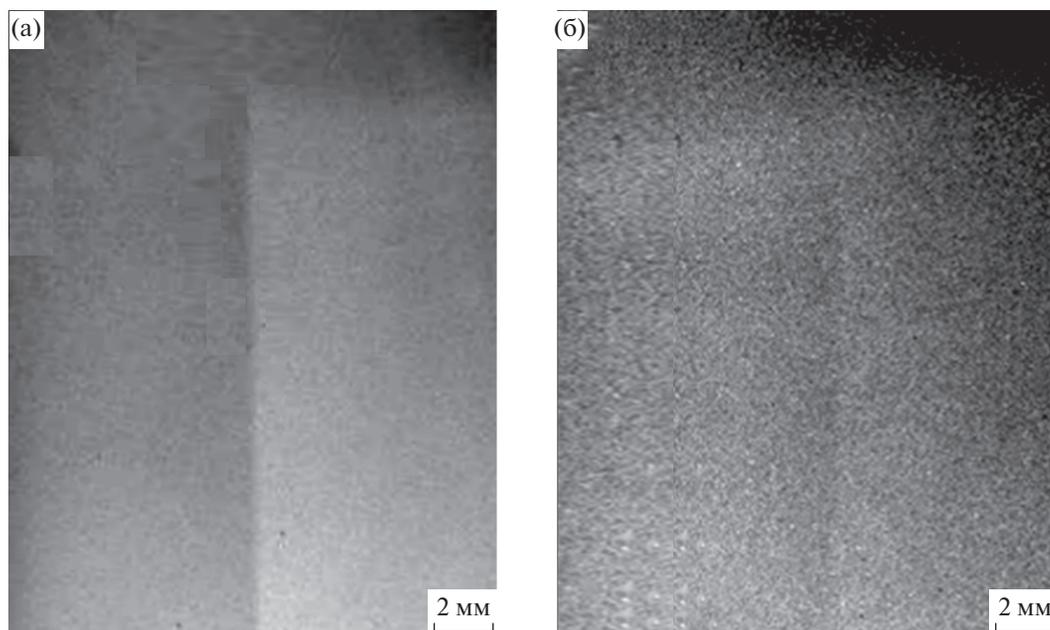


Рис. 4. Изображение угла пластиковой пластины толщиной 10 мм, полученное с увеличением $\times 2.5$ и с использованием тормозного излучения, генерированного в узкой (13 мкм) Та-мишени (а); изображение пластиковой пластины толщиной 10 мм за дополнительной стальной пластиной-поглотителем толщиной 55 мм (б).

точнике геометрические размытия Δa_1 и Δa_2 складываются. Кроме того, нерезкость изображения края пластины зависит от так называемой собственной нерезкости рентгеновской пленки, которая зависит от размера зерен бромистого серебра в эмульсии и от рассеяния вторичных электронов в эмульсионном слое пленки. Собственная нерезкость рентгеновской пленки может составлять 30–50 мкм и около 250 мкм для фотонов излучения 50 кэВ и 1 МэВ соответственно, что гораздо больше размера зерен в эмульсии.

На рис. 4а представлен фрагмент фотографии распределения излучения, генерируемого в Та-мишени, после его взаимодействия с краем пластиковой пластины толщиной 10 мм. Пластина была расположена во внешнем гониометре перпендикулярно к пучку излучения на расстоянии 46 см от Та-мишени бетатрона. На фотографии, полученной при увеличении $\times 2.5$, показано, что изображение верхнего края пластины размыто из-за большого вертикального размера источника излучения, а изображение вертикального края пластины (как и в случае пластиковой пластины толщиной 4 мм) не демонстрирует тонкую структуру, состоящую из узких темной и светлой полос, образованных эффектом рефракции излучения. Также отметим, что размытие края больше, чем в случае пластиковой пластины толщиной 4 мм. Геометрическое размытие краевого изображения в обоих случаях одинаковое (19.5 мкм), так

как определяется размером фокуса излучения. Поэтому, вероятно, большее размытие во втором случае определяется наклоном пластины относительно пучка излучения, так как при одинаковом наклоне изображение края более толстой пластины будет в 2.5 раза больше. Тем не менее, резкость изображения достаточно высокая, а контраст увеличен так же, как и на рис. 3 вследствие наличия областей пониженной и повышенной интенсивности слева и справа от изображения края пластины, которые несколько увеличивают контрастность изображения края. Это полезно, если необходимо обнаружить такой слабо поглощающий излучение образец, например, в толстом стальном изделии.

На рис. 4б приведено изображение края этой пластины, расположенной за дополнительной стальной пластиной-поглотителем толщиной 55 мм. Видно, что пластиковая пластина определяется за такой преградой. По способности поглощать, например, излучение с энергией 1 МэВ эта пластина эквивалентна примерно 1.75 мм стали. Это примерно 3.2% от толщины стальной пластины-поглотителя. Данный параметр определяет относительную чувствительность метода определения малого объекта за толстой преградой. Край пластины определяется (в основном) благодаря резкости его изображения, полученной по причине малого размера источника излучения и достаточно удачной ориентации краевой поверхности относительно пучка излучения.

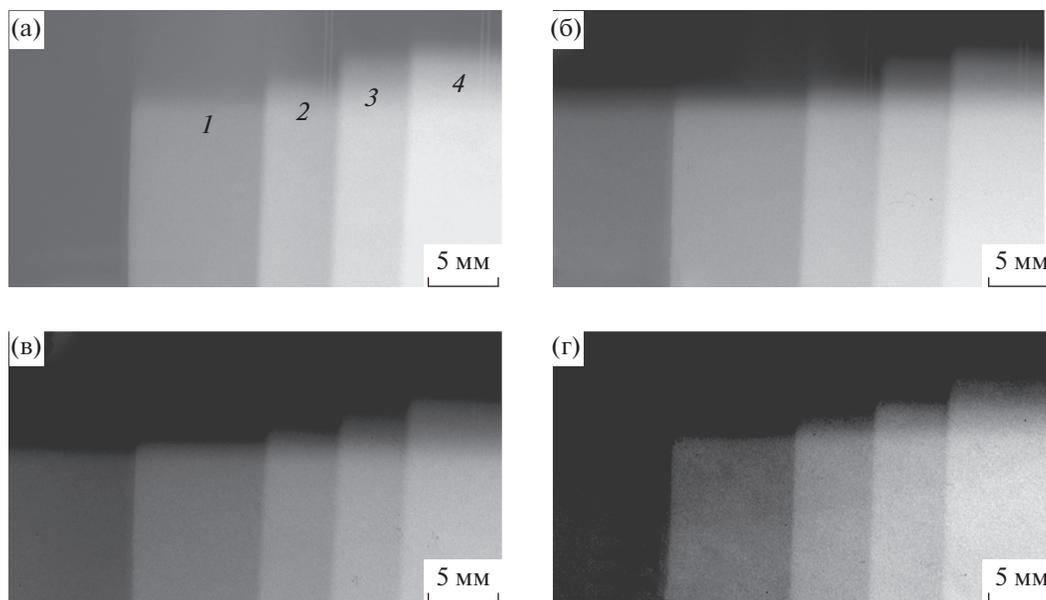


Рис. 5. Изображение сборки, состоящей из стальной пластины (1) толщиной 10 мм и трех стальных пластин (2–4) толщиной 5 мм, полученное с увеличением $\times 2.5$ и с использованием тормозного излучения, генерированного в узкой (13 мкм) Та-мишени (а); изображения сборки (б–г) получены с использованием дополнительных стальных пластин-поглотителей толщиной 15, 35 и 55 мм соответственно.

Экспериментальные исследования были продолжены со стальными пластинами и тонкими свинцовыми фольгами, как с образцами из более тяжелых материалов, которые обладают гораздо большей дисперсией излучения. На рис. 5 показаны увеличенные ($\times 2.5$) изображения сборки, состоящей из стальной пластины 1 толщиной 10 мм и трех стальных пластин 2–4 толщиной 5 мм каждая. Пластины располагались перпендикулярно пучку излучения, а их боковые поверхности были приблизительно параллельны друг другу. Боковая поверхность края пластины 1 толщиной 10 мм была ориентирована с точностью 0.02° вдоль направления излучения, которое падало на этот край пластины. Ориентация других пластин не контролировалась. Они были просто приложены стопкой ко второй пластине.

На рис. 5а представлены изображения, полученные без дополнительной стальной пластины-поглотителя, а на рис. 5б–5г – при пластине-поглотителе толщиной 15, 35 или 55 мм соответственно. Рис. 5 демонстрирует повышенную контрастность изображений боковых поверхностей пластин, но не наблюдается двухполосной картины, характерной для эффекта рефракционного контраста.

Прямоугольные пластины были установлены одна за другой так, что излучение проходило через различные толщины, стали в различных участках сборки. Поэтому изображения краев пластин сформированы излучением, имеющим

различные микрофокусы и различные мягкие части спектра. Зависимость эффективного размера источника, протяженного вдоль электронного пучка, от положения объекта в конусе излучения была исследована в работе [1]. В случае края четвертой пластины эффективный горизонтальный размер S_H источника излучения равен $S_H = t + T \times |\theta_H| = 56$ мкм, где $t = 13$ мкм – толщина Та-мишени бетатрона, $T = 2.5$ мм – длина мишени вдоль пучка электронов, $\theta_H = 1^\circ$ – горизонтальный угол эмиссии излучения из мишени в направлении края четвертой пластины. Это обеспечивает геометрическую нерезкость изображения края около 84 мкм. Кроме того, боковые грани пластин наклонены относительно направления излучения, которое формирует изображения краев в данном случае. Наклон на угол $\theta_4 = 1^\circ$ краевой поверхности четвертой пластины приводит к дополнительной геометрической нерезкости края величиной около 218 мкм.

При увеличении толщины пластины-поглотителя, т.е. при более жестком спектре излучения, вследствие поглощения фотонов мягкой части спектра резкость краевого изображения несколько увеличивается, что определяет хорошую видимость краев пластин сборки. Наилучшая резкость изображения наблюдается для края пластины 2, которая, вероятно, имеет минимальный угол наклона θ_2 относительно направления излучения, падающего на этот край.

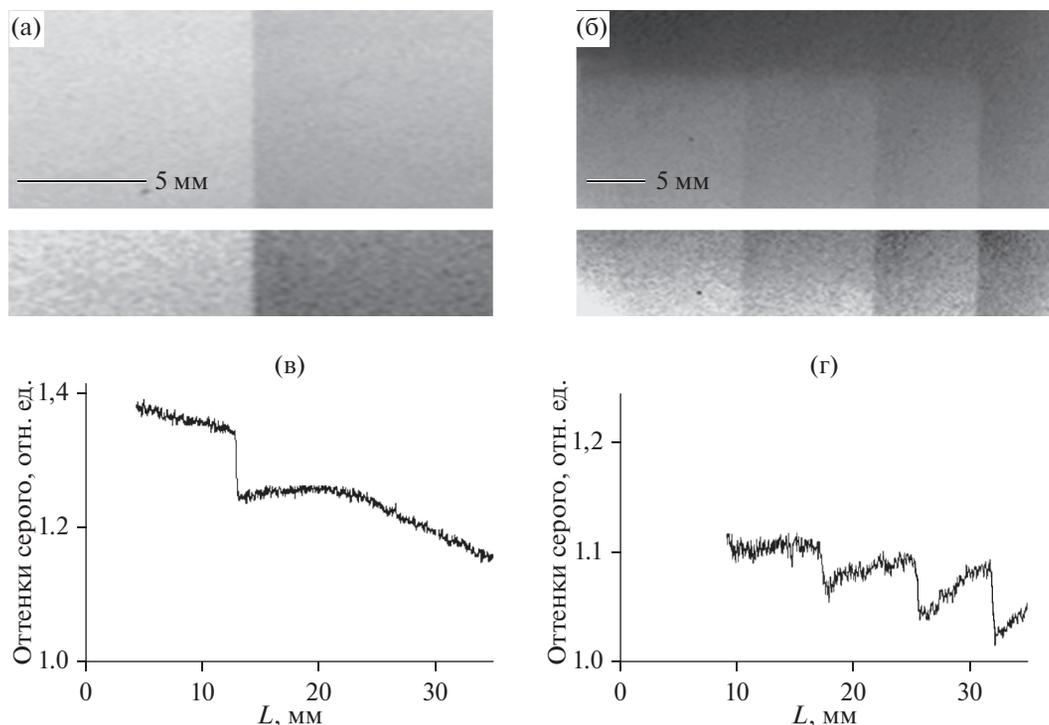


Рис. 6. Изображения края стальной пластины толщиной 0.9 мм (а) и сборки из трех свинцовых фольг толщиной 25 мкм (б), полученные с увеличением $\times 2.5$ и с использованием тормозного излучения, генерированного в узкой (13 мкм) Та-мишени. Ниже приведены фрагменты изображений после регулирования “яркость–контраст”; денситограммы (в, г) изображений (а, б).

На рис. 6 показаны изображения края стальной пластины толщиной 0.9 мм (рис. 6а) и правого верхнего угла сборки из трех свинцовых фольг с толщинами 25 мкм (рис. 6б), составленных друг за другом, как это было в случае пластин 1–4 (рис. 5). Ниже приведены фрагменты изображений после регулирования “яркость–контраст”. Видно, что края образцов хорошо определяются и при гораздо меньших толщинах пластин из тяжелых материалов. Изображения демонстрируют усиленный контраст и высокую резкость изображений вертикально расположенных краев пластины и свинцовых фольг. Верхние края изображения свинцовых фольг размыты из-за большого вертикального размера источника излучения.

Денситограммы изображений края 0.9 мм-стальной пластины (рис. 6в) и краев свинцовых фольг (рис. 6г) в сборке демонстрируют особенно резкие изменения почернения на краях свинцовых фольг: наблюдается значительное усиление почернения справа от краев, что и определяет существенное улучшение их видимости. При практически одинаковом почернении на изображении сборки из свинцовых фольг правые края фольг хорошо видны. Это является важным для обнаружения края образца, когда он практически прозрачен для излучения и не обеспечивает хоро-

шего абсорбционного контраста. Здесь также видны области пониженной и повышенной интенсивности слева и справа от изображения краев пластины и свинцовых фольг в области углов, которые существенно превышают угол преломления излучения на краевой поверхности свинцовой фольги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при скользящем падении микрофокусного жесткого тормозного излучения, генерированного в узкой (13 мкм) внутренней Та-мишени бетатрона электронами с энергией 18 МэВ бетатрона Б-18 на боковые поверхности пластиковых и стальных пластин, наблюдается усиленная резкость изображения края пластин, связанная с небольшим размером (13 мкм) фокуса излучения. Эффект рефракции явно себя не проявляет, как это имело место в случае микрофокусного излучения, генерированного в узкой (8 мкм) Si-мишени бетатрона.

В случае Si-мишени при скользящих углах падения излучения на краевую поверхность пластиковой пластины толщиной 4 мм рефракционный

эффект проявлялся в угловом распределении рассеянного излучения в виде двух полос пониженной и повышенной интенсивности вдоль края пластины. Проведенный анализ показал, что излучение с энергией фотонов менее 56 кэВ вносит основной вклад в формирование двухполосного краевого изображения.

Излучение из Та-мишени гораздо жестче, чем излучение из Si-мишени из-за поглощения мягкой части спектра тяжелым танталом. Изображение края объекта при Si-мишени формируется излучением с энергией фотонов в несколько десятков кэВ вследствие максимальной чувствительности пленки в этой области энергий фотонов. При этом фотоны жесткой части спектра не успевают сделать вклад в формирование изображения за время экспозиции. При Та-мишени, когда мягкая часть спектра подавлена, изображение формируется гораздо более жестким излучением. Ожидаемое расстояние между возможными рефракционными полосами интенсивности при энергии фотонов, например, 1 МэВ составляет около 2.4×10^{-5} рад, то есть около 17 мкм на фотографии. Следовательно, для наблюдения эффекта рефракции необходимо увеличивать расстояние между образцом и пленкой во много раз, однако условия эксперимента этого сделать не позволяют.

Тем не менее, на снимках пластин наблюдаются довольно резкие краевые изображения, что определяется микрофокусом (13 мкм) излучения. Общая нерезкость краевого изображения зависит от геометрии просвечивания, рассеяния излучения в прикраевой области пластины, характеристик пленки и взаимодействия излучения с пленкой (вторичные процессы и пробег вторичных электронов в пленке). Эффект геометрического размытия абсорбционного изображения края пластины за счет размера источника излучения в нашем случае составляет 19.5 мкм, что сравнимо с расстоянием между возможными рефракционными полосами интенсивности. Эффект дополнительного геометрического размытия абсорбционного изображения края пластины за счет наклона краевой поверхности зависит от величины ее угла наклона относительно направления излучения и может быть весьма существенным для толстых пластин. Важна также собственная нерезкость рентгеновской пленки, которая может быть довольно велика (десятки микрон) при жестком излучении.

Можно также предположить, что перераспределение интенсивности излучения, определяемое его рассеянием в приповерхностной области пластины, может быть важным в формировании

краевого изображения. Такой эффект приповерхностного рассеивателя может дополнительно изменить контраст или резкость краевого изображения.

Полученные результаты показали высокое качество излучения, генерированного в бетатроне с узкой мишенью внутри. Поэтому такой микрофокусный источник может быть также использован в качестве лабораторного источника для исследований, например, различных образцов в материаловедении или волновых эффектов в рентгеновской и гамма оптике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Sukharnikov K., Vaskovsky I.K. // J. Exp. Theor. Phys. Lett. 2016. V. 103. № 11. P. 723.
2. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Kuznetsov S.I., Sukharnikov K., Vaskov'skii I.K. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 660.
3. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Malikov E.L. et al. // IOP Conf. Ser.: Mate. Sci. Engin. 2017. V. 289. P. 012044.
4. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Malikov E.L., Smolyanskii V.A., Stepanov Yu.B., Lutsenko A.S., Gentsel'man V., Vaskov'skii I.K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 881. P. 012007.
5. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Malikov E.L., Smolyanskii V.A., Gentsel'man V., Vaskov'skii I.K. // J. Nondestructive Evaluation. 2018. V. 37. № 1. P. 13.
6. Pushin V.S., Chakhlov V.L. // Patent RU 2072643, 1997. <http://www.findpatent.ru/patent/207/2072643.html>
7. Yamada H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. Pt 2. № 2A. P. L 182.
8. www.cituk-online.com
9. Wilkins S.V., Gureyev T.E., Gao D., Pogany A., Stevenson A.W. // Nature. 1996. V. 384. P. 335.
10. Hirai T., Yamada H., Sasaki M., Hasegawa D., Morita M., Oda Y., Takaku J., Hanashima T., Nitta N., Takahashi M., Murata K. // J. Synchrotron Rad. 2006. 13. P. 397.
11. Snigirev A., Snigireva I., Kohn V., Kuznetsov S., Schelokov I. // Rev. Scient. Instrum. 1995. V. 66. P. 5486.
12. Gureyev T.F., Paganin D.M., Mayers G.R., Nesterets Y.I., Wilkins S.W. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89(3). P. 034102.
13. Laperle C.M., Wintermeyer Ph., Wands J.R., Shi D., Anastasio M. A., Li X., Arh B., Diebold G.J., Rose-Petruck C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 173901.
14. Gasilov S.V., Fayanov A.Ya., Pikuz T.A., Skobelev I., Kalegary F., Votstse K., Nicoloy M., Sansone D., Valentiny D., De Sil'estry S., Statzira S. // JETP Lett. 2008. V. 87/5-6. P. 286.
15. Rychkov M.M., Kaplin V.V., Kuznetsov S.I., Smolyanskii V.A., Vaskov'skii I.K. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 4. P. 609.

The Effects at Grazing Interaction of Microfocus Bremsstrahlung with Surfaces of Different Length

M. M. Rychkov^{1,*}, V. V. Kaplin¹, V. A. Smolyanskiy^{1,**}

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: rychkov@tpu.ru*

***e-mail: vsmol@tpu.ru*

The experimental results of studying the grazing interaction of microfocus bremsstrahlung with the edge surfaces of plastic and steel plates are presented. For the experiments, hard bremsstrahlung generated at a grazing incidence of an internal electron beam of a B-18 betatron with electron energy of 18 MeV on the surface of a thin tantalum (Ta) foil 13 μm thick and 2.5 mm long along the electron beam was used. The target was mounted along the direction of the electron beam using an internal goniometer. Therefore, the linear microfocus of radiation emitted along the Ta-target was 13 μm wide. When using the generated radiation, magnified images of the plastic plates 10 and 4 mm thick, steel plates 10, 5 and 0.9 mm thick and lead foils 25 μm thick were obtained. It is shown that high-quality images of objects are realized due to the small horizontal size of the radiation source when the edge surfaces of the plates are oriented at grazing angles to the axis of the radiation cone. The possible participation in the formation of images of the edge phase contrast, which is determined by the refraction of radiation on the side faces of the plates, is discussed. The results are compared with the edge contrast results obtained using microfocus bremsstrahlung from a Si target 8 μm thick, oriented along the electron beam of the B-18 betatron.

Keywords: microfocus bremsstrahlung, grazing interaction of radiation with surfaces, edge absorption and phase contrasts.

УДК 537.534

СУБМИКРОННОЕ ГОФРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. Н. Н. Андрианова^a, А. М. Борисов^{a, b, *}, Е. А. Высотина^c, М. А. Тимофеев^d,
Е. С. Машкова^d, М. А. Овчинников^{a, d}

^aМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^bМосковский государственный технологический университет «СТАНКИН»,
Москва, 127055 Россия

^cИсследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва, 125438 Россия

^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Проведено субмикронное гофрирование поверхности неграфитированного (температура обработки 1400°C) и графитированного (температура обработки 2800°C) углеродных волокон Zoltek PX35 из полиакрилонитрила высокодозным облучением ионами азота и аргона с энергией 30 кэВ. Микрогеометрия облученных ионами азота поверхностей неграфитированного и графитированного углеродных волокон характеризуется наличием гофров с различными периодами и высотами при одном и том же наклоне их граней. Анализируются и обсуждаются сходство и различие микроструктуры поверхностного слоя углеродного волокна после термообработки и ионного облучения по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света. Полученные данные позволяют предположить увеличение прочности на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна при уменьшении модуля упругости. Обсуждаются причины и условия гофрирования углеродных волокон при их ионном облучении.

Ключевые слова: высокодозное ионное облучение, углеродное волокно, гофрирование, лазерная гониофотометрия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.31857/S102809602103002X

ВВЕДЕНИЕ

Поверхность углеродного волокна для армирования углеродных композитов часто подвергают дополнительной обработке с целью решения проблем совмещения волокна с матрицей [1, 2]. Для углеродного волокна из полиакрилонитрила (ПАН) такой обработкой может стать высокодозное облучение ионами инертных газов и азота с энергией порядка десятков кэВ, приводящее к субмикронному гофрированию поверхности волокна [3–7]. Ионно-индуцированное гофрирование термостойкое, увеличивает на порядки удельную поверхность волокна и поэтому представляется перспективным для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов. В углеродных волокнах, получаемых из ПАН, выделяют ядро с турбостратной структурой и совершенную тек-

стированную оболочку, образованную кристаллитами графита с базисными плоскостями вдоль поверхности волокна [1, 2, 8, 9]. Степень кристалличности, а также физические и механические свойства волокна определяются как исходным сырьем, так и технологией термообработки. В частности, с ростом температуры обработки волокно превращается из низкомолекулярного в высокомолекулярное.

В настоящей работе накопленный в [3–7] опыт ионно-лучевого гофрирования углеродного волокна из ПАН марки ВМН-4 в составе композита КУП-ВМ применен для рассмотрения возможности гофрирования поверхности коммерческого углеродного волокна из ПАН марки Zoltek PX35. Высокодозное облучение проводили с использованием ионов азота и аргона с энергией 30 кэВ и нагрева образцов выше так называемой

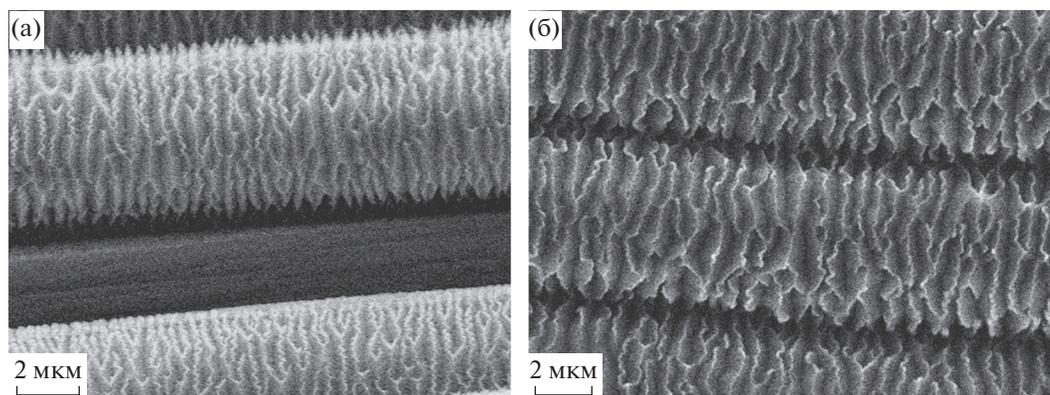


Рис. 1. РЭМ-изображения неграфитированного (а) и графитированного (б) волокон Zoltek PX35 после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

температуры отжига радиационных нарушений T_a , которая составляет $\sim 300^\circ\text{C}$ для ионов азота и $\sim 200^\circ\text{C}$ для ионов аргона. Облучение при $T < T_a$ приводит к аморфизации модифицированного слоя, и гофрирование поверхности при этом не происходит.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы поставляемого неграфитированного (конечная температура обработки 1400°C) и графитированного (температура обработки 2800°C) волокон марки Zoltek PX35. При графитации значительно увеличивается модуль упругости волокна при некотором уменьшении его прочности [8, 9]. Пряди волокна закрепляли в рамке с окном 20×30 мм, которую устанавливали на графитовую подложку, нагреваемую плоским нагревательным элементом. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой был прижат к графитовой подложке. Облучение ионами N_2^+ и Ag^+ с энергией 30 кэВ проводили по нормали к оси волокна на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ по методике [6, 7]. Плотность ионного тока составляла 0.3 mA/cm^2 при поперечном сечении пучка 0.3 cm^2 , флуенс облучения $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Температура облучаемых образцов была более 300 и более 200°C при облучении ионами N_2^+ и Ag^+ соответственно. Морфологию образцов до и после облучения исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и лазерной гониофотометрии (ЛГФ). На образец, установленный на гониометре стенда ЛГФ, направляли луч лазерного модуля S10 с длиной волны 532 nm (рис. 3 в [4]). Обратное отраженный микрогранями шероховатой поверхности свет относительно направления первичного луча регистрировали полупро-

водниковым фотодиодом ФД 24К. Для анализа микроструктуры модифицированного слоя использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 514.5 nm и спектрометр Horiba Yvon T64000. Глубина анализа методом КРС составляет несколько десятков нанометров [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии с помощью РЭМ и ЛГФ показал гофрирование облученной поверхности как неграфитированного, так и графитированного волокна Zoltek PX35, аналогичное гофрированию поверхности при облучении волокна ВМН-4 в составе композита КУП-ВМ. Основное внимание в работе уделяется гофрированию волокна ионами азота. Результаты облучения ионами аргона оговариваются специально.

РЭМ-изображения (рис. 1) демонстрируют эффект ионно-индуцированного гофрирования. Поверхность облученного волокна представляет собой квазипериодическую последовательность гофров, ребра которых перпендикулярны оси волокна. Пространственный период гофрообразной структуры графитированного волокна в 1.5 раза больше, чем неграфитированного, и составляет 0.7 и 0.5 мкм соответственно. Углы наклона граней β гофрированной структуры определяли по измеренным с помощью ЛГФ распределениям $f(\beta)$, на которых наблюдаются симметричные относительно гладкой поверхности с $\beta = 0$ пики при $\beta_{1,2}$ (рис. 2). Пик на распределениях $f(\beta)$ при $\beta = 0$ в случае облученных волокон, соответствующий отражению света от гладкой поверхности волокна до облучения, может быть обусловлен отражением света от затененных при ионном облучении волокон. Пример такого затенения волокна можно видеть на рис. 1а.

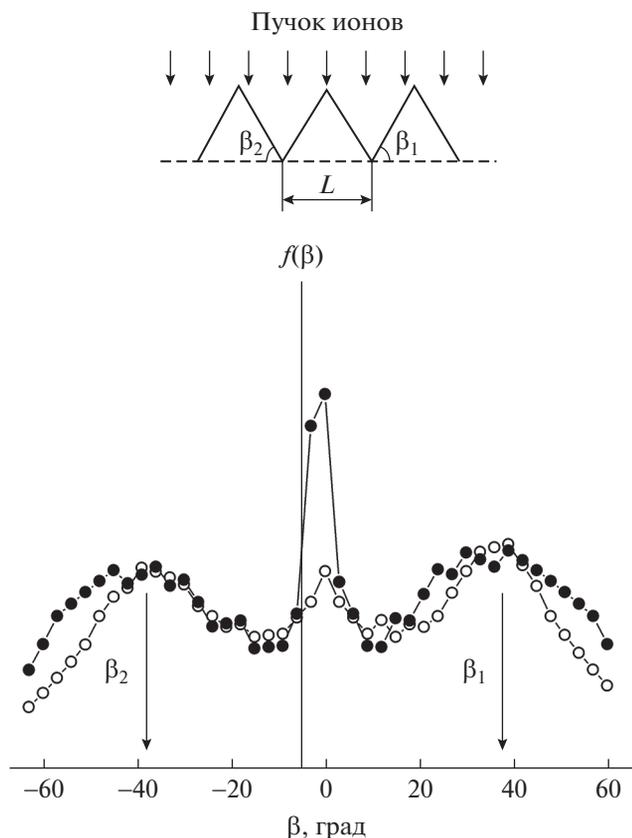


Рис. 2. Упрощенная модель гофрированной структуры и распределения углов наклона гофров $f(\beta)$, полученная методом ЛГФ вершинной части неграфитированного (полные кружки) и графитированного (пустые кружки) волокна Zoltek PX35 после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 следует, что углы $\beta_{1,2} \approx 37^\circ$ после облучения ионами азота как неграфитированного, так и графитированного волокна Zoltek PX35. Однако разбросы углов для неграфитированного и графитированного волокон заметно различаются: $\Delta\beta_{1,2} = \pm 21^\circ$ и $\pm 16^\circ$. Наряду с увеличенным периодом гофры на графитированном волокне имеют также большую (~ 0.4 мкм) высоту по сравнению с гофрами на неграфитированном волокне. Увеличенная высота гофров визуализируется также при сравнении РЭМ-изображений периферийных областей неграфитированных и графитированных волокон (рис. 1).

Таким образом, микрогеометрия поверхностей, облученных ионами азота неграфитированного и графитированного волокон характеризуется одним и тем же наклоном граней гофров, но отличается периодом следования и высотой гофров. Можно предположить, что отмеченные различия обусловлены большей упорядоченностью и более высокой степенью текстурирования обо-

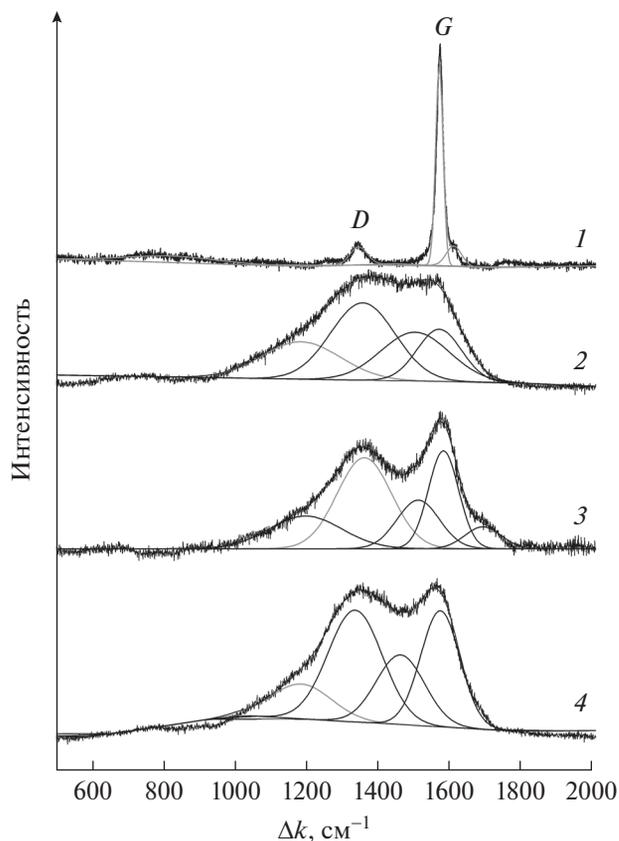


Рис. 3. Спектры КРС графитированного (1, 2) и неграфитированного (3, 4) волокон Zoltek PX35 до (1, 3) и после (2, 4) облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

лочки графитированного волокна, поскольку при графитации происходит рост кристаллитов и уменьшается угловой разброс их оси c .

Для анализа структурных изменений при гофрировании поверхности волокна использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС необлученных волокон содержат характерные для графитоподобных материалов G -пик (пик графита) при смещениях частоты $\Delta k \approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ и D -пик при $\Delta k \approx 1350 \text{ cm}^{-1}$, обусловленный дефектностью кристаллической структуры (рис. 3) [10]. Спектры КРС могут содержать также пики при $\Delta k = 1200, 1500$ и 1620 cm^{-1} . Они присутствуют в спектрах, разупорядоченных или нанокристаллических графитоподобных материалов и связываются с нарушениями планарной структуры кристаллитов, рассеянием на границах при уменьшении кристаллитов до нанометрового размера, нарушением трансляционной симметрии, а также с ионными включениями в материалах и образованием цепочечных углеродных соединений [10–12].

Анализ спектров КРС необлученных волокон показывает пик при $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$, который обозначается в литературе как D' и связывается с дефектами в структуре кристаллитов, обусловленных исходной ламеллярной структурой волокна. В случае неграфитированного волокна наблюдается его уширение и смещение в сторону высоких частот, не свойственное упорядоченному графиту [11]. Для разложения спектра КРС неграфитированного углеродного волокна из ПАН, в отличие от графитированного, необходимо рассматривать пики, проявляющиеся в разупорядоченных углеродных материалах при ~ 1200 и $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ (пик аморфного углерода A). Доминирование G -пики в спектре КРС графитированного волокна свидетельствует о более совершенной кристаллической структуре его оболочки по сравнению с неграфитированным волокном. С ростом температуры обработки интенсивности пиков при 1200 и 1500 см^{-1} и доля аморфного углерода уменьшаются и становятся исчезающе малыми в оболочке графитированного углеродного волокна при температурах обработки более 1800°C [9].

Ионное облучение может вплоть до аморфизации разупорядочивать структуру модифицированного слоя. Аморфизация наблюдается при температурах меньше температуры динамического отжига радиационных нарушений $T < T_a$ [3–7]. Это приводит к качественному изменению спектров КРС и появлению одного асимметричного пика при $\Delta k \approx 1560 \text{ см}^{-1}$, в отличие от облучения при $T > T_a$, когда происходит рекристаллизация структуры оболочки волокна.

В спектрах облученных азотом неграфитированных и графитированных углеродных волокон Zoltek PX35, как и в случае необлученного неграфитированного волокна, наблюдаются пики при 1200 и 1500 см^{-1} , D' -пик в спектрах облученных волокон не разрешается. Для спектров облученных образцов характерно увеличение интенсивности A -пики при общем увеличении полуширин пиков D и G .

Сравнительный анализ спектров КРС, полученных в настоящей работе, и гофрированных волокон ВМН-4 из ПАН, армирующих композит КУП-ВМ [6], показал значительное различие в степени упорядочения структуры в результате облучения ионами азота и инертных газов. Различия процессов гофрирования при облучении ионами азота и аргона связывают с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности имплантированного азота и создания связей $\text{C}-\text{N}$ [6, 7]. Концентрация азота при высокодозном облучении графитоподобных материалов ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ составляет около 10 ат. \% [13]. Такая же концентрация получает-

ся и после облучения углеродного волокна из ПАН несепарированным пучком ионов азота с той же энергией 30 кэВ [14]. В случае ионов инертных газов с ростом температуры облучения в спектрах КРС прослеживается уменьшение аморфной составляющей при $\Delta k \approx 1500 \text{ см}^{-1}$ и все более четкое разделение G - и D -полос [3]. Сопоставляя изменения в спектрах КРС исходного волокна ВМН-4, вызванные облучением ионами аргона, с изменениями в спектрах КРС при увеличении температуры обработки углеродного волокна из ПАН [9] можно предположить, что облучение аргоном при 300°C приводит оболочку углеродного волокна в состояние, соответствующее температуре обработке не выше 1000°C , тогда как облучение ионами аргона при 600°C соответствует обработке волокна при температуре не выше 1400°C . Вид спектра КРС, облученного в настоящей работе ионами аргона углеродного волокна Zoltek PX35, соответствует облучению при температуре около 500°C , хотя температура графитовой подложки составляла всего 200°C . Такой градиент температуры между углеродным волокном и подложкой объясняется дополнительным разогревом волокна ионным пучком и ограниченной теплопроводностью волокнистого материала облучаемого образца. По этой же причине углы наклона гофров и их высота после облучения ионами аргона оказались не самыми большими, достигаемыми при температуре либо около 200°C , либо около 600°C [6].

При облучении ионами азота спектры КРС практически не изменяются с увеличением температуры облучения от 300 до 600°C , разделение G - и D -пики менее выражено, чем в случае облучения ионами инертных газов [6], из-за их значительного уширения и большей доли аморфной составляющей. Такая же картина наблюдается и при облучении ионами азота углеродного волокна Zoltek PX35. Из рис. 3 видно, что облучение ионами азота неграфитированного и графитированного волокон Zoltek PX35 приводит к разупорядочению оболочки волокна, в результате которого спектры КРС после облучения становятся похожими на спектры КРС углеродного волокна из ПАН на начальном этапе карбонизации при значительной, до 6 ат. \% , концентрации азота [9]. Установленные в [9] корреляции спектров КРС с температурой обработки и механических свойств углеродного волокна позволяют предположить увеличение до 1.5 раза прочности на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна Zoltek PX35 при уменьшении в 1.5 раза модуля упругости. Упорядочение структуры и возврат механических свойств к исходным возможен при дополнительной термообработке облученного волокна. По данным испытаний на термостойкость углеродного волокна из ПАН, гофрированного облучением ионами неона [15], гофрообраз-

ная микрогеометрия поверхности не изменяется, а эволюция спектров КРС с ростом температуры обработки соответствует характерному для отжига графитоподобных материалов упорядочению облученных поверхностных слоев [16].

Дополнительную информацию о структуре углеродных материалов содержат пики комбинационного рассеяния второго порядка при 2450, 2700, 2950 и 3250 см^{-1} [11, 12]. Анализ высокочастотной области спектров КРС (рис. 4) показывает, что интенсивность $2D$ -пики, являющегося обертоном D -пики, многократно уменьшается как в случае облученного, так и в случае неграфитированного волокна по сравнению с графитированным волокном. Видно, что в спектре КРС неграфитированного волокна $2D$ -пик практически не разрешается, образуя широкий купол в области смещений 2500–3200 см^{-1} , в отличие от облученных волокон. В спектрах облученных графитированного и неграфитированного волокон интенсивность $2D$ -пики приблизительно одинакова, а его ширина больше в случае неграфитированного волокна. Увеличение интенсивности $2D$ -пики в графитоподобных материалах связывают с возрастанием количества графеновых слоев в кристаллитах, размера кристаллитов и уменьшением расстояния между графеновыми слоями [12].

Углеродное волокно из ПАН на начальном этапе карбонизации содержит до 6 ат. % азота [9]. Такого же порядка величины достигает концентрация азота при облучении углеродного волокна ионами азота [14]. При анализе свойств углеродных волокон значительную роль отводят азоту, входящему в состав материала [9]. Отмечается, в частности, большое влияние остаточного азота на сшивание кристаллитов графита при карбонизации ПАН. Влияние соединений азота с углеродом на спектры КРС неоднократно анализировали в связи с исследованиями синтеза нитрида углерода [17]. Особое внимание спектроскопии КРС и свойствам азотсодержащих графитоподобных ($a\text{-C:N}$ – аморфные) и алмазоподобных ($ta\text{-C:N}$ – тетраэдрические аморфные) углеродных пленок уделяется в обзоре [18]. Отмечается небольшая разница между спектрами КРС нитридов углерода и углеродных пленок без включений азота в области 1000–2000 см^{-1} . Это приводит к тому, что связи углерода с азотом не изменяют значительно G - и D -пики, и поэтому по данным КРС трудно оценить, содержит ли углеродная пленка азот или нет. Отмечается также, что добавление азота в аморфные углеродные ($a\text{-C}$) пленки увеличивает их твердость и модуль упругости, особенно при температурах синтеза выше 200°C. Пленки $a\text{-C:N}$, сформированные при температуре выше 200°C, могут быть наноструктурированными, с сильной поперечной связью между графеновыми плоско-

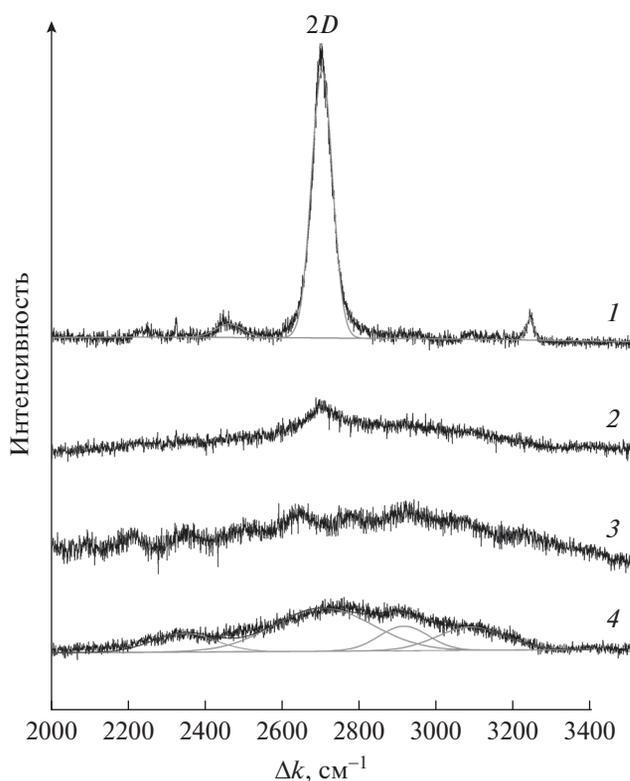


Рис. 4. Высокочастотные спектры КРС графитированного (1, 2) и неграфитированного (3, 4) волокон Zoltek PX35 до (1, 3) и после (2, 4) облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

стями. К увеличению твердости и модуля упругости в пленках $a\text{-C:N}$, как при увеличении доли sp^3 -углеродных связей в алмазоподобных $ta\text{-C}$, приводит увеличение беспорядка. Азот не вызывает значительную кластеризацию sp^2 -углеродных гексагонов, а приводит к увеличению перекрестных связей.

Что касается механизмов гофрирования углеродного волокна, то в [3] установлена связь ионно-индуцированного гофрирования с радиационно-индуцированными размерными изменениями в графите при нейтронном облучении [19–21]. Фундаментальной причиной размерных изменений являются сжатие в базисной плоскости графита и расширение в перпендикулярном базисной плоскости направлении (вдоль оси c) при радиационной генерации пар Френкеля. Целостность материала обеспечивается вследствие радиационно-индуцированной пластичности графита. При ионном облучении воздействию подвергается только тонкий поверхностный слой, порядка нескольких десятков нанометров. Радиационные процессы размерных изменений графитовых кристаллитов приводят к значительным механическим напряжениям между облучаемым слоем и остальной частью волокна. Если при нейтронном

облучении происходит радиационное формоизменение всего образца графитового материала, то при ионном облучении макроразмеры волокна измениться не могут, и аккомодация напряжений в оболочке путем пластической деформации вызывает ее гофрирование. Двойникование характерно для пластической деформации графита. Углы истинного двойникования с изломом базисных плоскостей составляют $35^{\circ}12'$ и $48^{\circ}18'$ [22] и близки к экспериментально найденным углам наклона граней гофров как в настоящей работе, так и в [3–7].

Причиной гофрирования поверхности могут быть, вообще говоря, не только размерные изменения поверхностного слоя. Гофрирование поверхности является, например, одним из эффектов механики деформируемого твердого тела [23, 24]. Несовместимость деформации поверхностного слоя и кристалла, обусловленная ослабленными силами связи и специфической структурой поверхностного слоя, несовместимость деформации пленки и подложки, обусловленная различием их характеристик, приводят при их сопряжении к гофрированию поверхности. В случае пленок наряду с упругой деформацией в виде гофров может происходить также формирование периодического рельефа в результате их пластической деформации. Локализация пластического течения поверхностного слоя приводит с увеличением деформации к формированию стационарных гофров.

Более близким аналогом ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна является формирование упорядоченных нано- и микроструктур на поверхности твердых тел при ионном и лазерном облучении [25, 26]. Разработанные к настоящему времени теоретические подходы позволяют не только описывать экспериментальные результаты, но и прогнозировать параметры и условия ионного и лазерного облучения для получения различных нано- и микроструктур [27–29]. Эта же задача актуальна и для практической разработки процессов ионно-индуцированного гофрирования углеродных волокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено субмикронное гофрирование поверхности неграфитированного (температура обработки 1400°C) и графитированного (температура обработки 2800°C) волокон Zoltek PX35 из ПАН высокодозным облучением ионами азота и аргона с энергией 30 кэВ. Установлено, что микрогеометрия облученной ионами азота поверхности неграфитированного и графитированного углеродных волокон характеризуется одним и тем же углом наклона граней гофров ($\sim 37^{\circ}$) и различается периодами и высотами гофров.

Облучение ионами азота неграфитированного и графитированного волокон Zoltek PX35 приводит к разупорядочению оболочки волокна, в результате которого спектры КРС после облучения становятся похожими на спектры КРС углеродного волокна из ПАН на начальном этапе карбонизации со значительной, до 6 ат. %, концентрацией азота. Это позволяет предположить, что прочность на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна увеличивается при некотором уменьшении модуля упругости.

Дополнительную информацию о структуре оболочки углеродного волокна содержат пики комбинационного рассеяния второго порядка. Увеличение интенсивности $2D$ -пики в спектрах гофрированных структур говорит о возрастании в нанокристаллитах в оболочке волокна количества графеновых слоев и уменьшении расстояния между ними по сравнению с необлученным карбонизированным волокном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Варшавский В.Я.* Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2005. 496 с.
2. *Мелешко А.И., Половников С.П.* Углерод, Углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнспресс, 2007. 192 с.
3. *Андреанова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 140. <https://doi.org/10.3103/S106287381802003X>
4. *Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9. № 2. С. 122. <https://doi.org/10.1134/S1063778818110029>
5. *Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 132.
6. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 20. <https://doi.org/10.1134/S1027451020020202>
7. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 857. <https://doi.org/10.3103/S1062873820060039>
8. *Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А. и др.* // Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. С. 19.
9. *Yang F., Hu G., He H. et al.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 8800.
10. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
11. *Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 11. P. 1276.
12. *Larouche N., Stansfield B.L.* // Carbon. 2010. V. 48. № 3. P. 620.
13. *Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 1. С. 58. <https://doi.org/10.1007/s11700-008-1009-x>

14. *Ivanov M.V., Gavrilov N.V., Belyh T.A. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. P. 8326.
15. *Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M. et al. // J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 941. P. 012029.
16. *Niwase K. // Int. J. Spectr.* 2012. V. 2012. P. 197609.
17. *Muhl S., Mendes J.M. // Diamond Related Mater.* 1999. V. 8. P. 1808.
18. *Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2004. V. 362. P. 2477.
19. *Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P. // Inorg. Mater. Suppl.* 1. 2004. V. 1. P. S33.
20. *Burchell T.D. // MRS Bull.* 1997. V. 22. № 4. P. 29.
21. *Blackstone R. // J. Nucl. Mater.* 1977. V. 65. P. 72.
22. *Жмуриков Е. И., Бубненко И.А., Дрёмов В.В. и др. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 163 с.*
23. *Панин В.Е., Панин А.В. // Физическая мезомеханика.* 2005. Т. 8. № 5. С. 7.
24. *Шугуров А.Р., Панин А.В. // Физическая мезомеханика.* 2009. Т. 12. № 3. С. 23.
25. *Chan W.L., Chason E. // J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 121301.
26. *Емельянов В.И. // Квантовая электроника.* 1999. Т. 28. № 1. С. 2.
27. *Емельянов В.И. // Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74. № 2. С. 124.
28. *Emel'yanov V.I., Seval'nev D.M. // Laser Phys.* 2011. V. 21. № 3. P. 566.
29. *Kim J.-H., Kim J.-S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2016. V. 383. P. 59.

Submicron Corrugation of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber under High-Fluence Ion Irradiation

N. N. Andrianova¹, A. M. Borisov^{1,2,*}, E. A. Vysotina³, M. A. Timofeev⁴,
E. S. Mashkova⁴, M. A. Ovchinnikov^{1,4}

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia

²Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia

³Keldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia

⁴Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Submicron corrugation of the surface of non-graphitized (heat treatment temperature 1400°C) and graphitized (heat treatment temperature 2800°C) Zoltek PX35 carbon fibers from polyacrylonitrile by high-fluence irradiation with nitrogen and argon ions with an energy of 30 keV has been carried out. The microgeometry of the surfaces of non-graphitized and graphitized carbon fibers irradiated with nitrogen ions is characterized by the presence of corrugations with different periods and heights at the same inclination of their faces. The similarities and differences in the microstructure of the carbon fiber surface layer after heat treatment and ion irradiation according to Raman spectroscopy data are analyzed and discussed. The data obtained allow suggesting an increase in the tensile strength of the modified carbon fiber layer with a decrease in the elastic modulus. The reasons and conditions for corrugation of carbon fibers under ion irradiation are discussed.

Keywords: high-fluence ion irradiation, carbon fiber, corrugation, laser goniophotometry, Raman spectroscopy.

УДК 539.186

ТРАНСПОРТ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ – ПРОДУКТОВ НЕУПРУГОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТОНОВ С МАТЕРИАЛАМИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ СХЕМЫ

© 2021 г. Н. В. Новиков^а, *, Н. Г. Чеченин^а, А. А. Широкова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Модель на основе накопления заряда в чувствительной области интегральной схемы используется для оценки вероятности сбоя в ее работе вследствие взаимодействия одного протона с материалами схемы. Расчеты количества электронно-дырочных пар, создаваемых первичным протоном и вторичными ионами в результате неупругого столкновения с ядром в чувствительной области и материалах, близко расположенных к ней, позволили провести оценку соотношения вкладов этих источников в величину избыточного заряда.

Ключевые слова: сбой электроники вследствие воздействия отдельного иона, линейная передача энергии, тормозная способность материала, количество электронно-дырочных пар.

DOI: 10.31857/S1028096021030110

ВВЕДЕНИЕ

В составе космических лучей протоны составляют более 90% и являются основным источником сбоев электроники в околоземном пространстве [1]. Одной из причин таких сбоев в элементах интегральных схем являются ионизационные столкновения заряженных продуктов неупругого взаимодействия с атомами кремния в чувствительном объеме (SV). Обычно такие события происходят в ячейках памяти или в статических триггерах при попадании в них ионов. Возникший при этом импульс тока переводит ячейку или триггер в противоположное состояние [2, 3]. Если количество электронно-дырочных пар в чувствительном объеме и накопленный избыточный заряд Q_{dep} превышает критическое значение Q_c [4], то прогнозируется изменение вольтамперной характеристики этого узла интегральной схемы, которое может привести к пробою диэлектрического слоя и к переключению логического устройства в виде ложного срабатывания [5, 6]. Величина критического заряда Q_c зависит от конструкции интегральной схемы – толщины чувствительного слоя d_{SV} , количества и взаимного расположения чувствительных областей, состава и расположения элементов вблизи чувствительной области, их удаленности от трека первичного иона.

Ионизационные столкновения одного первичного протона создают небольшое количество электронно-дырочных пар, и, как правило, накопленный (осажденный) избыточный заряд в этом случае меньше критического значения: $Q_{\text{dep}} < Q_c$. Это связано с небольшими неупругими потерями энергии протонов и ионов отдачи Si^+ вследствие неупругих столкновений с атомами. Однако при увеличении заряда первичных ионов и их потока могут произойти накопление электронно-дырочных пар, увеличение их концентрации и генерация локального заряда в чувствительной области. Ключевым приближением в этом подходе является предположение о том, что вероятность сбоя интегральной схемы не зависит от вида и спектрального состава первичного излучения, а определяется линейной передачей энергии первичной частицы [7].

Кроме того, накопление в чувствительном объеме избыточного заряда $Q_{\text{dep}} > Q_c$ возможно и вследствие образования заряженных продуктов неупругого взаимодействия первичного иона с ядром в чувствительном объеме или в материалах, близко расположенных к нему. Неупругие потери энергии заряженных продуктов ядерной реакции могут быть значительно больше, чем первичной частицы и ядер отдачи Si^+ . Если количество электронно-дырочных пар, образующихся в результа-

те взаимодействия вторичных ионов, достаточно для выполнения условия $Q_{\text{dep}} > Q_c$, то может произойти переключение логического устройства вследствие воздействия отдельного иона с энергией E_0 . Вероятность таких сбоев пропорциональна количеству первичных частиц, попавших в чувствительную область N_0 , и потерям энергии заряженных фрагментов ядерной реакции. Соотношение вкладов разных источников в накопление Q_{dep} зависит от энергии первичного иона E_0 , конструкции интегральной схемы (количества и взаимного расположения чувствительных областей), состава материалов элементов вблизи чувствительной области и их удаленности от нее.

Цель настоящей работы – оценка вклада вторичных ионов в материалах, близко расположенных к чувствительному объему, в вероятность сбоя в работе интегральной схемы под действием быстрых протонов. Исследовано влияние материала и расстояния до чувствительной области на накопление избыточного заряда.

СБОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ВСЛЕДСТВИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОТДЕЛЬНОГО ИОНА

Оценка воздействия одного иона на накопление избыточного заряда Q_{dep} связана с расчетами количества электронно-дырочных (eh) пар, которые образуются в чувствительном объеме. Эта величина пропорциональна длине трека первичного иона или эффективной хорде d' [4] внутри чувствительной области толщиной d_{SV} ($d_{SV} \geq d'$). Транспорт одного иона в среде может привести к накоплению в чувствительном объеме избыточного заряда:

$$Q_{\text{dep}} = q_e F_{eh} d' \approx q_e E_{de} / \epsilon_{Si}, \quad (1)$$

где F_{eh} – количество электронно-дырочных пар на единице длины трека, E_{dep} – поглощенная мишенью энергия, $\epsilon_{Si} = 3.6$ эВ – энергия связи электрона в атоме кремния, q_e – заряд электрона. Поглощенная энергия E_{dep} пропорциональна длине хорды d' и для иона с энергией E выражается через его неупругие потери энергии $S_e(E)$, [эВ/А] или [кэВ/мкм]:

$$E_{\text{dep}} = S_e(E) d'. \quad (2)$$

В задаче описания сбоев электроники принято использовать величину энергии, переданной ионом материалу мишени LET , которая измеряется в МэВ · см²/мг и получила название линейной передачи энергии (LET). В случае мишени из кремния величина LET связана с $S_e(E)$ коэффициентом [8]:

$$LET(E) = 0.043087 S_e(E), \quad (3)$$

и отличается от тормозной способности материала, в которую кроме электронных (неупругих) по-

терь энергии S_e входят также ядерные (упругие) потери энергии S_N . Максимальное количество электронно-дырочных пар на единице длины трека одного иона вычисляется из (1) и (2):

$$F_{eh} \approx S_e(E) / \epsilon_{Si}. \quad (4)$$

Неупругое столкновение первичного иона с энергией E_0 и атома мишени может привести к появлению либо одной электронно-дырочной пары с образованием электрона и иона остатка Si^+ , либо к взаимодействию с ядром атома и рождению нескольких вторичных частиц. Вероятности этих двух процессов отличаются на несколько порядков. Количество вторичных ионов, образующихся в результате одного неупругого взаимодействия с ядром, определяется суммой:

$$N_{ZA}(E_0) = \sum_j N_j(E_j, E_0) = \sum_i N_i(LET_i, E_0), \quad (5)$$

где $N_j(E_j, E_0)$ и $N_i(LET_i, E_0)$ – распределения количества вторичных ионов по их энергии E_j и линейной передаче энергии LET_i . Отметим, что в сумму (5) входят также вторичные ионы, образующиеся в ходе упругого рассеяния первичного иона на ядре. Энергия таких ионов в столкновениях $Si(p, p')Si$ на порядки превышает энергию ионов отдачи в столкновениях с атомом. Прохождение вторичных ионов через среду приводит к образованию на единице длины F_{eh} электронно-дырочных пар:

$$\begin{aligned} F_{eh}(E_0) &\approx \frac{1}{\epsilon_{Si}} \sum_j N_j(E_j, E_0) S_e(E_j) = \\ &= \frac{1}{\epsilon_{Si}} \sum_i N_i(LET_i, E_0) S_e(LET_i). \end{aligned} \quad (6)$$

Для анализа удобно также использовать величины, относящиеся к количеству определенных вторичных ионов:

$$\begin{aligned} f_{eh}(E_j, E_0) &= \frac{1}{\epsilon_{Si}} N(E_j, E_0) S_e(E_j) \quad \text{и} \\ f_{eh}(LET_i, E_0) &= \frac{1}{\epsilon_{Si}} N(LET_i, E_0) S_e(LET_i). \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда количество электронно-дырочных пар, образующихся на единице длины трека под воздействием всех вторичных ионов:

$$\begin{aligned} F_{eh}(E_0) &= \int_0^{E_{\text{max}}} dE' f_{eh}(E', E_0) = \\ &= \int_0^{LET_{\text{max}}} dLET' f_{eh}(LET', E_0). \end{aligned} \quad (8)$$

Максимальное количество неупругих столкновений с ядром в чувствительном объеме определяется соотношением:

$$N_{SV}(E_0) = N_0(E_0) \sigma_{\text{inel}}(E_0) d_{SV} \rho_{Si}, \quad (9)$$

где $N_0(E_0)$ – количество первичных протонов, проходящих через чувствительный объем толщиной d_{SV} , ρ_{Si} – плотность материала мишени, [ат./см³], $\sigma_{inel}(E_0)$ – сечение неупругого взаимодействия с ядром, в результате которого образуется несколько вторичных частиц, и трек первичной частицы разделяется на несколько новых треков.

Для сбоя в работе интегральной схемы в одном из чувствительных объемов должно произойти, по крайней мере, одно неупругое столкновение протона с ядром $N_{SV}(E_0) > 1$. Вероятность этого события пропорциональна количеству попавших в чувствительный объем протонов $N_0(E_0)$. Характерные размеры чувствительной области кремния в современных электронных схемах составляют $d_{SV} = 0.01–2$ мкм [9], а критическое значение заряда $Q_c = 0.01–0.03$ пКл [4]. В настоящей работе для оценки вероятности сбоя в электронике вследствие воздействия отдельного иона будем использовать значения $d_{SV} = 0.5$ мкм и $Q_c = 0.016$ пКл. Тогда из соотношения (1) получаем, что деградация параметров и сбой в работе интегральной схемы может произойти при условии, если сумма электронно-дырочных пар, образующихся под влиянием первичного протона и продуктов его взаимодействия с атомом и ядром кремния в чувствительном объеме, превышает критическое значение $(F_{eh})_c = 200$ нм⁻¹. Эта величина для кремния соответствует значению $LET_c = 3.1$ МэВ · см²/мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Первичные протоны и ионы отдачи

При прохождении протона с энергией $E_0 > 1$ МэВ через мишень из кремния образуются ионы отдачи Si⁺ с энергией $E_{Si} < 0.3$ кэВ [8]. Столкновения ионов Si⁺ с атомами мишени также могут приводить к появлению дополнительных электронно-дырочных пар. Большинство электронов в этих столкновениях образуется в процессе ионизации внешних оболочек атома. В общем случае дрейф и диффузия этих заряженных частиц с разной подвижностью, а также их накопление на границе раздела разных материалов зависят от температуры [10] и режима работы интегральной схемы.

Первичные протоны и ионы Si⁺ при ионизации атома быстрыми протонами создают в чувствительном объеме электронно-дырочные пары, количество которых $F_{eh}^b(E_0)$ в работе интегральной схемы (с выбранными в настоящей работе значениями) к сбою от одного первичного протона привести не может, так как $F_{eh}^b(E_0) < (F_{eh})_c$ (рис. 1). Но такой сбой может произойти в менее жестких,

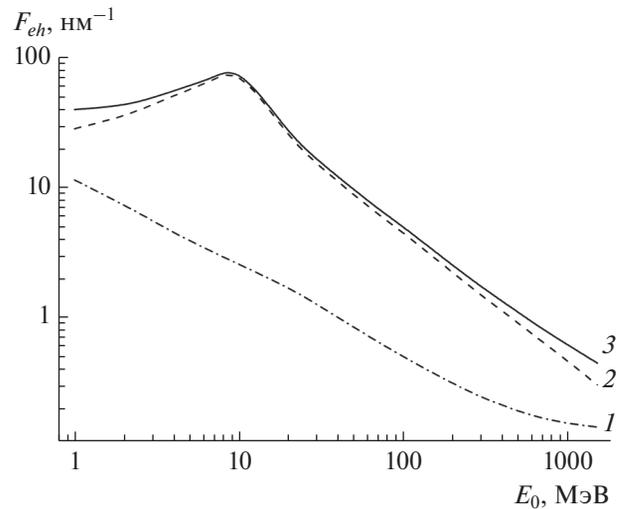


Рис. 1. Количество электронно-дырочных пар, создаваемых первичным протоном и ионами отдачи Si⁺ при прохождении ими мишени из кремния толщиной 1 нм. Результаты расчетов по программе SRIM для: 1 – протонов; 2 – ионов отдачи Si⁺; 3 – суммы протонов и ионов отдачи.

с точки зрения радиационной стойкости, устройствах. Результаты (рис. 1) показывают, что вероятность сбоя, вызванного ионизационными потерями энергии первичной частицы, достигает максимума в области энергии $E_0 \approx 10$ МэВ и определяется, прежде всего, ионами отдачи Si⁺.

Вторичные ионы, образующиеся в результате столкновений с ядром в чувствительном объеме

Столкновение первичного иона с ядром атома – событие редкое, поскольку сечение такого неупругого процесса на несколько порядков меньше сечения ионизации атома. Для прохождения протонов через слой кремния толщиной $d' = 0.5$ мкм условие $N_{SV}(E_0) > 1$ приводит к соотношению $N_0(E_0) > 10^6$. Однако при неупругом столкновении с ядром рождается нескольких вторичных частиц, потери энергии которых могут значительно превышать фон $F_{eh}^b(E_0)$, создаваемый в ионно-атомных столкновениях. Как правило, для протонов с $E_0 < 1$ ГэВ при неупругом столкновении с ядром атома образуется один тяжелый ион с зарядом ядра $Z \geq 3$ и несколько легких заряженных фрагментов ($p, d, t, {}^3\text{He}, \alpha, \pi^\pm$). В этом случае $\sigma_{inel}(E_0) = \sigma_{ZA}(E_0)$, где $\sigma_{ZA}(E_0)$ – сечение образования одного вторичного иона с $Z \geq 3$. Для протонов с энергией $E_0 > 1$ ГэВ соотношение между сечениями $\sigma_{inel}(E_0)$ и $\sigma_{ZA}(E_0)$ может измениться, так как становятся возможными процессы рождения нескольких тяжелых ионов в процессе деления ядра, а также его фрагментация, когда ядро распа-

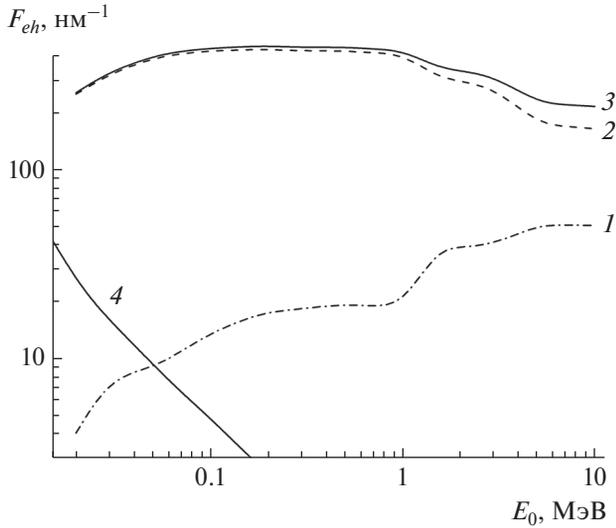


Рис. 2. Количество электронно-дырочных пар, создаваемых в неупругих столкновениях протона в кремнии. Результаты расчетов продуктов ядерной реакции по программе GEANT4: 1 – легкие ионы ($Z \leq 2$); 2 – тяжелые ионы ($Z \geq 3$); 3 – сумма легких и тяжелых вторичных ионов, образующихся в результате взаимодействия с ядром Si; 4 – результаты расчетов по программе SRIM для суммы первичных протонов и ионов отдачи Si^+ .

дается на легкие частицы, и тяжелого иона с $Z \geq 3$ может не остаться.

Если длина хорды для тяжелого вторичного иона близка к d_{SV} , то возможна ситуация, при которой $F_{eh} > (F_{eh})_c$, и общее количество электронно-дырочных пар в чувствительном объеме может стать достаточным для накопления избыточного заряда $Q_{dep} > Q_c$ (рис. 2). Результаты расчетов по программе GEANT4 [11] (рис. 2) показывают, что вклад тяжелых фрагментов ядерной реакции в общее количество электронно-дырочных пар яв-

ляется доминирующим во всем энергетическом диапазоне из-за небольших потерь энергии легких вторичных ионов с $LET \leq 1.5$ МэВ · см²/мг. Однако учет концентраций электронно-дырочных пар, создаваемых легкими вторичными ионами, может стать значимым для выполнения условия $F_{eh} > (F_{eh})_c$ в области энергии $E_0 > 1$ ГэВ из-за увеличения количества легких фрагментов ядерной реакции. Поправка на количество электронно-дырочных пар, создаваемых первичным протоном с энергией $E_0 > 20$ МэВ, и ионами отдачи Si^+ (рис. 1) влияет слабо.

Диапазон энергии в распределении количества тяжелых вторичных ионов $Z \geq 3$ при одном неупругом столкновении с ядром составляет от сотен кэВ до десятков МэВ (рис. 3а). Каждому иону с зарядом ядра Z , массой A и энергией E можно поставить в соответствие неупругие потери энергии $LET(E)$ (3) и представить распределение количества вторичных ионов $N_{ZA}(E)$ в виде $N_{ZA}(LET)$ (рис. 3б). Эти распределения характеризуются параметрами, определяющими диапазон их изменения (E_{ZA}^{\max} , LET_{\max}) и средними значениями $\langle E_{ZA} \rangle$, $\langle LET \rangle$. Соотношение $N_{SV}(E_0) > 1$ является необходимым, но не достаточным условием сбоя электроники под действием одного быстрого иона. Не все ионы в распределении $N_{ZA}(LET)$ (рис. 3б) могут привести к накоплению достаточного избыточного заряда. При небольшой длине трека вторичных ионов в чувствительном объеме ($d' \leq d_{SV}$) или в случае их небольших потерь энергии накопленного избыточного заряда Q_{dep} может оказаться недостаточно ($Q_{dep} < Q_c$).

Вероятность того, что при неупругом столкновении рождается тяжелый ион, потери энергии которого при прохождении чувствительного объема будут достаточны для накопления избыточного заряда $Q_{dep} > Q_c$, можно вычислить с помощью отношения:

$$P_c^0(E_0) = \frac{\int_{LET_c}^{LET_{\max}} dLET' f_{eh}^0(LET', E_0)}{\int_0^{LET_{\max}} dLET' f_{eh}^0(LET', E_0)} \leq 1. \quad (10)$$

При увеличении энергии E_0 ширина распределения $N_{ZA}(LET)$ (рис. 3б) и параметр $P_c^0(E_0)$ уменьшаются (табл. 1). Тогда достаточное условие сбоя в работе интегральной схемы под действием тяжелых вторичных ионов, которые рождаются, можно записать в виде:

$$N_{SV}(E_0)P_c^0(E_0) > 1. \quad (11)$$

Таким образом, для сбоя в работе интегральной схемы необходимо не только чтобы в чувствительную область попало достаточно большое ко-

личество первичных ионов $N_0(E_0)$, но и чтобы в распределении вторичных частиц, которые рождаются в результате взаимодействия с ядром, доля вторичных ионов с большими неупругими потерями энергии была значительной.

Вторичные ионы, образующиеся в результате столкновений с ядром вблизи чувствительного объема

Пробеги вторичных ионов зависят от энергии E_0 и в случае быстрых протонов с $E_0 > 100$ МэВ

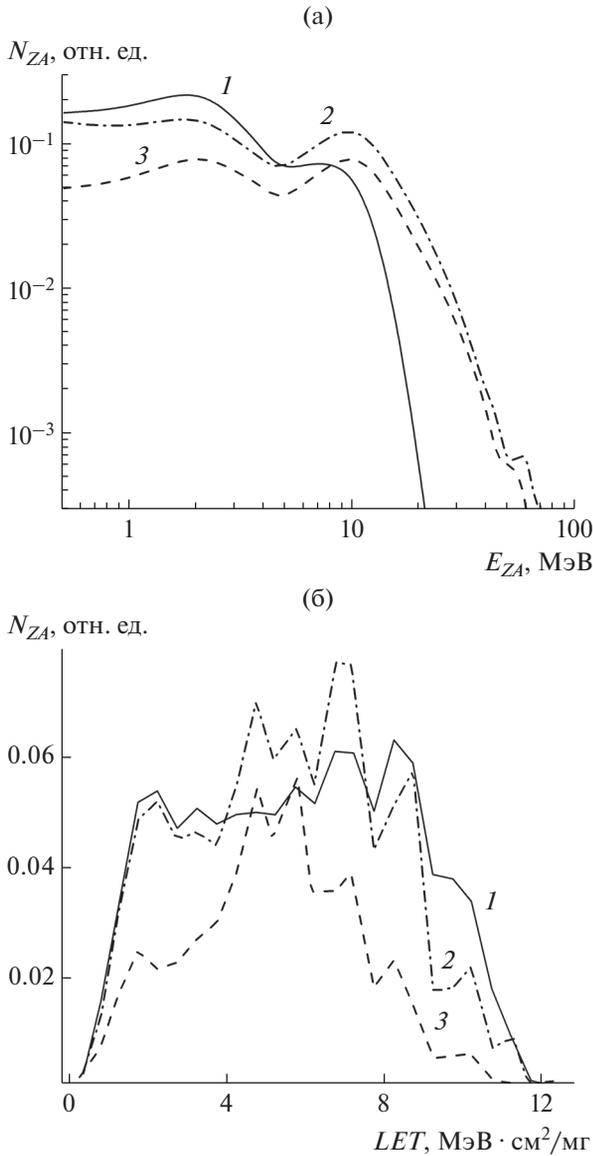


Рис. 3. Зависимость количества тяжелых ($Z \geq 3$) вторичных ионов от их энергии E_{ZA} (а) и линейной передачи энергии LET (б) в точке, в которой произошло неупругое столкновение с ядром. Результаты расчетов по программе GEANT4 при энергии первичного протона E_0 : 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 10 ГэВ.

могут превышать десятки микрометров. Взаимодействие первичного протона может произойти с одним из материалов за пределами чувствительной области. Прохождение вторичных ионов, образующихся в результате такого взаимодействия, через одну или несколько чувствительных областей интегральной схемы также может привести к накоплению в них избыточного заряда и изменению токов утечки. Состав и потери энергии таких вторичных ионов зависят от материала мишени в интегральной схеме (Si, O, Al, Ti, W и так далее) и расстояния R от точки, в которой произошло неупругое столкновение с ядром атома, до чувствительной области.

При удалении от точки, в которой произошло неупругое столкновение с ядром, вторичные ионы с зарядом ядра Z и массой A замедляются, а их средняя энергия E_{ZA} и LET изменяются (рис. 4). В результате уменьшается количество вторичных ионов, которые могут привести к накоплению избыточного заряда в чувствительном объеме, достаточному для сбоя интегральной схемы. Распределение вторичных тяжелых ионов на расстоянии R будем характеризовать функцией $f_{eh}(LET', E_0, R)$. Ее можно вычислить для каждого иона из распределения в точке, в которой произошли неупругое столкновение ($R = 0$) $f_{eh}^0(LET', E_0)$ и потери энергии $S_e(E_{ZA}) + S_N(E_{ZA})$ [8], после прохождения этим ионом расстояния R . При увеличении расстояния R количество тяжелых вторичных ионов:

$$N_{ZA}(E_0, R) = \int_0^{LET'_{max}} dLET' f_{eh}(LET', E_0, R), \quad (12)$$

уменьшается в результате их замедления $N_{ZA}(E_0, R) < N_{ZA}(E_0)$. Изменяется также доля ионов, у которых $LET > LET_c$. Вероятность сбоя электроники под действием одного вторичного тяжелого иона ($Z \geq 3$), образующегося в результате неупругого столкновения с ядром атома, на расстоянии R от чувствительной области записывается в виде:

$$P_c(E_0, R) = \frac{\int_{LET_c}^{LET'_{max}} dLET' f_{eh}(LET', E_0, R)}{\int_0^{LET'_{max}} dLET' f_{eh}(LET', E_0)} \leq P_c^0(E_0). \quad (13)$$

При прохождении в среде часть вторичных ионов останавливается, что приводит к уменьшению площади под кривой на рис. 4 и уменьшению количества ионов N_{tot} после одного неупругого столкновения (табл. 2). Изменяются также параметры распределений оставшихся вторичных

ионов ($E_{ZA}^{max}, LET_{max}, \langle E_{ZA} \rangle, \langle LET \rangle$) и максимальное количество электронно-дырочных пар $\langle F_{eh} \rangle$, которое эти ионы могут образовать. Возрастание средней энергии ионов $\langle E_{ZA} \rangle$ при их замедлении объясняется уменьшением количества ионов с небольшой энергией и связано с переходом этой

Таблица 1. Параметры распределения вторичных тяжелых ионов (рис. 3)

E_0 , ГэВ	$\langle E_{ZA} \rangle$, МэВ	$\langle LET \rangle$, МэВ · см ² /мг	LET_{\max} , МэВ · см ² /мг	$\langle F_{eh} \rangle$, нм ⁻¹	$P_c^0(E_0)$
0.1	2.3	5.81	13.8	374.8	0.785
1.0	4.8	5.57	13.6	351.6	0.775
10.0	5.5	5.20	12.3	181.6	0.438

Примечание. Значения $P_c(E_0)$ вычисляли для $LET_c = 3.1$ МэВ · см²/мг.

Таблица 2. Параметры распределения вторичных тяжелых ионов (рис. 4) для взаимодействия протонов с энергией $E_0 = 1$ ГэВ и ядра атома кремния

R , мкм	N_{tot}	$\langle E_{ZA} \rangle$, МэВ	$\langle LET \rangle$, МэВ см ² /мг	$\langle F_{eh} \rangle$, нм ⁻¹	$P_c(E_0, R)$
0.0	1.000	4.0	6.22	393.1	0.775
1.0	0.688	3.7	5.29	234.7	0.492
5.0	0.106	6.7	5.68	38.8	0.149
20.0	0.009	8.8	4.29	2.5	0.019

Примечание. Значения $P_c(E_0, R)$ вычисляли для $LET_c = 3.1$ МэВ · см²/мг.

доли продуктов ядерной реакции с максимальными потерями энергии в область, прилегающую к пику Брэгга. Отметим, что даже для расстояния R в десятки микрометров в распределении вторичных ионов остаются ионы с большими потерями энергии $LET > LET_c$, которые могут привести к накоплению избыточного заряда ($Q_{\text{dep}} > Q_c$) в одной или нескольких чувствительных областях интегральной схемы. Относительная доля таких

ионов $P_c(E_0, R)$ быстро уменьшается с увеличением расстояния R . Следовательно, для регистрации эффекта воздействия неупругого столкновения с ядром атома в материале вблизи чувствительной области на концентрацию электронно-дырочных пар требуется существенное увеличение количества падающих на мишень ионов $N_0(E_0) \gg 10^6$.

Результаты расчетов (рис. 5) показывают, что максимум в распределении количества электронно-дырочных пар приходится на область энергии $E_0 > 1$ ГэВ. При удалении от чувствительной области на расстояние $R > 1$ мкм количество электронно-дырочных пар, создаваемых вторичными ионами в столкновении $Ti(p, x)$ при их прохождении чувствительной области толщиной $d_{SV} \leq 0.5$ мкм, будет недостаточным для накопления избыточного заряда $Q_{\text{dep}} > Q_c$.

Область, в которой внешний источник фрагментов ядерной реакции может изменить количество электронно-дырочных пар в чувствительном объеме F_{eh} , ограничена. Будем характеризовать размер этой области критическим расстоянием R_c . Способов определения границы области $R < R_c$ может быть несколько. Например, параметр R_c можно определить из расстояния, на котором количество электронно-дырочных пар F_{eh} , создаваемых вторичными ионами, на порядок превышает фон, создаваемый одним первичным протоном [12]. Параметр R_c можно уточнить, принимая во внимание изменение параметров распределения $N_i(LET_i)$. В случае распределения с $\langle LET \rangle = LET_c$ потери энергии приблизительно половины вторичных ионов превышают значение LET_c . Кроме того, из распределения на рис. 6 можно найти критическое расстояние R_c , при котором $LET_{\max}(R_c) \leq$

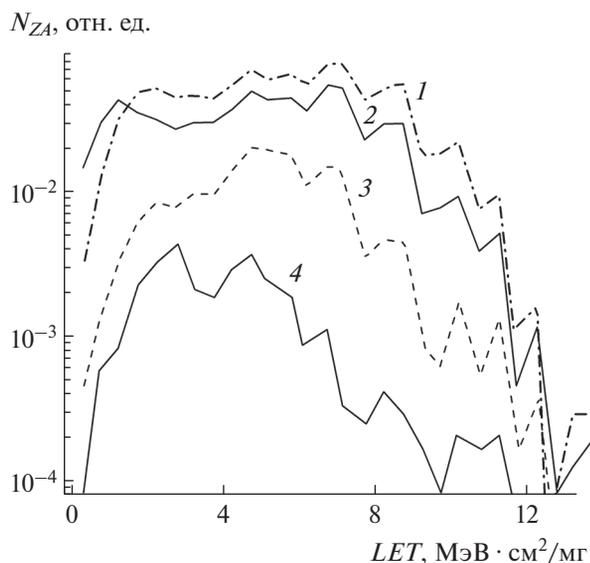


Рис. 4. Распределение количества тяжелых ($Z \geq 3$) фрагментов ядерной реакции по линейной передаче энергии (LET) после столкновения протона с энергией $E_0 = 1$ ГэВ с ядром кремния и прохождения вторичными ионами слоя кремния толщиной R . Результаты расчетов по программам GEANT4 для $R = 0$ (1) (рис. 3б) и SRIM для R : 1 (2); 5 (3); 20 мкм (4).

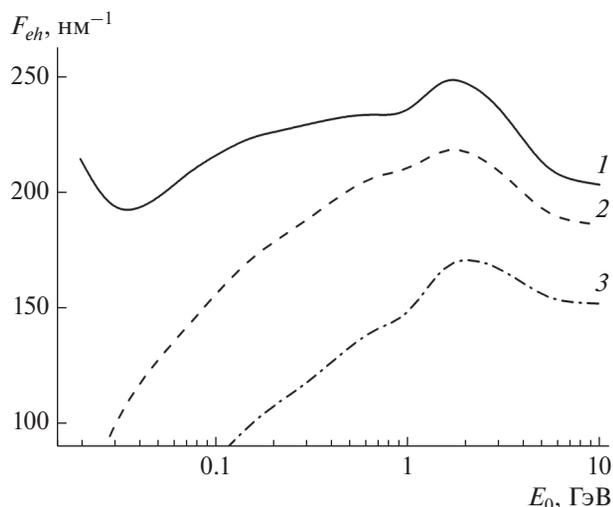


Рис. 5. Количество электронно-дырочных пар в чувствительной области, создаваемыми тяжелыми вторичными ионами при одном неупругом взаимодействии p -Ti. Результаты расчетов по программам GEANT4 и SRIM для расстояния R : 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1 мкм.

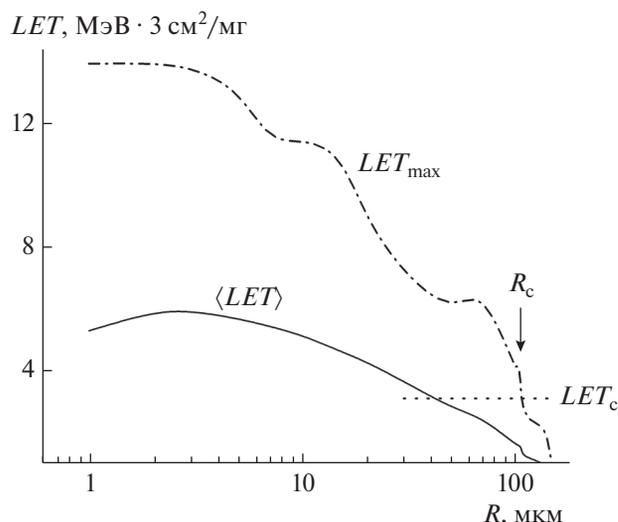


Рис. 6. Изменение параметров распределения тяжелых ($Z \geq 3$) ионов, образующихся в столкновениях протона с ядром кремния, при прохождении слоя кремния толщиной R . Результаты расчетов по программам GEANT4 и SRIM для протонов с энергией $E_0 = 1$ ГэВ.

$\leq LET_c$. При расстоянии $R > R_c$ в распределении тяжелых ионов $N_{ZA}(LET)$ не останется ионов, которые при прохождении чувствительной области толщиной d_{SV} могли бы привести к накоплению заряда, достаточного для сбоя в работе интегральной схемы.

Увеличение критического расстояния R_c при возрастании E_0 (рис. 7) объясняется увеличением средней энергии вторичных ионов $\langle E_{ZA} \rangle$ (табл. 1) и более высокими значениями их пробегов. Величина R_c может достигать сотен микрометров, что на порядок превышает глубину чувствительного слоя. При прохождении протонов с энергией $E_0 \geq 2$ ГэВ через материалы интегральной схемы величина R_c возрастает при уменьшении заряда ядра атома мишени. Это связано с увеличением доли более легких фрагментов ядерной реакции, которые характеризуются более высокими пробегами в кремнии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки вероятности сбоя в работе интегральной схемы вследствие воздействия одного протона рассмотрена модель на основе накопления избыточного заряда в чувствительной области. Метод состоит в учете количества электронно-дырочных пар, которые создают первичный протон и вторичные ионы, образующиеся в результате его неупругого столкновения с ядром атома кремния в чувствительной области и материалах, близко расположенных к ней. В работе

рассмотрено соотношение вкладов этих источников в величину избыточного заряда, накапливаемого в одной из чувствительных областей интегральной схемы.

Результаты расчетов показали, что ионизационные столкновения одного первичного протона с энергией $E_0 > 20$ МэВ в чувствительном объеме создают небольшое количество электронно-ды-

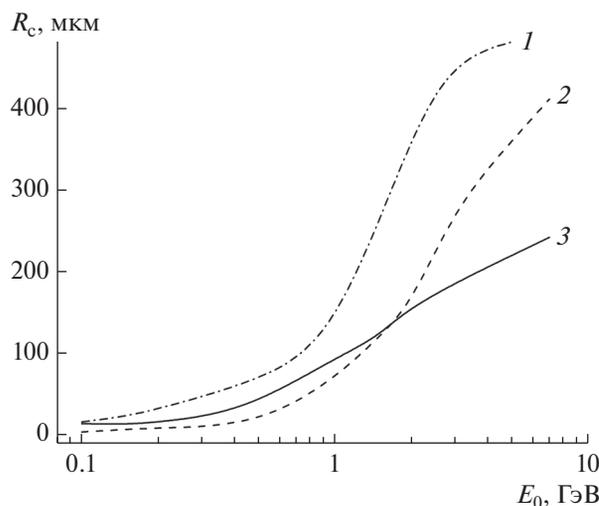


Рис. 7. Зависимость критического расстояния R_c от энергии E_0 для распределения вторичных тяжелых ионов при взаимодействии протонов с материалами интегральной схемы. Результаты расчетов по программам GEANT4 и SRIM: 1 – в кремнии; 2 – в титане; 3 – в вольфраме.

рочных пар, и накопленного избыточного заряда для сбоя в работе интегральной схемы с высокой радиационной стойкостью, как правило, недостаточно.

В неупругом столкновении с ядром рождается несколько вторичных ионов, потери энергии которых могут значительно превышать потери энергии одного первичного протона и ионов отдачи в ионно-атомных столкновениях. Вклад тяжелых фрагментов ядерной реакции в общее количество электронно-дырочных пар доминирующий. Не все тяжелые вторичные ионы в распределении продуктов ядерной реакции могут привести к накоплению достаточного избыточного заряда. При небольшой длине трека вторичных ионов в чувствительном объеме или в случае небольших потерь их энергии накопленного избыточного заряда может оказаться недостаточно.

Пробеги вторичных ионов, как правило, превышают характерные размеры чувствительного слоя. Поэтому на накопление избыточного заряда могут оказывать влияние также вторичные ионы, образующиеся при неупругом взаимодействии с ядром не только в самом чувствительном объеме, но и в материале, расположенном вблизи него. Размер области, в которой такое влияние проявляется, ограничен и характеризуется критическим расстоянием. Оно зависит от энергии первичного иона и материала, в котором произошло неупругое столкновение.

Новизна предложенного подхода состоит в рассмотрении не только легких, но и тяжелых продуктов неупругого взаимодействия, влияние которых оценивается с помощью трансформации

их распределения по энергии в спектр линейной передачи энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модель космоса. Том II. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Новиков Л.С. М.: Изд-во НИИЯФ МГУ, 2007. 1145 с.
2. *Chechenin N.G.* // J. Nucl. Eng. Technol. 2012. V. 2. № 1. P. 22.
3. *Чуманов В.Я., Кадменский А.Г., Чеченин Н.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 12. С. 36.
4. *Petersen E.L., Pickel J.C., Adams J.H. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1992. V. 39. P. 1577.
5. *Holbert K. E.* // Single Event Effects. 2008. <http://holbert.faculty.asu.edu/eee560>.
6. *Read R.A., Weller R.A., Akkerman A. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2013. V. 60. P. 1876.
7. *Чумаков А.И.* Действие космической радиации на интегральные схемы. М.: Радио и связь, 2004. 320 с.
8. *Ziegler J., Biersack J.P.* // SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter (www.srim.org).
9. *Dodd P.E., Schwank J.R., Shaneyfelt M.R. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2007. V. 54. P. 2303.
10. *Танеро К.И., Улимов В.Н., Членов А.М.* Радиационные эффекты в кремниевых интегральных схемах космического применения. М.: Изд-во БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 302 с.
11. *Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186. <https://geant4.web.cern.ch>
12. *Новиков Н.В., Чеченин Н.Г., Чувильская Т.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 2. С. 72.

Transport of Secondary Ions – Products of Inelastic Interaction of Protons with Integral Circuit Materials

N. V. Novikov^{1,*}, N. G. Chechenin¹, A. A. Shirokova¹

¹Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

The model based on the deposition of charge in the sensitive region of an integrated circuit is used to estimate the probability of its upset due to the interaction of one proton with the materials of the circuit. Calculations of the number of electron-hole pairs created by the primary proton and secondary ions as a result of inelastic collision with the nucleus in the sensitive region and surround materials made it possible to estimate the ratio of the contributions of these sources to the excess deposited charge.

Keywords: single electron effect, linear energy transfer, stopping power, number of electron-hole pairs.

УДК 539.186

ИЗМЕНЕНИЕ СРЕДНЕГО ЗАРЯДА ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ ПРИ ТОРМОЖЕНИИ В ВЕЩЕСТВЕ

© 2021 г. Ю. А. Белкова^{а, *}, Я. А. Теплова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: belkova-fiz@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Торможение быстрых тяжелых ионов в веществе до полной остановки сопровождается изменением их равновесного среднего заряда, который зависит от скорости, уменьшающейся по мере увеличения пройденного пути. Предлагается метод расчета зависимости среднего заряда ионов от толщины пройденного слоя вещества, основанный на предложенной ранее степенной аппроксимации в случае неупругих потерь энергии. Важную роль для успешного описания потерь энергии ионов играет определение максимального значения потерь энергии различных ионов в различных средах. Рассматривается зависимость максимума потерь энергии и скорости ионов, при которой этот максимум наблюдается, от зарядов ядер налетающих ионов и атомов мишени. Получены аналитические выражения для расчета потерь энергии и средних зарядов ионов от бора до неона в зависимости от толщины пройденного слоя вещества в углероде и в кремнии.

Ключевые слова: торможение ионов, потери энергии ионов, выделение энергии, равновесный средний заряд ионов.

DOI: 10.31857/S1028096021030043

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании неупругих потерь энергии, $S_e = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e$, в нерелятивистской области скоростей ионов с зарядами ядер Z принято условно выделять три области, различные по величине и динамике изменения S_e и отличающиеся основными механизмами, приводящими к энергетическим потерям [1]. В области малых скоростей ионов, $V < V_0 Z^{2/3}$ (V_0 – первая боровская скорость, соответствующая энергии ионов $E = 25$ кэВ/нуклон), потери энергии возрастают пропорционально увеличению скорости ионов. В области максимума потерь энергии, $V \sim V_0 Z^{2/3}$, скорость ионов близка к скорости орбитальных электронов атомов, с которыми происходит столкновение, и велика вероятность потери и захвата электронов ионами, что приводит к изменению ионного заряда. Расчеты потерь энергии требуют учета целого ряда процессов и осуществляются главным образом полуэмпирическими методами с использованием экспериментальных данных. При дальнейшем увеличении скорости ионов неупругие потери энергии определяются в основном процессами ионизации атомов мишени и убывают с увеличением скорости ионов.

В настоящей работе рассматривается область, соответствующая максимуму потерь энергии ионов с $Z = 2-18$, в которой моделирование торможения ионов представляет собой сложную проблему, так как оно требует учета процессов захвата и потери электронов этими ионами. Сечения потери и захвата электрона зависят от скорости и заряда ионов, а также от атомного номера мишени, в общем случае эта зависимость немонотонна [2]. В результате процессов перезарядки средний заряд ионов становится меньше заряда их ядер Z и изменяется вдоль траектории частиц, вследствие чего изменяются и средние потери энергии. Поэтому для описания торможения быстрых многозарядных частиц в указанной области скоростей необходимо изучение изменения потерь энергии и среднего равновесного заряда ионов в зависимости от толщины слоя, пройденного ионами в веществе.

МЕТОД РАСЧЕТОВ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Скорости ионов, при которых потери энергии принимают максимальное значение, можно приближенно определить с помощью известного соотношения $V_{\max} \sim V_0 Z^{2/3}$. На рис. 1 приведены зна-

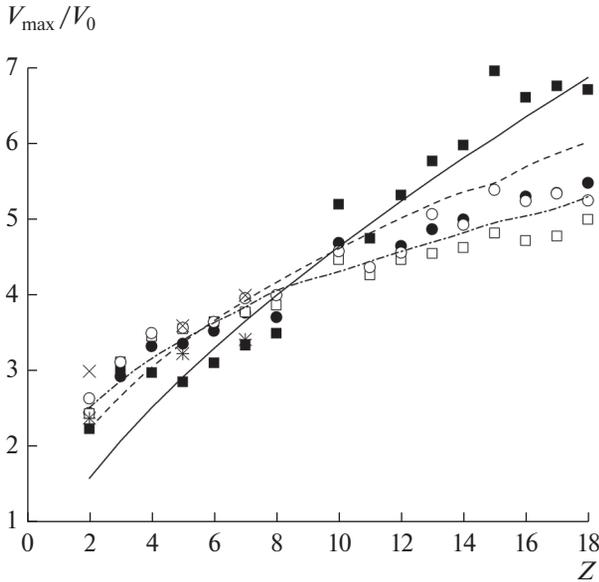


Рис. 1. Скорость ионов, при которой неупругие потери энергии имеют максимальное значение (ат. ед.), в зависимости от заряда ядра ионов. Данные SRIM: ■ – в кремнии; ● – в углеводе; □ – в аргоне; ○ – в воздухе. Символы × и * – экспериментальные данные [4] в аргоне и воздухе. Результаты расчетов: сплошная линия – $V_{\max}/V_0 = Z^{2/3}$; пунктирная линия – $V_{\max}/V_0 = 1.64Z^{0.45}$; штрихпунктирная линия – $V_{\max}/V_0 = 2Z^{1/3}$.

чения V_{\max} , вычисленные на основе SRIM [3] для ионов с $Z = 2-18$ в различных средах, как твердых, так и газообразных, и экспериментальные данные [4]. Из рисунка видно, что данные для V_{\max} в зависимости от Z в углеводе заметно отличаются от данных для кремниевой мишени, но хорошо согласуются с V_{\max} в газах. Приведенное выше выражение для V_{\max} справедливо для ионов с $Z \geq 5$ в кремнии. Для углеродной мишени на основе описания эмпирических данных для среднего заряда ионов [5] можно записать $V_{\max} = 1.64V_0Z^{0.45}$ (рис. 1, пунктирная кривая). Необходимо отметить, что совокупность данных SRIM для V_{\max} в углеводе и в газах хорошо описывается выражением $V_{\max} = 2V_0Z^{1/3}$ (рис. 1, штрихпунктирная кривая). Таким образом, в общем случае можно представить V_{\max} в виде:

$$V_{\max} = aV_0Z^b, \quad (1)$$

где коэффициенты a и b зависят от вещества, в котором происходит торможение иона. Из рисунка видно, что значение V_{\max} существенно зависит от зарядов ядер налетающих ионов во всех рассмотренных мишенях. Так, например, в кремнии V_{\max} для бора и аргона различаются в 2.3 раза, углеводе – в 1.5 раза. Это позволяет проводить

идентификацию ионов по положению максимума потерь энергии. Ярко выраженной зависимости V_{\max} от вещества мишени не наблюдается. Видимо, это связано с тем, что основной вклад в неупругие потери энергии вносят процессы ионизации внешних оболочек атомов мишени, когда значения энергии связи электронов сравнимы по величине.

Известно, что средний равновесный заряд ионов \bar{i} зависит от их скорости. При больших скоростях ион теряет электроны, и его средний заряд приближается к заряду ядра Z . При уменьшении скорости иона преобладает процесс захвата электрона, и средний заряд уменьшается. Подобная зависимость может быть описана, например, выражением:

$$\frac{\bar{i}}{Z} = 1 - \exp\left(-\frac{V}{V_{\max}}\right). \quad (2)$$

Таким образом, в области средних скоростей за счет процессов перезарядки формируется средний эффективный заряд иона, отличающийся от Z . Использование эффективных зарядов ионов при описании потерь энергии позволяет расширить области применимости приближения Бете–Блоха, сформулированного для области высоких скоростей ионов [6]. С учетом выражений (1) и (2) максимальные неупругие потери энергии можно определить в виде:

$$S_{e\max} = \frac{4\pi e^4}{mV_{\max}^2} \bar{i}^2 Z_i \ln\left(\frac{2mV_{\max}^2}{Z_i I_0}\right) = 0.23\rho \frac{Z_i Z^{2-2b}}{Ma^2} \ln\left(\frac{4a^2 Z^{2b}}{Z_i}\right) \left[\frac{\text{МэВ}}{\text{МКМ}}\right], \quad (3)$$

где e и m – заряд и масса электрона, I_0 – потенциал ионизации атома водорода, Z_i и M – заряд ядра и массовое число атомов мишени, ρ – плотность мишени.

Результаты расчетов $S_{e\max}$ для ионов с $Z = 5-18$ в углеводе и кремнии приведены на рис. 2 совместно с данными SRIM. При проведении расчетов в кремнии использованы значения: $a = 1$, $b = 2/3$, $\rho = 2.321$ г/см³; в углеводе: $a = 1.64$, $b = 0.45$, $\rho = 2.253$ г/см³. Тогда выражение (3) приводится к виду:

$$\begin{aligned} &\text{в углеводе } S_{e\max} = \\ &= 0.095Z^{1.1}(0.9 \ln(Z) + 0.58) \left[\frac{\text{МэВ}}{\text{МКМ}}\right], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &\text{в кремнии } S_{e\max} = \\ &= 0.26Z^{2/3} \left(\frac{4}{3} \ln(Z) - 1.25\right) \left[\frac{\text{МэВ}}{\text{МКМ}}\right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Расчеты показывают, что величина $S_{e\max}$ возрастает с увеличением Z ионов и убывает с увеличением Z_i атомов мишени, что качественно согласу-

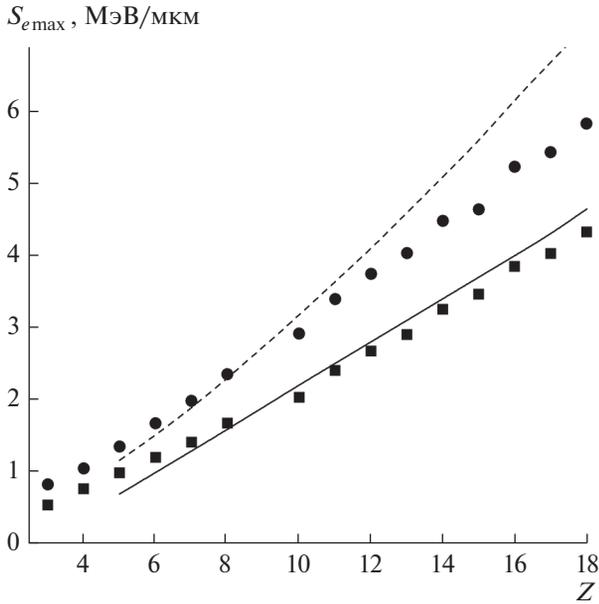


Рис. 2. Максимальные неупругие потери энергии в зависимости от заряда ядра ионов. Данные SRIM: ■ – в кремнии; ● – в углероде. Результаты расчетов: сплошная линия – расчеты по формуле (5) в кремнии; пунктирная линия – расчеты по формуле (4) в углероде.

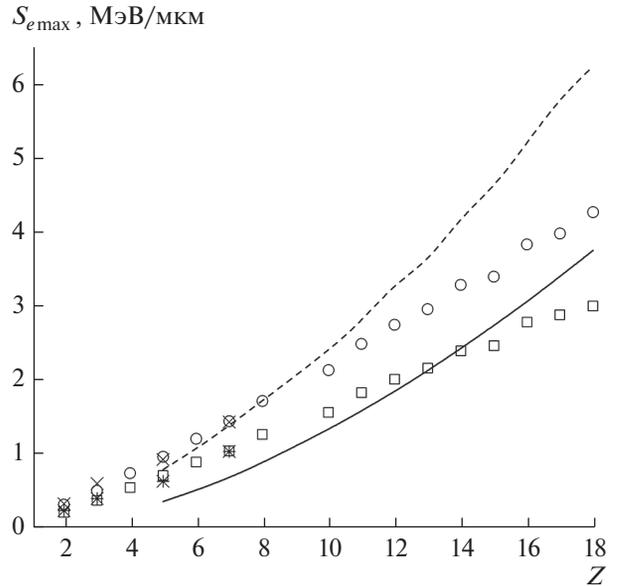


Рис. 3. Максимальные неупругие потери энергии в зависимости от заряда ядра ионов. Данные SRIM: □ – в аргоне; ○ – в воздухе. Символы × и * – экспериментальные данные [4] в аргоне и воздухе. Результаты расчетов: сплошная линия – расчеты в аргоне; пунктирная линия – расчеты в воздухе.

ется с данными SRIM. Аналогичное поведение показывают результаты расчетов $S_{e\max}$ в газовых мишенях, представленные на рис. 3 совместно с данными SRIM и экспериментальными данными [4], в расчетах использованы значения $a = 2$, $b = 1/3$, полученные в настоящей работе.

Информация о значениях V_{\max} и $S_{e\max}$ является важной для описания зависимости потерь энергии от скорости ионов. Ранее была предложена степенная аппроксимация $S_e(V)$, которая успешно использовалась для определения пробегов ионов с различной начальной энергией E_0 [7, 8]. Предложенный подход позволил описать убывание энергии иона в зависимости от толщины пройденного слоя вещества x при торможении ионов [9]. Так, например, если начальная скорость иона меньше, чем V_{\max} ,

$$S_e = \frac{V}{V_{\max}} S_{e\max}, \quad E^{1/2} = E_0^{1/2} - \frac{S_{e\max}}{2E_{\max}^{1/2}} x, \quad (6)$$

$$x \leq \frac{2E_0^{1/2} E_{\max}^{1/2}}{S_{e\max}}.$$

Полученное выражение для зависимости $E(x)$ совместно с (2) позволяет описать изменение среднего заряда ионов по мере прохождения через вещество:

$$\frac{V}{V_{\max}} = \sqrt{\frac{E_0}{E_{\max}} - \frac{S_{e\max}}{2E_{\max}} x}, \quad (7)$$

$$\frac{\bar{i}}{Z} = 1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{E_0}{E_{\max}} + \frac{S_{e\max}}{2E_{\max}}} x\right).$$

Результаты расчетов изменения равновесного среднего заряда ионов N в зависимости от толщины пройденного слоя в углероде и в кремнии приведены на рис. 4 для начальной энергии ионов $E_0 = 300$ кэВ/нуклон, что соответствует $V_0 < V_{\max}$ в обеих мишенях. Использование значений E_{\max} и $S_{e\max}$, рассчитанных в настоящей работе по формулам (1), (4) и (5), позволяет получить выражения для среднего заряда ионов в виде:

$$\text{в углероде } \bar{i} = 7(1 - 0.41 \exp(0.18x)), \quad (8)$$

$$\text{в кремнии } \bar{i} = 7(1 - 0.38 \exp(0.14x)). \quad (9)$$

Средние заряды ионов N после установления зарядового равновесия при малых (по сравнению с пробегом ионов) значениях x близки по величине. По мере прохождения через вещество средний заряд ионов N в углероде спадает быстрее, чем в кремнии. Полученная зависимость $\bar{i}(x)$ качественно соответствует результатам [10–12]. При некоторых значениях x средние заряды становятся близкими к нулю. Соответствующие значения, полученные из (8) и (9), превосходят пробеги ионов, рассчитанные с помощью SRIM. Как от-

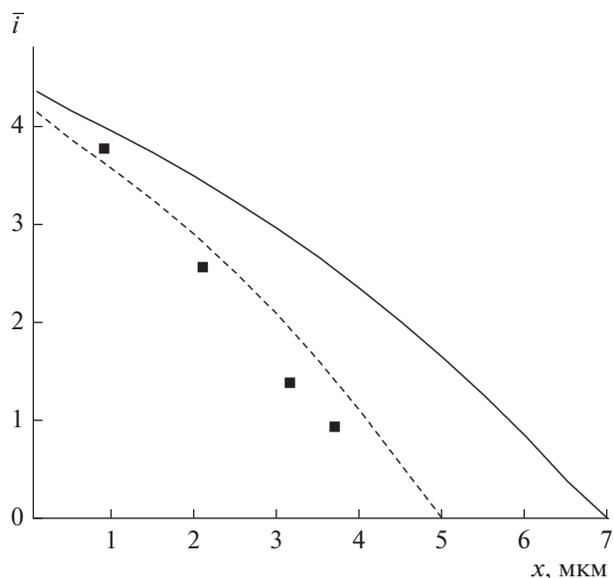


Рис. 4. Равновесный средний заряд ионов N в зависимости от толщины пройденного слоя вещества. Результаты расчетов: сплошная линия – расчеты по формуле (9) в кремнии; пунктирная линия – расчеты по формуле (8) в углероде; ■ – результаты [10] для ионов в углероде.

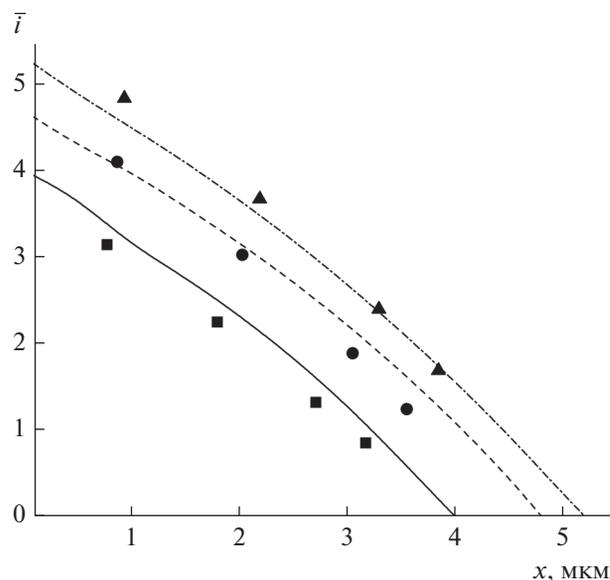


Рис. 5. Равновесный средний заряд ионов C (сплошная линия), O (пунктирная линия) и Ne (штрихпунктирная линия) в углероде в зависимости от толщины пройденного слоя вещества. Символы – результаты [10] для ионов: ■ – C; ● – O; ▲ – Ne.

мечалось ранее [9], это связано с рассмотрением неупругих потерь энергии, в то время как при малых скоростях упругие потери энергии становятся сравнимыми по величине, что усиливает убывание энергии ионов и, соответственно, уменьшает пройденный путь в веществе.

На рис. 5 представлены результаты расчетов $\bar{i}(x)$ для различных ионов (C, O, Ne) в углероде при их начальной энергии $E_0 = 300$ кэВ/нуклон. Для ионов O и Ne, так же, как и для рассмотренных ранее ионов N, при расчетах используются формулы, аналогичные (8), полученные из (7) для конкретных значений E_{\max} и $S_{e\max}$, рассчитанных в настоящей работе. Отметим, что для ионов C $E_0 > E_{\max}$, поэтому согласно предложенной ранее степенной аппроксимации для $S_e(V)$ [7, 8] на начальном этапе торможения при $x \leq \frac{E_0 - E_{\max}}{S_{e\max}}$ неупругие потери энергии считаются равными $S_{e\max}$. Тогда

$$E = E_0 - S_{e\max}x, \quad V = \sqrt{E_0 - S_{e\max}x},$$

$$\bar{i} = Z \left(1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{E_0 - S_{e\max}x}{E_{\max}}} \right) \right). \quad (10)$$

После уменьшения энергии ионов C до значения $E = E_{\max}$ дальнейшее уменьшение среднего заряда описывается выражением (7).

Приведенные на рис. 5 расчеты иллюстрируют убывание средних равновесных зарядов по мере прохождения через углеродную мишень. Величи-

на $\bar{i}(x)$ больше для ионов с большим Z на всем пути ионов. Полученная зависимость $\bar{i}(x)$ для рассмотренных ионов качественно соответствует результатам [10–12].

ВЫВОДЫ

Представлен полуэмпирический метод расчета изменения среднего равновесного заряда ионов по мере убывания энергии ионов при торможении в веществе. Получены аналитические выражения для зависимости среднего заряда ионов от толщины пройденного слоя вещества x . Проведены расчеты зависимости $\bar{i}(x)$ для ионов с $Z = 6–10$ в углероде и кремнии. Показано, что $\bar{i}(x)$ в углероде убывает быстрее, чем в кремнии. Значение $\bar{i}(x)$ ионов с большим Z превосходит $\bar{i}(x)$ ионов с меньшим Z на всем их пути.

Для успешного использования предложенной ранее степенной аппроксимации неупругих потерь энергии при торможении ионов проведен анализ зависимости максимума потерь энергии $S_{e\max}$ и скорости ионов V_{\max} , при которой этот максимум наблюдается, от зарядов ядер налетающих ионов Z и атомов мишени Z_t . Получены аналитические выражения, описывающие монотонное возрастание $S_{e\max}(Z)$ и $V_{\max}(Z)$ по мере увеличения Z в углероде и кремнии.

Полученные результаты могут быть использованы для описания торможения ионов в веществе до полной остановки, так как позволяют в анали-

тическом виде описать изменение характеристик по мере замедления ионов и увеличения пройденного слоя вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белкова Ю.А., Новиков Н.В., Теплова Я.А. Экспериментальные и теоретические исследования процессов взаимодействия ионов с веществом. М.: КДУ, 2019. 238 с.
2. Dmitriev I.S., Teplova Ya.A., Belkova Yu.A., Novikov N.V., Fainberg Yu.A. // Atomic Data Nucl. Data Tables. 2010. V. 96. P. 85.
3. Ziegler J.F. SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter (www.srim.org).
4. Теплова Я.А., Николаев В.Н., Дмитриев И.С., Фатеева Л.Н. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 974.
5. Shima K., Ishihara T., Mikumo T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1984. V. 2. P. 222.
6. Белкова Ю.А., Теплова Я.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 4. С. 34.
7. Belkova Yu.A., Teplova Ya.A. // Rad. Effects and Defects in Solids. 2018. V. 173. Iss. 3–4. P. 175. <https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1462365>
8. Белкова Ю.А., Теплова Я.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 43.
9. Белкова Ю.А., Теплова Я.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 27.
10. Shima K., Ishihara T., Mikumo T. // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. № 7. P. 3557.
11. Shima K., Mikumo T. // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1986. V. 34. P. 357.
12. Shima K. // Atomic Data Nucl. Data Tables. 1992. V. 51. P. 173.

Mean Charge Changing during Heavy Ions Deceleration in Matter

Yu. A. Belkova^{1, *}, Ya. A. Teplova¹

¹Moscow State University, Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: belkova-fiz@mail.ru

The deceleration of fast heavy ions in a matter to a complete stop is accompanied by a change in their equilibrium mean charge, which depends on the velocity that decreases as the distance passed increases. A method is proposed for calculating the dependence of the mean ion charge on the thickness of the passed layer of matter, based on the previously proposed power-law approximation for inelastic energy losses. An important role for the successful description of ion energy losses is played by determining the maximum value of energy losses for different ions in various matters. The dependence of the maximum energy loss and ion velocity, at which this maximum is observed, on the nuclear charges of the incident ions and target atoms is considered. Analytical expressions are obtained for calculating the energy losses and mean charges for ions from boron to neon depending on the thickness of the passed layer of substance in carbon and silicon.

Keywords: ion deceleration, ion energy loss, energy release, equilibrium ion mean charge.

УДК 539.186

ОЦЕНКА СЕЧЕНИЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИ ИОН-АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

© 2021 г. Н. В. Новиков^{а, *}, Я. А. Теплова^{а, **}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: nynovikov65@mail.ru

**e-mail: sonatina1929@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2020 г.

После доработки 23.08.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Для оценки сечений перезарядки предлагается метод, который основан на экспериментальных данных, теоретических моделях и эмпирической оценке экспериментальных параметров в равновесном зарядовом распределении ионов. Метод позволяет получить рекомендованные для проведения оценок сечения потери и захвата одного и нескольких электронов в газообразных и твердых мишенях с учетом влияния возбужденных состояний иона и атома мишени.

Ключевые слова: сечение перезарядки, зарядовые фракции, средний заряд, ширина зарядового распределения ионов.

DOI: 10.31857/S1028096021030109

ВВЕДЕНИЕ

Процессы ион-атомных столкновений при прохождении ионов через вещество и связанное с этим изменение энергии и заряда ионов, а также свойств материала мишени интенсивно изучают в различных областях физики. Информация о распределениях ионов по заряду и энергии важна в ускорительной технике для достижения нужной интенсивности пучка ионов с заданным зарядом [1], в исследованиях потерь энергии [2], отражения ионов от поверхности [3], в радиационном материаловедении для уточнения концентраций дефектов по глубине [4], для решения проблем радиационной стойкости материалов в условиях облучения, для уточнения пробегов ионов в радиационной медицине. Из актуальности этих исследований следует необходимость совершенствовать методы расчета для уточнения распределений ионов по заряду и энергии.

Все упругие и неупругие сечения взаимодействия частиц с веществом можно разделить на три категории: измеренные с определенной точностью экспериментально, результаты расчетов с помощью различных теоретических моделей и оцененные или рекомендованные для проведения оценок данные. Диапазон имеющихся экспериментальных и теоретических данных ограничен точностью измерительной аппаратуры и прибли-

жениями используемых моделей и не охватывает всего разнообразия вариантов параметров налетающей частицы и мишени. Оцененные данные служат “надстройкой” на “фундаменте” из экспериментальных и теоретических результатов и применяются для определения наиболее надежного значения используемых величин. Роль оцененных значений состоит в том, чтобы согласовать между собой имеющиеся экспериментальные и теоретические результаты, интерполировать их в область параметров, где экспериментальных и теоретических данных недостаточно, расширить диапазон энергии и обобщить результаты на случай произвольной пары частица–мишень.

Оцененные данные для сечений взаимодействия нейтрона с ядром используются уже более 50 лет для моделирования различных процессов с участием нейтронов, регулярно уточняются и обновляются [5]. Другим примером оцененных данных являются потери энергии ионов. Основные приближения, необходимые для получения упругих и неупругих потерь энергии, на основе имеющихся экспериментальных и теоретических результатов, были сформулированы Зиглером и Андерсеном [6], а затем стали использоваться в программе SRIM [7]. Для сечений взаимодействия ионов с изменяющимся зарядом оцененных данных нет.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАРЯДОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Ионы при прохождении через вещество могут изменить свой заряд:

$$X(E, Z, q) + A(Z_t) \rightarrow X(E', Z, q'), \quad (1)$$

где E, E' – энергия, q и q' – заряд иона до и после столкновения, Z – заряд ядра иона, Z_t – заряд ядра атома мишени. Если считать мишень однородным материалом, свойства которого от взаимодействия с ионом не изменяются, то зарядовое распределение ионов не зависит от ориентации мишени относительно падающего пучка. В первом приближении мишень можно считать тонкой и изменение энергии иона не учитывать ($E' = E$). Требуется описать зависимость относительного количества ионов $\Phi_q(E, x)$ с зарядом q после прохождения мишени толщиной x . Основными характеристиками этого процесса являются сечения перезарядки $\sigma_{q,q'}(E, Z, Z_t)$ ($q' \neq q$), которые не зависят от толщины мишени, массы иона и массы ядра атома мишени, но зависят от скорости столкновения V . Поэтому в неупругих ион-атомных столкновениях энергию иона E обычно выражают в единицах кэВ/нуклон или МэВ/нуклон. Сечение $\sigma_{q,q+k}(E, Z, Z_t)$ относится к процессу потери одного ($k = 1$) или нескольких ($k \geq 2$) электронов, а сечение $\sigma_{q,q-k}(E, Z, Z_t)$ – к захвату одного ($k = 1$) или нескольких ($k \geq 2$) электронов.

Зарядовые фракции ионов $\Phi_q(E, x)$ и сечения перезарядки связаны системой дифференциальных уравнений [8]:

$$\frac{d\Phi_q}{dx} = \sum_{q' \neq q} \Phi_{q'}(E, x) \sigma_{q',q}(E, Z, Z_t) - \Phi_q(E, x) \sum_{q' \neq q} \sigma_{q,q'}(E, Z, Z_t), \quad (2)$$

с условием нормировки

$$\sum_q \Phi_q(E, x) = 1 \quad (3)$$

и начальным условием

$$\Phi_{q_0}(E, 0) = 1, \quad (4)$$

где q_0 – заряд налетающего на мишень иона. Каждое из уравнений в (2) является уравнением баланса и описывает, сколько ионов с зарядом q появилось и сколько изменило свой заряд на $q' \neq q$ после прохождения ионным пучком слоя толщиной dx . В матричном представлении систему дифференциальных уравнений (2) можно записать в виде $\frac{d\Phi}{dx} = A\Phi$, где символ Φ означает вектор зарядовых состояний $\Phi_q(E, x)$, а элементы квадратной матрицы A состоят из комбинаций сечений

перезарядки. Зная матрицу A , можно вычислить $\Phi_q(E, x)$ для мишени любой толщины и моменты зарядового распределения. Распределение ионов по заряду характеризуется средним зарядом

$$\bar{Q}(E, x) = \sum_q q \Phi_q(E, x), \quad (5)$$

шириной зарядового распределения

$$[D(E, x)]^2 = \sum_q [q - \bar{Q}(E, x)]^2 \Phi_q(E, x) \quad (6)$$

и параметром асимметрии зарядового распределения

$$S(E, x) = \sum_q [q - \bar{Q}(E, x)]^3 \Phi_q(E, x) / D^3(E, x). \quad (7)$$

При увеличении толщины слоя x процессы захвата и потери электронов начинают постепенно компенсировать друг друга, и устанавливается равновесное зарядовое распределение, которое характеризуется равновесными зарядовыми фракциями $F_q(E)$, где $\Phi_q(E, x) \rightarrow F_q(E)$ при $x \rightarrow \infty$. В этом случае система уравнений перезарядки становится однородной

$$\sum_{q' \neq q} F_{q'}(E) \sigma_{q',q}(E, Z) - F_q(E) \sum_{q' \neq q} \sigma_{q,q'}(E, Z) = 0, \quad (8)$$

а распределение ионов по заряду характеризуется равновесными параметрами, которые от толщины мишени не зависят:

$$\bar{q}(E) = \sum_q q F_q(E), \quad (9)$$

$$[d(E)]^2 = \sum_q (q - \bar{q}(E))^2 F_q(E), \quad (10)$$

$$s(E) = \sum_q [q - \bar{q}(E)]^3 F_q(E) / d^3(E). \quad (11)$$

Сложность описания зарядовых распределений ионов состоит в многообразии процессов, которые происходят в широком диапазоне энергии E и заряда иона q ($0 \leq q \leq Z$). Зависимость сечений $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$ и $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ от E качественно отличается из-за отсутствия соотношений подобия для этих сечений, и отношение $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t) / \sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ зависит от q и E . Вследствие этого процессы потери и захвата одного электрона надо рассматривать отдельно. Другая сложность состоит в том, что столкновения ионов с атомами мишени (1) могут приводить к образованию возбужденных состояний иона и атома мишени. Если возбужденные частицы не успевают вернуться в основное состояние до следующего столкновения, то условия ион-атомного взаимодействия и все сечения $\sigma_{q,q \pm k}(E, Z, Z_t)$ изменяются, что влияет на величины $\Phi_q(E, x)$ и параметры зарядового распределения. Кроме того,

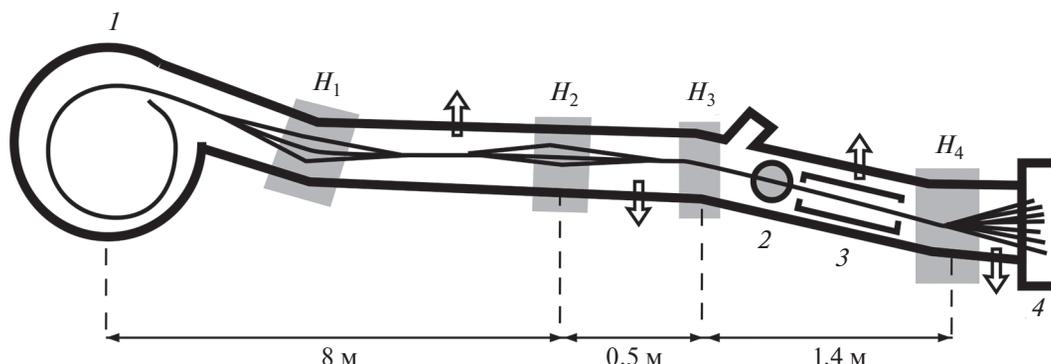


Рис. 1. Пример экспериментальной установки: 1 – циклотрон; 2 – электростатический анализатор; 3 – камера столкновений; 4 – блок пропорциональных счетчиков; H_1, H_2, H_3, H_4 – магнитные анализаторы, стрелками обозначено расположение насосов.

в одном столкновении ион может потерять или захватить несколько электронов. Чтобы описать зарядовое распределение ионов в широком диапазоне энергии и определить все элементы матрицы A , требуются значения $Z(Z + 1)$ сечений. Изменение даже на единицу одного из параметров Z, Z_i, q или k приводит, как правило, к заметному изменению величины сечения $\sigma_{q,q \pm k}(E, Z, Z_i)$. Следовательно, из-за многообразия комбинаций входных параметров и широкого диапазона их изменения задача описания зарядового распределения ионов в общем случае может быть решена только с учетом дополнительных приближений.

Цель настоящей работы – рассмотреть имеющиеся методы измерения и расчета сечений перезарядки ионов, и на основе экспериментальных и теоретических данных определить основные приближения для получения оценочных сечений, которые могут быть использованы для описания зарядовых распределений ионов.

ИЗМЕРЕНИЯ ЗАРЯДОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ИОНОВ

Экспериментальные работы по измерению сечений проводились на циклотроне (рис. 1), характеристики которого позволяли ускорять ионы от протонов до ионов криптона ($Z = 36$) [9]. На основании этих данных удалось получить сечения потери и захвата электронов, их зависимость от энергии и зарядов различных атомов и ионов [10].

В дуговой ионный источник подавали газ (He, Ne, Ar, Kr, H₂, N₂, смесь углеводородов). Всего в измерениях было использовано более 50 ионов разных элементов с зарядами ионов q от -1 до $+8$ и зарядами ядра Z от 1 до 36 при энергии E от 50 до 750 кэВ/нуклон, а для α -частиц – до 4 МэВ/нуклон. С помощью магнитного анализатора H_4 пучок после камеры столкновений разделялся на

зарядовые компоненты. Регистрирующая система из восьми идентичных пропорциональных счетчиков измеряла относительное количество частиц с определенным зарядом $\Phi_q(E, x)$. Далее, используя измеренную зависимость неравновесных зарядовых фракций от толщины x и уравнения перезарядки (2), вычисляли сечения $\sigma_{q,q \pm k}(E, Z, Z_i)$. Для этого выполняли несколько измерений при разной толщине мишени, в газах – путем изменения давления в камере столкновений.

При увеличении толщины мишени неравновесные зарядовые фракции быстро изменяются (рис. 2), но с некоторой толщины $x = T$, при которой устанавливается баланс между процессами потери и захвата ионом электронов (8), зарядовые фракции ионов от x уже не зависят. Эта величина, которая получила название равновесной толщины мишени, зависит от Z, Z_i, E и начального заряда иона q_0 [11]. Измерения зарядовых распределений при нескольких толщинах до 1 мкг/см² позволили получить сечения потери и захвата одного электрона в газах с точностью 7–15%, а сечений потери и захвата нескольких электронов – с точностью до 25–50%. Выполнить такие измерения в случае твердой мишени труднее из-за технологических сложностей при изготовлении тонких пленок. Зарядовые распределения ионов в твердой мишени обычно начинают измерять только от толщины ~ 1 мкг/см². В этой области толщин неравновесные зарядовые фракции $\Phi_q(E, x)$ медленно изменяются в зависимости от x , что увеличивает погрешность измерения сечений $\sigma_{q,q \pm 1}(E, Z, Z_i)$ в твердой мишени до 70–100%.

Экспериментальные данные для ионов бора и азота (рис. 3) показывают, что средний заряд ионов (5) изменяется при увеличении толщины мишени. Если $q_0 > \bar{q}$, то при небольшой толщине x ион преимущественно захватывает электроны, и количество ионов с зарядом q_0 уменьшается

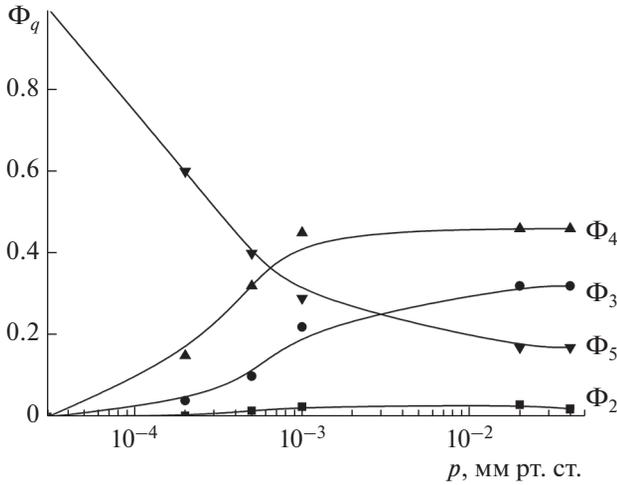


Рис. 2. Экспериментальная зависимость неравновесных зарядовых фракций Φ_q ($q = 2-4$) ионов азота с начальным зарядом $q_0 = 5$ и энергией $E = 0.33$ МэВ/нуклон в азоте N_2 от давления газа в камере столкновений [9].

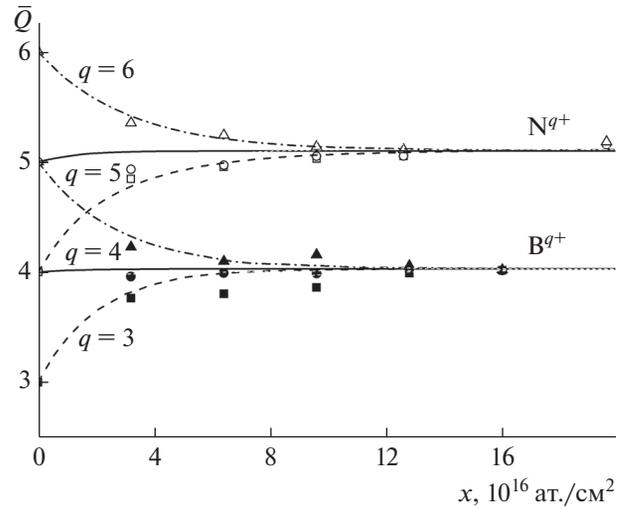


Рис. 3. Экспериментальная зависимость среднего заряда ионов азота N^{q+} и бора B^{q+} с энергией $E = 0.75$ МэВ/нуклон от толщины мишени из целлюлоида ($C_6H_8N_2O_9$) [9].

(рис. 2, $\Phi_5(E, x)$). Это приводит к уменьшению среднего заряда $dQ/dx < 0$ ионов B^{5+} и N^{6+} . В противоположном случае $q_0 < \bar{q}$ ион преимущественно теряет электроны, и его средний заряд увеличивается $dQ/dx > 0$. При большой толщине мишени средний заряд стремится к константе, которая соответствует среднему заряду ионов в равновесном распределении \bar{q} . Равновесная толщина (рис. 3) составляет $T \approx 0.015$ мкм.

Сечения потери и захвата одного электрона по-разному зависят от энергии (рис. 4). Есть область энергии, где их значения совпадают $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t) \approx \sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$. При этой энергии ион с зарядом q с равной вероятностью может захватить или потерять один из своих электронов, и $\bar{q}(E) \approx q$. Многоэлектронный ион ($Z - q \geq 2$) в одном столкновении с атомом мишени может потерять несколько электронов. Вероятность такого процесса возрастает для ионов с небольшим зарядом $q \ll \bar{q}$. Эксперименты [10, 12, 13] показали, что в одном столкновении ион может потерять до пяти–семи электронов. Однако если заряд иона q заметно превышает равновесный $q \gg \bar{q}$, то возможен захват ионом в одном столкновении нескольких электронов [10]. С увеличением количества электронов k , участвующих в одном столкновении (т.е. кратности процесса), влияние сечения потери и захвата нескольких электронов $\sigma_{q,q \pm k}(E, Z, Z_t)$ на зарядовое распределение ионов уменьшается. Наиболее подробно исследованы сечения потери и захвата ионом двух электронов ($k = 2$).

Экспериментальные данные на рис. 5 и 6 показывают, что во всем исследуемом диапазоне энергии

сечение $\sigma_{q,q \pm 2}(E, Z, Z_t)$ не превышает $\sigma_{q,q \pm 1}(E, Z, Z_t)$. Отношение сечений $\sigma_{q,q+2}(E, Z, Z_t) / \sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$ уменьшается при увеличении q . При фиксированном q оно достигает максимума при энергии, значение которой пропорционально q . Отношение сечений $\sigma_{q,q-2}(E, Z, Z_t) / \sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t) < 1$ увеличивается с возрастанием заряда иона q и монотонно уменьшается при увеличении его энергии. В случае быстрых столкновений влия-

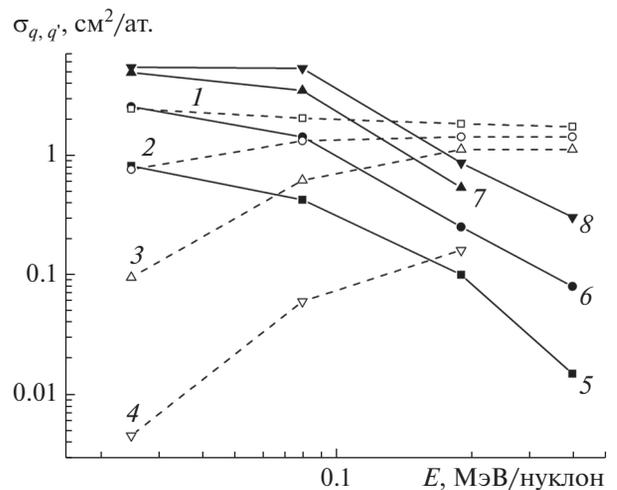


Рис. 4. Зависимость от энергии экспериментальных сечений потери и захвата одного электрона ионами углерода C^{q+} в водороде [10]. Сечения потери одного электрона ионами с зарядами q : 0 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4). Сечения захвата одного электрона ионами с зарядами q : 1 (5); 2 (6); 3 (7); 4 (8).

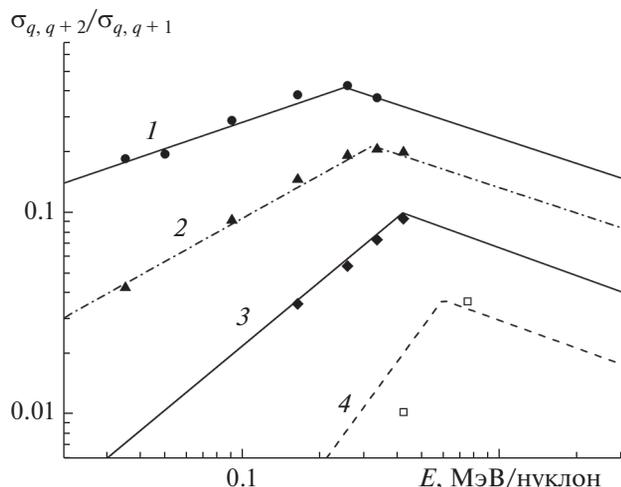


Рис. 5. Зависимость от энергии экспериментального отношения сечений потери двух $\sigma_{q,q+2}(E, Z, Z_t)$ и одного $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$ электронов ионами азота N^{q+} в азоте [10]. Цифры около кривых – заряд иона q .

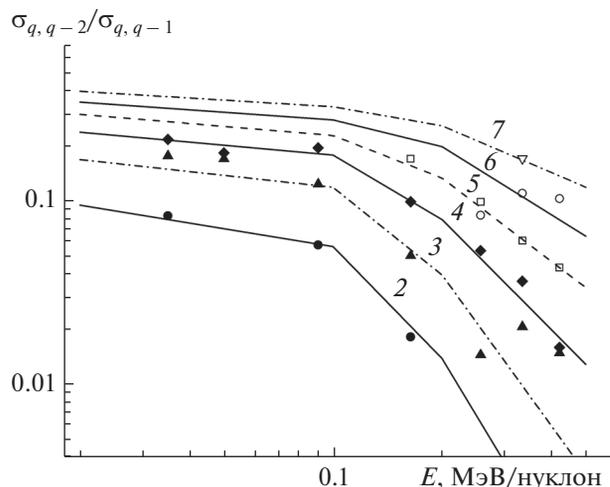


Рис. 6. Зависимость от энергии экспериментального отношения сечений захвата двух $\sigma_{q,q-2}(E, Z, Z_t)$ и одного $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ электронов ионами азота N^{q+} в азоте [10]. Цифры около кривых – заряд иона q .

ние процессов потери и захвата двух электронов на зарядовое распределение уменьшается ($\sigma_{q,q\pm 2}(E, Z, Z_t)/\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t) \rightarrow 0$ при $E \rightarrow \infty$).

Имеющиеся экспериментальные данные [10, 12, 13] показывают, что величина сечений в матрице перезарядки A уменьшается при удалении матричного элемента от диагонали этой матрицы:

$$\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t) > \sigma_{q,q\pm 2}(E, Z, Z_t) > \dots > \sigma_{q,q\pm k}(E, Z, Z_t). \quad (12)$$

Основной вклад в зарядовое распределение ионов дают процессы потери и захвата одного электрона, а кратные процессы, которые описываются сечениями $\sigma_{q,q\pm k}(E, Z, Z_t)$, $k \geq 2$, можно рассматривать как поправку. Следовательно, при решении системы уравнений перезарядки можно использовать метод последовательных уточнений, включая на каждом шаге в матрицу перезарядки A сечения $\sigma_{q,q\pm k}(E, Z, Z_t)$ с более высокими значениями k . Уменьшение вероятности взаимодействия с увеличением количества участвующих в этом взаимодействии электронов (12) связано с приближением парных взаимодействий. Ион, пролетая через электронные оболочки атома мишени, взаимодействует с каждым из электронов в отдельности, а не с несколькими электронами одновременно. Эта модель основана на гипотезе о предравновесном зарядовом распределении ионов, в котором начальный заряд иона q_0 не очень сильно отличается от равновесного значения $\bar{q}(E)$ для этой скорости столкновения. Вопрос о существовании области энергии и зарядов ионов, где соотношение (12) может нарушаться,

остается открытым. В этом случае кратные процессы уже нельзя будет рассматривать в виде поправки, а метод решения системы уравнений перезарядки требует уточнения.

Так как точность измерений зарядовых фракций $\Phi_q(E, x)$ увеличивается с уменьшением толщины мишени, для их измерения в твердой мишени был предложен метод на основе отражения ионов от поверхности при скользких углах падения [14, 15]. В отличие от традиционных методов измерения распределений отраженных от поверхности ионов по энергии и углам [16], в этих экспериментах с быстрыми однозарядными ионами и атомами регистрировали заряд отраженных ионов (рис. 7). Ионы ускорялись до энергии 250–300 кэВ, а пучок атомов образовывался в результате захвата электрона ионами в газе с последующим отклонением заряженной компоненты магнитным полем [9]. Медную поликристаллическую мишень крепили на многоосном гониометре, позволявшем устанавливать угол падения пучка ионов на мишень ω и угол рассеяния θ с точностью $\pm 0.2^\circ$. Энергию рассеянных частиц E измеряли полупроводниковым детектором в плоскости падающего пучка и нормали к поверхности мишени с разрешением ~ 10 кэВ в диапазоне углов: $\omega = 1^\circ - 5^\circ$, $\theta = 1.5^\circ - 10^\circ$. С помощью полупроводникового детектора измеряли энергетические спектры ионов и атомов, отраженных от поверхности. На электростатический дефлектор могли подавать напряжение, достаточное для отклонения заряженной компоненты отраженного от поверхности пучка.

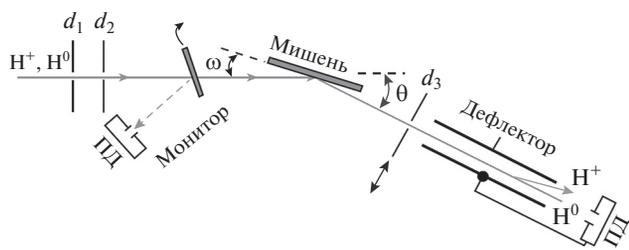


Рис. 7. Схема установки для регистрации отраженных от поверхности частиц: ПД – полупроводниковый детектор, d_1, d_2, d_3 – диафрагмы.

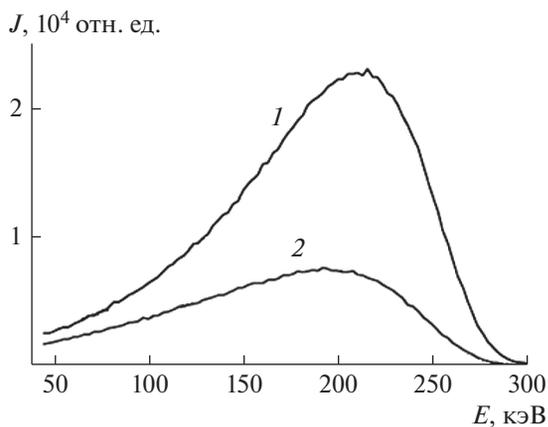


Рис. 8. Измеренные распределения по энергии отраженных от медной поверхности ионов и атомов гелия с энергией $E_0 = 300$ кэВ при $\omega = 1^\circ$ и $\theta = 2^\circ$. Регистрируемые частицы: 1 – He^+, He^0 ; 2 – He^+ [15].

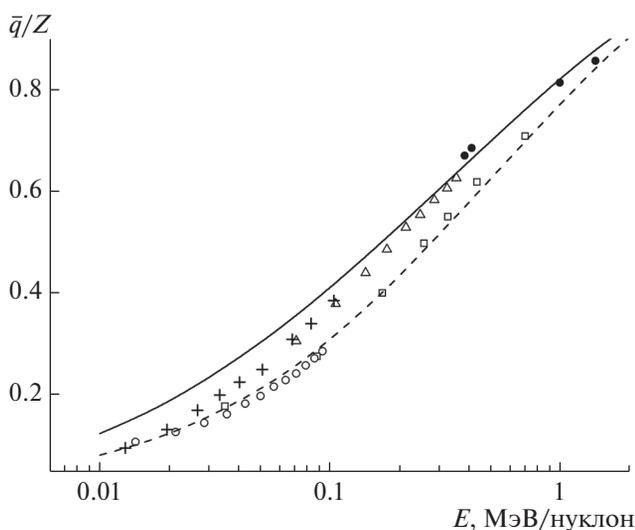


Рис. 9. Зависимость среднего равновесного заряда ионов N^{q+} от энергии. Экспериментальные данные: (□); (○) – в азоте; (●); (+); (Δ) – в углероде.

Измерения показали, что быстрая налетающая частица, взаимодействуя с атомами мишени, испытывает достаточно большое количество столкновений и теряет большую часть своей энергии (рис. 8). Толщина мишени, соответствующая таким потерям энергии, превышает толщину T , необходимую для установления равновесного распределения по заряду для ионов с $q \leq 1$. Это было подтверждено тем, что отношение количества однозарядных ионов ($q = 1$) и всех отраженных от поверхности частиц ($q = 0, 1$) не меняется при разных углах скольжения ω и больших углах отражения θ . В экспериментах по отражению ионов от аморфной мишени при углах скольжения $\omega \geq 1^\circ$ можно измерить равновесное распределение ионов по заряду $F_q(E)$ и их средний заряд $\bar{q}(E)$, но не сечения перезарядки.

Для измерений равновесных зарядовых распределений чаще используют традиционную методику, основанную на регистрации зарядового распределения ионов, прошедших мишень известной толщины. В этом случае используют экспериментальные установки, аналогичные представленной на рис. 1, но измерения проводят для одной толщины мишени $x \geq T$. В отличие от экспериментов с отражением ионов от поверхности, разброс по энергии прошедших через тонкую мишень ионов $E \pm \delta E$ небольшой.

В твердой мишени средний заряд ионов $\bar{q}_{\text{sol}}(E)$ превышает значение в газах $\bar{q}_{\text{gas}}(E)$ (рис. 9). Увеличение плотности мишени и уменьшение времени между столкновениями приводит к тому, что ион в твердой среде не успевает между столкновениями вернуться из возбужденного состояния в основное. Влияние возбужденных состояний иона приводит к увеличению вероятности потери электрона и уменьшению вероятности захвата электрона в следующем столкновении для твердой мишени по сравнению с газами и увеличению $\bar{q}(E)$ [17].

Из отличий зарядовых распределений ионов внутри и за пределами твердой мишени следует возможность изменения среднего заряда ионов в момент их прохождения через поверхность [18]. При вылете с поверхности твердой мишени кулоновское поле иона увлекает за собой часть электронов, некоторые из них могут быть захвачены ионом. Поверхностные эффекты чувствительны к составу примесей и концентрации электронно-дырочных пар вблизи поверхности мишени и могут влиять на зарядовое распределение ионов, отраженных от поверхности при скользящих углах отражения [15].

ЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСНОГО ЗАРЯДОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Эмпирический метод позволяет получить параметры равновесного зарядового распределения для произвольной пары ион—атом мишени в широком диапазоне энергии. Метод основан на предположении, что параметры (9)–(11) являются непрерывными и плавными функциями E , Z и Z_i , вид которых определяется в результате усреднения экспериментальных данных. В этом приближении пренебрегают влиянием оболочечных эффектов, связанных с отличиями в энергии связи электронов разных оболочек в ионе и атоме мишени, которые могут привести к осцилляциям значений сечений в зависимости от Z и Z_i .

Первоначально эмпирические оценки параметров зарядового распределения ионов выполняли для всех газовых и твердых мишеней. Для описания равновесного среднего заряда ионов Н. Бор предложил модель [19], в которой быстрый ион при движении в среде сохраняет только электроны, орбитальная скорость которых больше скорости иона V :

$$\bar{q}/Z = Z^{-2/3}V/V_0, \quad (13)$$

где $V_0 = 2.19 \times 10^8$ см/с. Это соотношение было уточнено на основе модели атома Томаса—Ферми:

$$\bar{q}/Z = [1 - \exp(-V/(V_0Z^{2/3}))]. \quad (14)$$

В приближениях (13) и (14) средний заряд ионов не зависит от Z_i , и отличиями в значениях для газовых и твердых мишеней пренебрегают.

Точность аппроксимации экспериментальных распределений улучшается, если учитывать отличия в параметрах газовых и твердых мишеней [17]. Наиболее точными выражениями для среднего заряда ионов в диапазоне $0 \leq \bar{q}/Z \leq 1$ считают соотношения, полученные отдельно для газовых и твердых мишеней [20]. В этом подходе зависимость $\bar{q}(Z, Z_i)$ описывается медленно изменяющимися аналитическими функциями от Z и Z_i , что приводит к усредненной зависимости без учета оболочечной структуры иона и атома мишени. Соотношения $\bar{q}_{\text{gas}}(E, Z, Z_i)$ и $\bar{q}_{\text{sol}}(E, Z, Z_i)$ в [20] от значения плотности мишени не зависят, и, следовательно, для величины среднего заряда ионов \bar{q} нет постепенного перехода от плотного газа к твердой мишени. Эта особенность аналогична зависимости неупругих потерь энергии в единицах [МэВ·см²/мг], которые зависят от агрегатного состояния мишени, но не от ее плотности [7].

На рис. 10 приводится разность величин среднего заряда ионов для твердой и газовой мишеней $\Delta q_{g-s} = \bar{q}_{\text{sol}}(E) - \bar{q}_{\text{gas}}(E)$. Максимум $\Delta q_{g-s}(E)$ приходится на область энергии $E = 0.07-1$ МэВ/нук-

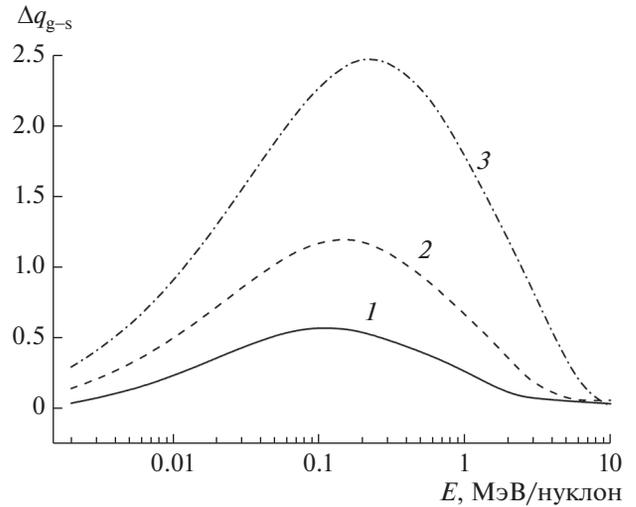


Рис. 10. Зависимость отличия равновесного среднего заряда ионов с зарядом ядра Z в твердой и газообразной мишенях ($Z_i = 6$) в соответствии с эмпирическими соотношениями [20], Z : 1 – 6; 2 – 10; 3 – 18.

лон, что соответствует экспериментальным данным на рис. 9. Энергия ионов, при которой достигается максимальное отличие среднего заряда Δq_{g-s} , увеличивается при возрастании Z . Для ионов с энергией $E > 10$ МэВ/нуклон средний заряд ионов в газах и твердой мишени совпадает ($\Delta q_{g-s} \rightarrow 0$). Погрешность экспериментальных параметров d и s заметно больше, чем величины \bar{q} . Это обусловлено повышением роли зарядовых фракций малой интенсивности и увеличением их погрешности. Ширину зарядового распределения ионов для газовых и твердых мишеней сначала аппроксимировали соотношением [21]:

$$d^2 = \{1 - (\bar{q}/Z)^{5/3}\} \bar{q}/4, \quad (15)$$

в котором $d(E, Z)$ не зависит от Z_i и увеличивается как $d^2 \sim \bar{q}$ в случае медленных столкновений.

Для эмпирического описания параметров ширины d и асимметрии s в газообразных и твердых мишенях было предложено использовать в качестве аргумента этих функций отношение \bar{q}/Z [22]. В этом случае область определения функций $d(\bar{q}/Z)$ и $s(\bar{q}/Z)$ ограничена ($0 \leq \bar{q}/Z \leq 1$), что удобно для их аппроксимации. Соотношения для $d(\bar{q}/Z)$ и $s(\bar{q}/Z)$ [22] с параметрами на основе усреднения экспериментальных данных отдельно в газах и в твердой среде учитывают зависимость от Z_i и удовлетворительно описывают экспериментальные данные для $d(\bar{q}/Z)$ (рис. 11) и $s(\bar{q}/Z)$ (рис. 12) в широком диапазоне значений E .

Для оценки равновесных и неравновесных зарядовых фракций быстрых ионов могут быть использованы программы ETACHA [23, 24], CASP5

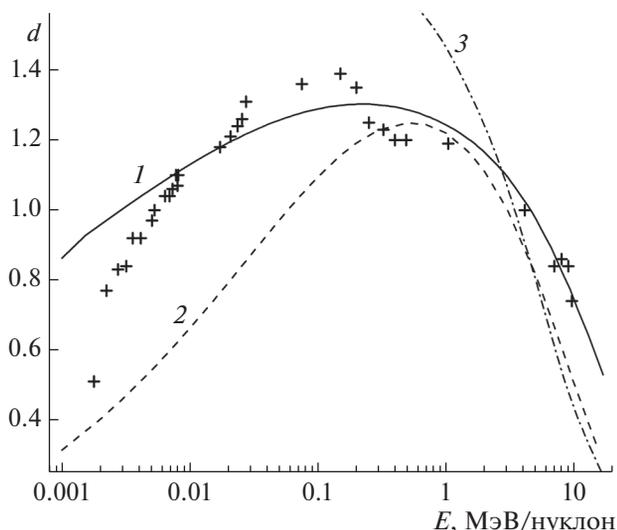


Рис. 11. Ширина равновесного зарядового распределения ускоренных ионов аргона в углеводе. Экспериментальные данные – символы; теоретические оценки – кривые: 1 – [22]; 2 – [21]; 3 – [23].

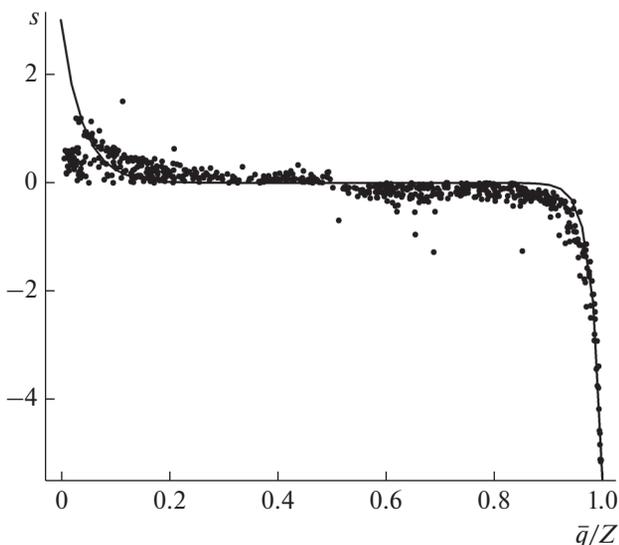


Рис. 12. Зависимость параметра асимметрии равновесного зарядового распределения ускоренных ионов в твердой среде: точки – экспериментальные данные для ионов ($Z = 5-92$) в углеводе, алюминии, никеле, серебре и золоте; линия – результат аппроксимации [22].

[25] и GLOBAL [26]. Применимость этих программ для описания зарядовых распределений ионов ограничена областью значений энергии $E \geq 10$ МэВ/нуклон [23] и $E \geq 30$ МэВ/нуклон [26]. Надо отметить, что результаты расчетов зарядовых распределений ускоренных ионов по программе ETASNA дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными и в более

широкой области значений энергии [27]. Расчет $d(\bar{q}/Z)$ по программе ETASNA [23] согласуется с экспериментальными данными для быстрых столкновений ($\bar{q}/Z \rightarrow 1$) (рис. 11).

Увеличение параметра асимметрии зарядового распределения s для ионов в области $\bar{q}/Z < 0.2$ и $\bar{q}/Z > 0.8$ (рис. 12) связано с влиянием кратных процессов. Из за ограничения области зарядов иона $0 \leq q \pm k \leq Z$ водородоподобный ион может потерять только один электрон, а захватить несколько. Если для ионов с зарядом ядра Z существуют отрицательные ионы ($q = -1$), то ион с $q = 1$ может захватить не более двух электронов, а потерять до пяти-семи [13]. Эта асимметрия между процессами потери и захвата нескольких электронов является одной из причин асимметрии в распределении по заряду ионов с $\bar{q}/Z < 0.2$ и $\bar{q}/Z > 0.8$.

Если считать зарядовое распределение симметричным ($s \approx 0$), т.е. для ионов с зарядом $0.2 < \bar{q}(E)/Z < 0.8$ (рис. 12), равновесные зарядовые фракции можно аппроксимировать распределением Гаусса:

$$F_q = \frac{1}{\sqrt{2\pi}d} \exp\left[-(q - \bar{q})^2 / (2d^2)\right]. \quad (16)$$

Недостатком эмпирического метода является отсутствие оценки неравновесных зарядовых распределений и сечений перезарядки, а также игнорирование оболочечной структуры иона и атома мишени. Диапазон изменения плотности некоторых материалов в нормальных условиях достаточно большой. Например, плотность графита в зависимости от его марки изменятся от 1.7 до 2.4 г/см³. Эти отличия не учитывают при эмпирической оценке параметров, поскольку плотность мишени в эмпирическую оценку параметров не входит, а при усреднении экспериментальных данных отличия в плотности мишеней не принимали во внимание. В результате эффект плотности при замене газообразной мишени на твердую в эмпирических оценках параметров \bar{q} , $d(\bar{q}/Z)$ и $s(\bar{q}/Z)$ учитывается дискретно: мишень – либо газ, либо твердая среда.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ СЕЧЕНИЙ ПОТЕРИ И ЗАХВАТА ОДНОГО ЭЛЕКТРОНА

Описание сечений потери и захвата электрона ионами методами квантовой механики – сложная теоретическая задача, поскольку рассматривается столкновение двух многоэлектронных систем. Модели, которая могла бы описать сечения перезарядки во всем исследуемом диапазоне изменения энергии, нет, поэтому теоретические расчеты

в области медленных ($V/V_0 \sim 1$) и быстрых ($V/V_0 \gg 1$) столкновений проводятся отдельно.

Для области скоростей $V/V_0 \sim 1$ используют метод сильной связи каналов. В этом методе волновую функцию электрона в поле двух центров представляют в виде суммы по базисным функциям, а коэффициенты разложения вычисляют из уравнения Шредингера. С увеличением заряда иона q и скорости столкновения возрастает количество возбужденных состояний. Если при расчетах $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_i)$ для протонов в этом методе достаточно двух или трех базисных функций, то для ионов Be^{4+} необходима уже 21 функция, для ионов C^{6+} – 36, а для ионов O^{8+} – 46 [28]. Причем увеличение количества базисных функций не гарантирует улучшения согласия результатов расчета с экспериментальными данными [28].

Один из первых теоретических методов описания сечения потери электрона быстрым ионом был предложен Н. Бором [19]. В этой модели предполагалось, что в области скоростей $V \gg V_0$ можно пренебречь связью электронов атома мишени с ядром и рассматривать взаимодействие активного электрона с атомом как взаимодействие со свободными электронами. Тогда сечение потери быстрым ионом одного из электронов описывается соотношением [19]:

$$\sigma_{q,q+1} = 4\pi a_0^2 \frac{Z_i^2 + Z_i \left(\frac{V_0}{V}\right)^2}{Z^2}, \quad (17)$$

из которого следует, что сечение потери электрона быстрым ионом убывает с увеличением скорости как $\sigma_{q,q+1} \sim 1/E$ для любых q , Z и Z_i . Модель Бора уточняли в первом порядке теории возмущений по параметру q/V , когда корреляции электронов в ионе и атоме мишени описывали методом Хартри–Фока, а вклад возбужденных состояний атома мишени в амплитуду учитывали в соответствии с правилом сумм [29].

Первоначально для квантово-механического описания сечения захвата электрона быстрыми ионами использовали методы, основанные на первом порядке теории возмущений. Особенность этой модели состоит в том, что захват электрона быстрым ионом происходит при небольших межъядерных расстояниях, на которых потенциал взаимодействия иона и атома мишени уже нельзя считать малым возмущением. Значительный вклад малых прицельных параметров приводит к большому переданному атому мишени импульсу и рассеянию иона на большие углы. К сложности расчета амплитуды захвата электрона относят также отсутствие ортогональности волновых функций начального и конечного состояний, которые являются собственными функциями разных гамильтонианов, и необходимость

численного суммирования по возбужденным состояниям рассеянного иона.

В приближении Оппенгеймера–Бринкмана–Крамерса (ОБК) [30, 31] захват электрона происходит только за счет его взаимодействия с ионом, а межъядерный потенциал взаимодействия и изменение кинематики разлета в конечном состоянии за счет кулоновского взаимодействия при $q \neq 1$ не учитывают [32, 33]. В ОБК-приближении учитывают оболочечную структуру иона и атома мишени [34], но вычисленные значения сечений в разы могут превышать экспериментальные данные [35]. Попытки уточнить модель в ОБК-приближении столкнулись с рядом трудностей. Оказалось, что первое борновское приближение, в котором дополнительно учитывается межъядерное взаимодействие, порой еще хуже описывает экспериментальные сечения $\sigma_{q,q-1}$ при быстрых столкновениях [36]. Изменение величины сечения при учете механизмов захвата электрона, описываемых амплитудами второго и более высоких порядков теории возмущения, соизмерим с погрешностью расчета, связанной с выбором пробных волновых функций многоэлектронной мишени. Трудности при использовании традиционной теории возмущения объясняют использование при описании процесса захвата электрона быстрыми ионами различных вариантов метода искаженных волн (CDW – Continuum Distorted Waves) [37, 38], которые в приближении прямолнейных траекторий (т.е. при больших прицельных параметрах и малых углах рассеяния) учитывают высокие порядки теории возмущений.

Другая особенность квантово-механического описания процесса перезарядки связана с необходимостью суммирования сечений по возбужденным состояниям иона и атома мишени. Если для оценки влияния возбужденных состояний на сечение потери электрона используют правило сумм [29], то в расчетах сечения захвата электрона быстрым ионом таких приближенных соотношений нет, и для получения достаточной точности результатов расчета $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_i)$ требуется оценка количества возбужденных состояний. Сложность в проведении таких расчетов заключается в отсутствии аналитических волновых функций возбужденных многоэлектронных ионов [39]. Влияние количества возбужденных состояний иона на величину $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_i)$ можно оценить для ионов с $q = Z$, когда образуется водородоподобный ион и известны волновые функции всех его возбужденных состояний. Из результатов расчетов $\sigma_{Z,Z-1}(E, Z, Z_i)$ в ОБК-приближении следует, что для ионов с $q = Z$ и $E > 50$ МэВ/нуклон электрон захватывается преимущественно в основное состояние водородоподобного иона, но при уменьшении E количество возбужденных состояний

рассеянного иона и их влияние на сечение возрастает. Например, в расчетах $\sigma_{1,0}(E, Z, Z_t)$ для ионов Ne^+ с энергией $E > 2$ МэВ/нуклон в газах необходимо учитывать все возбужденные состояния с главным квантовым числом $n \leq 5$ для активного электрона [33]. При вычислении сечений с учетом эффекта плотности требуется оценка вероятностей радиационного распада и потери электрона возбужденными ионами. Эти дополнительные параметры зависят от энергии ионов, атомной структуры сталкивающихся частиц (волновых функций), плотности мишени и количества возбужденных состояний [40]. В расчетах $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ с водородоподобными волновыми функциями для многоэлектронных ионов $q > Z - 1$ количеством возбужденных состояний увеличивается с возрастанием E и даже в газах на несколько порядков может превышать количество возбужденных состояний при столкновениях ионов с $q = Z$ [41].

Таким образом, нет модели, которая могла бы описать сечения потери и захвата одного электрона в диапазоне энергии от нескольких кэВ/нуклон до десятков МэВ/нуклон. Наиболее сложным для теоретического описания процессов перезарядки в газах является диапазон энергии $E = 0.1 - 1$ МэВ/нуклон, в котором нарушаются условия применимости метода сильной связи каналов и теории возмущения по параметру q/V . В этом диапазоне энергии на величину сечений перезарядки оказывают влияние процессы образования и распада возбужденных состояний атома мишени и иона, а также процессы потери и захвата ионом нескольких электронов в одном столкновении. На эту же область энергии приходится максимум неупругих потерь энергии [7].

СЕЧЕНИЯ ПЕРЕЗАРЯДКИ ДЛЯ ИОНОВ ОТ БОРА ДО КСЕНОНА

Сечение захвата одного электрона медленными ионами слабо зависит от энергии $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t) \approx \text{const}$ при $E < 0.1$ МэВ/нуклон. В области быстрых столкновений ($E \geq 0.3$ МэВ/нуклон), наоборот, сечение захвата одного электрона $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ быстро уменьшается с увеличением E , и его можно представить в виде степенной функции $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t) \sim 1/E^\alpha$, где $\alpha > 0$ – безразмерный параметр, который вычисляется в ОБК-приближении. Для столкновений протона и атома водорода $\alpha = 5.5$. В случае многоэлектронного атома величина α уменьшается из-за отличий в скорости электронов на разных оболочках атома мишени. При увеличении скорости иона возрастает вероятность захвата электрона из внутренних оболочек атома мишени, что может привести к осциллирующей зависимости $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ от Z_t

[34]. Среднее значение параметра α для столкновения быстрых протонов с многоэлектронными атомами составляет $\alpha = 4.8$ [42]. Расчеты в ОБК-приближении для многозарядных ионов с $Z \geq 5$ дают значения $\alpha \approx 4.5$ для $Z_t \leq 2$, $\alpha \approx 3.5$ для $Z_t = 7$, $\alpha \approx 3.0$ для $Z_t = 18$ и $\alpha \approx 2.85$ для $Z_t \geq 36$ [43].

Сечение потери одного электрона $\sigma_{q,q+1}$ с ростом скорости иона сначала увеличивается из за увеличения импульса, передаваемого активному электрону, а затем уменьшается как $1/E$ из-за сокращения времени взаимодействия. Зависимость $\sigma_{q,q+1} \sim 1/E$ для быстрых столкновений следует из первого порядка теории возмущений (17) и не зависит от q , Z и Z_t . Когда скорость столкновения V и скорость валентных электронов в ионе с зарядом q совпадают, сечение $\sigma_{q,q+1}(E, Z, Z_t)$ достигает максимального значения $\sigma_{q,q+1}^{\max}(E_q, Z, Z_t)$, где энергия E_q пропорциональна энергии связи валентного электрона в ионе ϵ_q .

Теоретическая зависимость сечений $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ от энергии позволяет вычислить зарядовые фракции $F_q(E)$ и средний заряд ионов $\bar{q}(E)$ в равновесном зарядовом распределении. Величина $\sigma_{q,q+1}^{\max}(E_q, Z, Z_t)$ вычисляется из нормировки $\bar{q}(E)$ на эмпирическое значение среднего заряда ионов в равновесном зарядовом распределении в газах $\bar{q}_{\text{gas}}(E, Z, Z_t)$ [20]. При этом также используется нормировка $\sigma_{q,q-1}(E, Z, Z_t)$ в области энергии $E \approx 0.1$ МэВ/нуклон и $\sigma_{q,q+1}^{\max}(E_q, Z, Z_t)$ на имеющиеся экспериментальные данные. Результаты расчетов $\sigma_{q,q+1}^{\max}(E_q, Z, Z_t)$ с использованием данных ϵ_q , вычисленных методом Хартри–Фока [44], показывают, что $\sigma_{q,q+1}^{\max}(E_q, Z, Z_t)$ уменьшается с увеличением заряда ионов.

Для вычисления сечений потери и захвата одного электрона в твердых мишенях $\sigma_{q,q\pm 1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$ используют приближение, в котором отличие сечений перезарядки в газах и твердой мишени сводится к масштабному множителю [45, 46]:

$$\begin{aligned} \sigma_{q,q+1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t) &= \sigma_{q,q+1}^{\text{gas}}(E, Z, Z_t) C_{g-s}(E, Z, Z_t), \\ \sigma_{q,q-1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t) &= \sigma_{q,q-1}^{\text{gas}}(E, Z, Z_t) / C_{g-s}(E, Z, Z_t). \end{aligned} \quad (18)$$

Считается, что коэффициент $C_{g-s}(E, Z, Z_t)$, учитывающий влиянием возбужденных состояний иона, не зависит от заряда иона q . Величина $C_{g-s}(E, Z, Z_t)$ определяется из нормировки вычисленного с сечениями $\sigma_{q,q\pm 1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$ среднего заряда $\bar{q}(E)$ на эмпирическое значение в равновесном зарядовом распределении для твердых мишеней $\bar{q}_{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$ [20]. Из экспериментального

соотношения $\bar{q}_{\text{sol}}(E, Z, Z_t) \geq \bar{q}_{\text{gas}}(E, Z, Z_t)$ (рис. 9) следует дополнительное условие $C_{g-s}(E, Z, Z_t) \geq 1$. Зависимость $C_{g-s}(E, Z, Z_t)$ от параметров качественно аналогична зависимости на рис. 10. Этот коэффициент увеличивается с возрастанием Z , а в случае быстрых столкновений, когда $\bar{q}_{\text{sol}}(E, Z, Z_t) \approx \bar{q}_{\text{gas}}(E, Z, Z_t)$ и влияние эффекта плотности на сечения перезарядки ионов уменьшается, $C_{g-s}(E, Z, Z_t) \rightarrow 1$.

Эффект плотности для процессов потери и захвата электронов учитывают с помощью одного и того же коэффициента $C_{g-s}(E, Z, Z_t)$. Это упрощение, так как влияние возбужденных состояний на сечения потери и захвата в общем случае отличается. Однако использование, например, двух разных по величине коэффициентов для сечений потери и захвата электрона приводит к сильной корреляции между ними и нарушает однозначность вычисления сечений $\sigma_{q,q\pm 1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$. Другая особенность состоит в том, что модель учета агрегатного состояния мишени связана с использованием в расчетах эмпирического среднего заряда [20], величина которого от плотности мишени не зависит.

На рис. 13 приведены сечения захвата и потери одного электрона ионами Ar^{5+} в углероде. Важной здесь оказывается точка пересечения сечений потери и захвата. При этой энергии ион с равной вероятностью может как захватить, так и потерять один из своих электронов, и $\bar{q}(E) \approx 5$. При переходе от газа к твердой мишени сечение $\sigma_{q,q+1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$ увеличивается, а сечение $\sigma_{q,q-1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$ уменьшается. Это приводит к уменьшению энергии, при которой $\sigma_{q,q+1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t) \approx \sigma_{q,q-1}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$, и значение $\bar{q}(E) \approx 5$ достигается при меньшей энергии. Сдвиг максимума сечения потери электрона в твердой мишени по сравнению с газами объясняется влиянием возбужденных состояний иона и уменьшением средней энергии связи валентного электрона.

Использование сечений $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ позволяет получить хорошее согласие теоретического значения $\bar{Q}(E, x)$ с экспериментальными данными, но ширина зарядового распределения $D(E, x)$ оказывается заниженной [47]. Для равновесного зарядового распределения это отличие может достигать 20–30% и объясняется необходимостью учета влияния кратных процессов на зарядовое распределение ионов.

Для описания сечений $\sigma_{q,q\pm k}(E, Z, Z_t)$ ($0 \leq q \pm k \leq Z$, $k \geq 2$) в настоящей работе предлагается использовать приближение, в котором отношение сечений в процессах потери и захвата не-

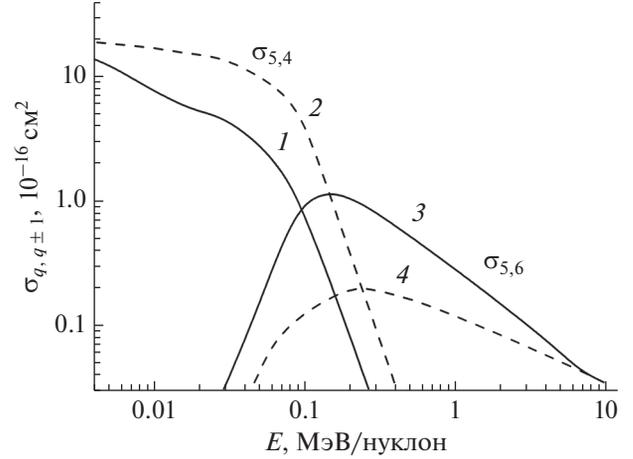


Рис. 13. Результаты расчета сечений потери и захвата одного электрона ионами Ar^{5+} в углероде: пунктирные линии – для газа; сплошные линии – для твердой мишени с учетом поправки на эффект плотности.

скольких электронов одинаковое и не зависит от заряда ионов q и количества активных электронов k :

$$W^{\text{gas}}(E, Z, Z_t) = \frac{\sigma_{q,q\pm(k+1)}^{\text{gas}}(E, Z, Z_t)}{\sigma_{q,q\pm k}^{\text{gas}}(E, Z, Z_t)} < 1, \quad (19)$$

$$W^{\text{sol}}(E, Z, Z_t) = \frac{\sigma_{q,q\pm(k+1)}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)}{\sigma_{q,q\pm k}^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)} < 1. \quad (20)$$

Коэффициенты для газовой $W^{\text{gas}}(E, Z, Z_t)$ и твердой $W^{\text{sol}}(E, Z, Z_t)$ мишеней вычисляются из нормировки ширины равновесного распределения $d(E)$, рассчитанной с этими сечениями, на эмпирические значения $d(\bar{q}/Z)$ в газах и твердых мишенях [22]. Использование одного общего для сечений всех кратных процессов коэффициента $W(E, Z, Z_t)$, который не зависит от параметров q и k в (19), (20), является упрощением, связанным с необходимостью получения однозначности результатов расчетов $\sigma_{q,q\pm k}(E, Z, Z_t)$.

Таким образом, для оценки сечений перезарядки предлагается метод, который основан на экспериментальных данных, теоретических моделях и эмпирической оценке экспериментальных параметров равновесного зарядового распределения ионов. Для этого сначала используют теоретические модели, чтобы описать зависимость сечений $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ в газах от энергии E . Далее проводится нормировка этих сечений на экспериментальные значения, что позволяет описать зависимость $\sigma_{q,q\pm 1}(E, Z, Z_t)$ от q , Z и Z_t в газах. Затем используют эмпирические значения параметров равновесного зарядового распределения $\bar{q}(E, Z, Z_t)$ и $d(\bar{q}/Z)$, из величины которых для

газовых и твердых мишеней вычисляют масштабные множители $C_{g-s}(E, Z, Z_i)$, $W(E, Z, Z_i)$. Одинаковое количество входных и выходных параметров в таком подходе обеспечивает однозначность в результатах вычисления сечений перезарядки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод, который позволяет получить сечения перезарядки ионов в газообразных и твердых мишенях в диапазоне параметров $0 \leq q \leq Z$, $5 \leq Z \leq 54$, $1 \text{ кэВ/нуклон} \leq E \leq 50 \text{ МэВ/нуклон}$. Границы этого диапазона объясняются несколькими причинами. Верхняя граница по энергии ионов ($E = 50 \text{ МэВ/нуклон}$) обусловлена малостью величины зарядовой фракции F_{Z-1} для ионов с $Z = 54$. В случае медленных столкновений ($E < 1 \text{ кэВ/нуклон}$) становятся заметными эффекты, связанные с тепловыми колебаниями и резонансами атомов мишени, которые в рассмотренной модели не учитываются. Для легких ионов ($Z \leq 4$) ухудшается согласие эмпирических параметров $\bar{q}(V, Z, Z_i)$ и $d(\bar{q}/Z)$ с экспериментальными данными, и сечения перезарядки для этих ионов надо оценивать другими методами. Влияние кратных процессов на зарядовое распределение ионов усиливается с увеличением Z . Для ионов ксенона ($Z = 54$) появляется область энергии, где $W(E, Z, Z_i) \rightarrow 1$, и процессы потери и захвата нескольких электронов в одном столкновении уже нельзя рассматривать как поправку к зарядовому распределению, которое описывается только сечениями $\sigma_{q, q \pm 1}(E, Z, Z_i)$. Видимо, в этой области заряды и энергии ионов с $Z > 54$ требуют уточнение приближения парных столкновений и учет взаимодействия иона одновременно с несколькими электронами атома мишени.

Значение предложенного метода объясняется новыми перспективами, которые открываются при использовании сечений перезарядки, вычисленных в широком диапазоне энергии и зарядов ионов. Эти сечения позволяют учесть особенности неравновесных процессов при установлении зарядового распределения в поверхностных слоях мишени, определить неупругие потери энергии в отдельных процессах и описать распределение ионов по заряду и энергии в рамках единой модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев В.С. // УФН. 1965. Т. 85. С. 679.
2. Bimbot R., Geissel H., Paul H. et al. // J. Int. Comm. Rad Units Measur. (ICRU). 2005. V. 5. № 1. Rep. 73. Oxford University Press, 253 p.
3. Курнаев В.А., Машкова Е.С., Молчанов В.А. Отражение легких ионов от поверхности твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1985. 192 с.
4. Комаров Ф.Ф. // УФН. 2003. Т. 173. С. 1287.
5. Evaluated Nuclear Data File (ENDF) <https://www-nds.iaea.org/exfor/endl.htm>
6. Ziegler J.F. Stopping Cross-Sections for Energetic Ions in all Elements. V. 5. Pergamon Press, 1980. 432 p.
7. Ziegler J.F. SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter (www.srim.org).
8. Allison S.K. // Rev. Mod. Phys. 1958. V. 30. P. 1137.
9. Белкова Ю.А., Новиков Н.В., Теплова Я.А. Экспериментальные и теоретические исследования процессов взаимодействия ионов с веществом. М.: изд-во КДУ, 2019. 228 с.
10. Dmitriev I.S., Teplova Ya.A., Belkova Yu.A. et al. // At. Data Nucl. Data Tables. 2010. V. 96. P. 85.
11. Dmitriev I.S., Zaikov V.P., Kral'kina E.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 14. P. 515.
12. Lo H.H., Fite W.L. // Atomic Data. 1970. V. 1. P. 305.
13. Пивовар Л.И., Кривонос Г.А., Тубаев В.М. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 1872.
14. Файнберг Ю.А., Теплова Я.А., Новиков Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 6. С. 40.
15. Файнберг Ю.А., Теплова Я.А., Новиков Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 3. С. 5.
16. Рязанов М.И., Тилинин И.С. Исследование поверхности по обратному рассеянию. М.: Энергоатомиздат, 1985. 195 с.
17. Betz H.D., Hortig G., Leischner E. et al. // Phys. Lett. 1966. V. 22. P. 643.
18. Betz H.D. // Rev. Mod. Phys. 1972. V. 44. P. 465.
19. Бор Н. Прохождение атомных частиц через вещество М.: ИЛ, 1950. 158 с.
20. Schiwietz G., Grande P.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 175–177. P. 125.
21. Nikolaev V.S., Dmitriev I.S. // Phys. Lett. A. 1968. V. 28. P. 277.
22. Novikov N.V., Teplova Ya.A. // Phys. Lett. A. 2013. V. 377. P. 463.
23. Rozet J.P., Stephan C., Vernhet D. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 107. P. 6770.
24. Lamour E., Fainstein P. D., Galassi M. et al. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 42703.
25. Grande P.L., Schiwietz G. // Adv. Quantum Chem. 2004. V. 45. P. 746.
26. Scheidenberger C., Stohlker Th., Meyerhof W.E. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1998. V. 142. P. 441.
27. Imai M., M. Sataka M., Matsuda M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 354. P. 172.
28. Fritch W., Lin C.D. // Phys. Rep. 1991. V. 202. P. 1.
29. Gillespie G.H. // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. P. 1967.
30. Oppenheimer J.R. // Phys. Rev. 1928. V. 31. P. 349.
31. Brinkman H.G., Kramers H.A. // Proc. Acad. Sci. Amsterdam. 1930. V. 33. P. 973.
32. Novikov N.V., Teplova Ya.A. // Phys. Lett. A. 2011. V. 375. P. 4138.
33. Новиков Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 3. С. 80.

34. *Дмитриев И.С., Воробьев Н.Ф., Коновалова Ж.М. и др.* // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1987.
35. *Janev R.K., Winter H.* // Phys. Rep. 1985. V. 117. P. 266.
36. *Omidvar K., Golden J.E., McGuire J.H., Weaver L.* // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 500.
37. *Belkić Dz.S., Gayet R., Salin A.* // Phys. Rep. 1979. V. 56. P. 279.
38. *Dewangan D.P., Eichler J.* // Phys. Rep. 1994. V. 247. P. 59.
39. *Novikov N.V.* // Int. J. Math. Comput. Sci. (Public Science Framework). 2015. V. 1. № 2. P. 55.
40. *Толстихина И.Ю., Шевелько В.П.* // УФН. 2013. Т. 183. С. 225.
41. *Розмей О., Толстихина И.Ю., Шевелько В.П.* // ЖТФ. 2003. Т. 3. № 9. С. 31.
42. *Schlachter A.S., Stearns J.W., Graham W.G. et al.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 27. P. 3372.
43. *Новиков Н.В., Теплова Я.А.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 3. С. 55.
44. *Froese Fischer C.* // Comp. Phys. Comm. 1991. V. 64. P. 369.
45. *Novikov N.V., Teplova Ya.A.* // Phys. Lett. A. 2014. V. 378. P. 1286.
46. *Belkova Yu.A., Novikov N.V., Teplova Ya.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 343. P. 110.
47. *Belkova Yu.A., Novikov N.V., Teplova Ya.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 373. P. 35.

Evaluation of the Charge Changing Cross Sections in Ion-Atomic Collisions

N. V. Novikov^{1, *}, Ya. A. Teplova^{1, **}

¹Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

**e-mail: sonatina1929@mail.ru

To evaluate the charge changing cross sections, a method is proposed that is based on experimental data, theoretical models, and an empirical estimate of the experimental parameters in the equilibrium charge distribution of ions. The method makes it possible to obtain the cross sections for the loss and capture of one and several electrons in gaseous and solid targets recommended for estimating the cross section, taking into account the influence of the excited states of the ion and the target atom.

Keywords: charge changing cross sections, charge fractions, mean charge, width of the ion charge distribution.

УДК 537.534.8

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ КЛАСТЕРОВ GaN/SiC ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ ЦЕЗИЯ

© 2021 г. Б. Г. Атабаев^а, Р. Джаббарганов^а, М. Х. Ахмаджонова^б, К. У. Назаркулова^{б, *}

^аИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, 100125 Республика Узбекистан

^бИнститут общей и неорганической химии академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, 100170 Республика Узбекистан

*e-mail: karamatn@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 27.07.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

Методом вторичной ионной масс-спектрометрии исследована эмиссия отрицательных ионов кластеров галлия, нитрида галлия и легирующих примесей GaN/SiC в зависимости от энергии бомбардирующих ионов цезия, а также от температуры подложки. Показано, что эмиссия отрицательных ионов кластеров экспоненциально зависит от энергии бомбардирующих ионов в пороговой области распыления, что подтверждает рекомбинационный механизм распыления кластеров в этой области энергии. Кластеризация галлия свидетельствует об образовании дивакансий в нитриде галлия в процессе легирования. Результаты исследования зависимости выхода атомарных и кластерных ионов от температуры нитрида галлия при бомбардировке ионами Cs⁺ показывают, что происходит совместная сегрегация примесей углерода и кислорода.

Ключевые слова: распыление, вторичная ионная масс-спектрометрия, кластер, нитрид галлия, эмиссия, отрицательный ион, энергетический порог.

DOI: 10.31857/S1028096021030031

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование кластерно-распыления широкозонного полупроводника нитрида галлия актуально для создания новых моделей эмиссии кластеров и разработки технологии диффузионного легирования. В литературе отсутствуют экспериментальные данные об изучении коэффициента распыления нитрида галлия в области пороговой энергии распыления, за исключением [1], где методом молекулярно-динамического моделирования изучены коэффициенты распыления поликристаллов BN, AlN и GaN со структурой вюрцита в зависимости от массы бомбардирующих ионов в области энергии 200–2000 эВ.

Фотоэлектронные спектры анионных кластеров галлия, в которых число атомов больше шести, указывают на изменения в структуре от плоской до трехмерной [2]. В [3] проведено экспериментальное и теоретическое исследование структуры и электронных свойств трехмерных, легированных азотом кластерных анионов галлия Ga_xN_y, $x = 4–12$, $y = 1$ и $x = 7–12$, $y = 2$. Это позволило авторам провести идентификацию изомеров,

присутствующих в пучках, для конкретных кластерных анионов Ga_xN (x = 4–7). Отмечено также существование необычных, обогащенных галлием кластеров.

Положительные кластерные ионы цезия использовали для повышения чувствительности элементного анализа примесей методом вторичной ионной масс-спектрометрии в нитриде галлия [4, 5]. Разработанная модель [4] учитывает рекомбинацию независимо распыленных атомов Cs и M на очень малом расстоянии от поверхности в поле поверхностных диполей. Процесс формирования молекул, как предполагается в [3], протекает раньше, чем процесс их ионизации.

В [6] изучены структуры и стабильность малых (мономер, димер и тример) нейтральных и ионизированных кластеров AlN, GaN и InN. Избыток азота или металла трехатомных кластеров формирует минимальные энергетические, приблизительно линейные конфигурации. Наиболее стабильные изомеры Al₂N₂ и Ga₂N₂ представляют собой ромб с синглетным спиновым состоянием, хотя In₂N₂ по прогнозам не будет устойчив в отношении к диссоциации на In₂ и N₂. Сильное домини-

нирование связей N–N на границе металл–азот и металл–металл управляет структурными скелетами и химическим составом этих кластеров.

В [7] показано, что плоские треугольные и прямоугольные структуры являются общими минимумами для Ga₃ и Ga₄, соответственно, в то время как общие минимумы для Ga₅ и Ga₆ представляют собой низкоспиновые и неплоские структуры. В работе определено сродство к электрону 1.51 (Ga₂), 1.81 (Ga₃), 2.14 (Ga₄), 2.27 (Ga₅) и 2.31 эВ (Ga₆). Начальная энергия диссоциации нейтральных кластеров галлия составила 1.30 (Ga₂), 1.58 (Ga₃), 1.98 (Ga₄), 1.80 (Ga₅), 2.29 эВ (Ga₆). На основе экспериментальных данных определена энергия диссоциации только для Ga₂ (1.10 эВ). В [8] теоретически исследованы сродство к электрону и потенциал ионизации нанокластеров Ga_xN_y, 6 < x ≈ y > 19.

Обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованиям структурных и электронных свойств распыленных кластеров нитрида галлия показывает, что методом фотоэлектронной спектроскопии изучено только их сродство к электрону. Однако исследование энергетического распределения и стабильности распыленных кластеров нитрида галлия не проводилось. Данное обстоятельство обуславливает необходимость исследования энергетического распределения и стабильности распыленных кластеров нитрида галлия с применением метода вторичной ионной масс-спектрометрии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследована эмиссия отрицательно заряженных кластерных ионов при распылении поверхности GaN ионами цезия, ток первичных ионов составлял 1 мкА/см². Исследуемый образец GaN *n*-типа представлял собой эпитаксиальную пленку, нанесенную на подложку карбида кремния. Вакуум составлял ~10⁻⁸ мм рт. ст. (безмасляная откачка).

Экспериментальные исследования эмиссии распыленных кластеров проводили на специально разработанной масс-спектрометрической установке, позволяющей получить информацию об особенностях вторичной эмиссии отрицательных ионов при бомбардировке мишеней из различных материалов положительными ионами. Выбранный метод дает возможность исследовать во время эксперимента характеристики как ионных, так и нейтральных составляющих распыления. Подробное описание методики вторичной ионной масс-спектрометрии приводится в [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен масс-спектрометрический анализ выхода отрицательных ионов в области 0–300 а. е. м. при бомбардировке GaN положительными ионами цезия с энергией 3 кэВ при токе 10⁻⁶ А. В масс-спектре обнаружены пики ионов H, C, O, N, Ga, молекул и различных соединений. Пик ионов O⁻, соответствующий интенсивности выхода, был максимальный в спектре. После него наблюдался пик адсорбированной примеси CN⁻. Анализ полученных масс-спектров кластерного распыления нитрида галлия показал, что наблюдаются пики, соответствующие решеточным ионам, т.е. атомарным ионам Ga⁻, однокомпонентным кластерным ионам Ga₂⁻, Ga₃⁻, Ga₄⁻ двухкомпонентным кластерным ионам GaN⁻, Ga₂N⁻, Ga₃N⁻, Ga₃N₂⁻, Ga₄N⁻ и оксидам GaO⁻, GaO₂⁻, Ga₂O⁻, Ga₂NO⁻, Ga₃NO⁻.

Немалый интерес представляет появление в масс-спектре интенсивных пиков, соответствующих кластерным ионам Ga₄⁻, Ga₄N⁻. Наряду с решеточными молекулярными анионными кластерами GaN⁻, Ga₂N⁻, Ga₂N₂⁻ наблюдаются интенсивные пики димеров, тримеров и тетрамеров галлия. Как известно [10], аномальный выход отрицательных многоатомных ионов при бомбардировке ионами цезия невозможно объяснить только изменением работы выхода поверхности. Особенности образования кластерных ионов при бомбардировке поверхности твердых тел ионами цезия объясняются тем, что при имплантации цезия образуются новые химические связи и увеличивается сродство к электрону кластера за счет поляризации. Обнаружено, что интенсивность выхода однокомпонентных кластерных ионов убывает по мере увеличения их атомной массы. Уменьшение интенсивности выхода Ga₃⁻ по отношению к Ga₂⁻ (разница составляет 2.4 раза) – видимо, проявление некой общей закономерности для однокомпонентных кластерных ионов. Высокая интенсивность распыления анионных кластеров галлия впервые объясняется кластеризацией ростовых дивакансий, декорируемых островками металла.

В работе также экспериментально исследована энергетическая зависимость выхода распыленных атомарных (Ga) и кластерных (GaN, GaN₂) ионов при бомбардировке ионами цезия под углом 45° (рис. 1). Из рисунка видно, что порог распыления атомов галлия составляет 200 эВ. Это значение близко к теоретическому порогу согласно компьютерному моделированию распыления GaN ионами аргона [11]. Линейная зависимость распыления отрицательных ионов галлия от энергии бомбардирующих ионов указывает на

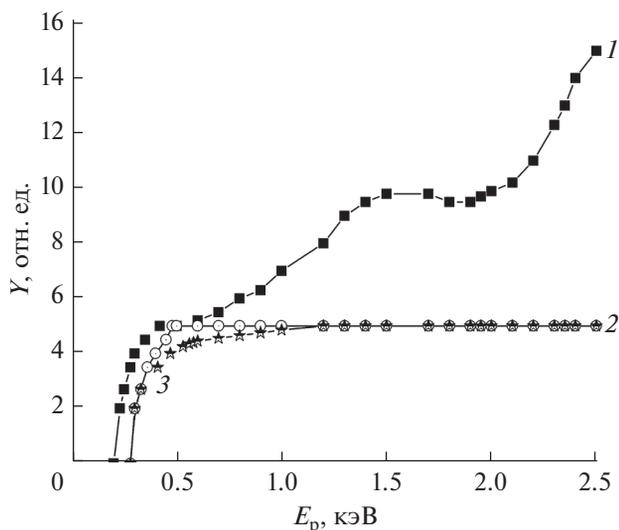


Рис. 1. Энергетические зависимости выхода атомарного и кластерного распыления GaN при бомбардировке ионами Cs^+ : 1 – Ga^- ; 2 – GaN_2^- ; 3 – GaN^- .

механизм прямого выбивания (recoiling). Также показано, что пороги эмиссии кластеров GaN и GaN_2 одинаковы и составляют 250 эВ. Это значение совпадает с теоретическим порогом распыления атомов галлия и подтверждает очень важный теоретический вывод о кластерном распылении атомов галлия совместно с атомами азота [11]. В работе предложена модель прямого кластерного распыления, согласно которой возрастание интенсивности пиков GaN и GaN_2 связано с энергией связи этих кластеров, т.е. с их стабильностью. В связи с тем, что кластер GaN_2 более стабилен по сравнению с GaN, интенсивность эмиссии GaN_2 выше, чем GaN. Кроме того, из рис. 1 видно, что в диапазоне энергии выше 0.5 кэВ выход кластеров GaN, GaN_2 слабо зависит от нее, а отношение GaN_2/GaN не зависит от энергии бомбардирующих ионов. Этот экспериментальный факт указывает на механизм прямой эмиссии кластеров GaN и GaN_2 .

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что в пороговой области энергии бомбардирующих ионов ($E_0 < 500$ эВ) распыление нитрида галлия в виде атомов происходит по механизму прямого выбивания, а кластерное распыление – по рекомбинационному механизму. При повышении энергии бомбардирующих ионов ($E_0 > 500$ эВ) кластеры распыляются по механизму прямой эмиссии.

В работе был экспериментально исследован выход ионов с поверхности GaN в зависимости от температуры образца. В спектре наблюдались пики адсорбированных примесей и решеточных ионов, содержащихся на поверхности. На рис. 2

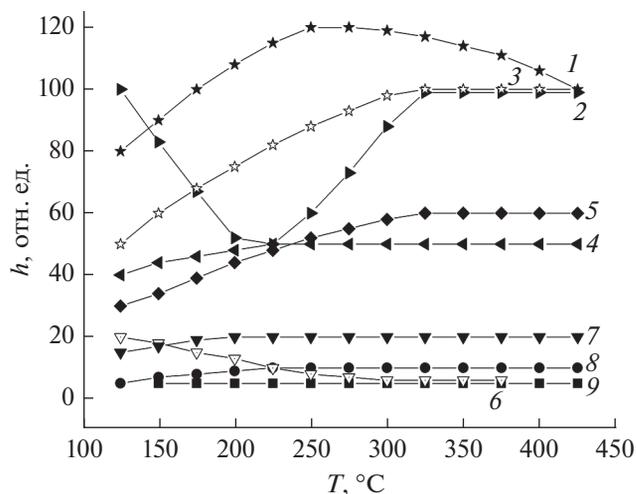


Рис. 2. Температурные зависимости состава h адсорбированных примесей на поверхности GaN: 1 – O^- ; 2 – CN^- ; 3 – C^- ; 4 – C_2^- ; 5 – H^- ; 6 – SiN^- ; 7 – OH^- ; 8 – NO^- ; 9 – NH^- .

изображены температурные зависимости состава адсорбированных примесей на поверхности GaN в диапазоне температур от 100 до 500°C. Из рисунка видно, что выходы отрицательных примесных ионов, таких как NH^- , NO^- и OH^- , слабо зависят от температуры, и высоты пиков 5, 10 и 20 отн. ед. соответственно. Их график имеет вид прямой линии. Однако следует отметить, что выходы NH^- постоянны во всем исследованном интервале температур 125–425°C, а выходы NO^- и OH^- сначала немного увеличиваются (125–225°C), а затем уже достигают насыщения. Выходы примесей H^- , C_2^- , C^- и O^- также схожи. Все они при повышении температуры немного увеличиваются, а затем достигают насыщения. Выходы H^- увеличиваются от 30 отн. ед. при температуре 125°C и повышаются до 60 отн. ед. при 325°C, достигая при этом своего насыщения. И аналогично, C_2^- увеличивается от 40 до 50, C^- от 50 до 100 отн. ед. соответственно. Выход O^- при 125°C составляет 80 отн. ед., увеличивается до 120 отн. ед. при 225°C, а начиная с 325°C выход уменьшается до 100 отн. ед. Выход CN^- носит другой характер – на графике температурной зависимости наблюдается минимум при 225°C с выходом на насыщение при 325°C. Выход CNO^- уменьшается в два раза до 325°C и далее стабилизируется.

Температурные зависимости основного состава поверхности GaN показали, что выход Ga^- увеличивается до 30 отн. ед. при 225°C и достигает своего насыщения. Кривая выхода Si имеет два экстремума – максимум (50 ед.) при 225°C и минимум (30 ед.) при 325°C. Подобным образом ве-

дет себя пик GaO^- . Остальные решеточные N^- , GaN^- , GaN_2^- и примесные B^- , V_2^- ионы слабо зависят от температуры. Сравнительный анализ температурных зависимостей адсорбированных, решеточных и примесных ионов показывает, что пик Ga^- коррелирует с пиками кислорода и углерода. Пик GaO^- коррелирует с пиком сегрегирующей примеси кремния. При максимуме кислорода наблюдается минимум CN^- и уменьшение пика CNO^- , который, в свою очередь, можно идентифицировать как пик SiN^- .

Таким образом, на поверхности пленки GaN, выращенной на SiC, наблюдается сегрегация адсорбированных газовых примесей, а не растворенных в объеме примесей из подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектр отрицательных ионов при бомбардировке GaN положительными ионами цезия характеризуется, кроме примесей адсорбированных частиц, наличием большого количества как атомарных ионов, так и однокомпонентных и двухкомпонентных ионных кластеров и оксидов. Особенности образования кластерных ионов при бомбардировке поверхности твердых тел ионами цезия объясняются тем, что при имплантации цезия образуются новые химические связи и увеличивается сродство к электрону кластера за счет поляризации. Образование как однокомпонентных, так и двухкомпонентных отрицательных ионных кластеров описывается механизмом прямой эмиссии. Сравнительный анализ температурных зависимостей выхода адсорбированных, решеточных и примесных ионов нитрида галлия показывает, что пики

атомарных и кластерных ионов Ga коррелируют с пиками кислорода и углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elovikov S.S., Khrustacheva I.K., Mosunova A.S., Yurasova V.E.* // Rad. Effects and Defects in Solids. 2003. V. 158. P. 573.
<https://doi.org/10.1080/1042015031000078297>
2. *Cha C.Y., Gantef U.G., Eberhardt W.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 995.
<https://doi.org/10.1063/1.466582>
3. *Wang H., Ko Y.J., Bowen K.H., Sergeeva A.P., Averkiev B.B., Boldyrev A.I.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 11070.
<https://doi.org/10.1021/jp101419b>
4. *Kudriavtsev Yu., Villegas A., Godines A., Asomoza R.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 206. P. 187.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01212-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01212-6)
5. *Chu P.K., Gao Y., Erickson J.W.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. P. 197.
<https://doi.org/10.1116/1.589777>
6. *Kandalam A.K., Pande R., Blanco M.A., Costales A., Reicio J.M., Newsam J.M.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 4361.
<https://doi.org/10.1021/jp994308s>
7. *Zhao Y., Xu W., Li Q., Xie Y., Schaefer H.F.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 7448.
8. *Peres-Angel E.C., Seminario J.M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 6467.
<https://doi.org/10.1021/jp201004w>
9. *Джаббарганов Р., Атабаев Б.Г., Исаханов З.А., Шаронов У.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 87.
<https://doi.org/10.1134/S1027451019040049>
10. *Abdullaeva M.K., Atabaev B.G., Dzabbarganov R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. B. 1991. V. 62. P. 43.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(91\)95925-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(91)95925-4)
11. *Harafuji K., Kawamura K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 1536.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.47.1536>

Energy and Temperature Dependence of Secondary Ion Emission of GaN/SiC Clusters under Cesium Ion Bombardment

B. G. Atabaev¹, R. Djabbarganov¹, M. Kh. Akhmadjonova², K. U. Nazarkulova^{2,*}

¹Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent, 100125 Uzbekistan

²Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100170 Uzbekistan

*e-mail: karamatn@mail.ru

Secondary ion mass spectrometry is used to study the emission of negative ions from clusters of gallium, gallium nitride, and GaN/SiC dopants depending on the energy of the bombarding cesium ions, as well as on the substrate temperature. The emission of negative ions of clusters is shown to exponentially depend on the energy of bombarding ions in the threshold sputtering region, which confirms the recombination mechanism of cluster sputtering in this energy region. Gallium clustering indicates the formation of gallium-nitrogen divacancies during doping. The results of a study of the dependence of the yield of atomic and cluster ions on the temperature of gallium nitride during bombardment with Cs^+ ions show that there is a co-segregation of carbon and oxygen impurities.

Keywords: sputtering, secondary ion mass spectrometry, cluster, gallium nitrogen, emission, negative ion, threshold energy.

УДК 533.537

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР Cd–Ba–S НА ПОВЕРХНОСТИ И В ПРИПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ ПЛЕНОК CdS ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ Ba⁺

© 2021 г. Ж. Ш. Содикжанов^{a, *}, Б. Е. Умирзаков^{b, **}

^aИнститут ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан,
Ташкент, 100125 Республика Узбекистан

^bТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Республика Узбекистан

*e-mail: jjsodiqjonov@mail.ru

**e-mail: ftmet@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Методом имплантации ионов Ba⁺ и последующего отжига на поверхности и в приповерхностной области пленок CdS получены наноструктуры Cd_{0,6}Ba_{0,4}S. Определены параметры энергетических зон, плотность состояний электронов валентной зоны. Показано, что при уменьшении поверхностных размеров нанокристаллических фаз Cd_{0,6}Ba_{0,4}S от 30 до 15 нм ширина запрещенной зоны E_g увеличивается от 2.3 до 2.6 эВ. Ширина запрещенной зоны E_g нанопленок и нанослоев Cd_{0,6}Ba_{0,4}S составляет 2.1 эВ.

Ключевые слова: электронная структура, пленки CdS, состав, профили распределения, распыление, ионная бомбардировка, наноразмерные структуры.

DOI: 10.31857/S1028096021030146

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники типа $A^{III}B^{VI}$, в частности пленки CdS и гетеросистемы на их основе, широко используются при изготовлении различных фотоприемников, сенсоров, резонаторов излучения, лазеров, солнечных элементов и перспективны для разработки новых приборов опто- и наноэлектроники. В связи с этим в последние годы интенсивно изучают состав, структуру и оптические свойства пленок и образцов CdS и влияние на них лазерного и термического отжига, электронной и ионной бомбардировки [1–7].

Известно [8–11], что перспективным методом получения наноразмерных структур на поверхности и в приповерхностном слое материалов различной природы является ионная имплантация. Например, в [8] имплантацией ионов Co⁺ в Si получена двухслойная гетероэпитаксиальная структура CoSi₂/Si/CoSi₂/Si/, определены ширины запрещенных зон и их зависимость от размеров нанокристаллических фаз и слоев CoSi₂. Однако такие исследования в случае пленок CdS практически не проводились.

Настоящая работа посвящена получению трехкомпонентных нанокристаллов и пленок CdBaS на поверхности и на различных глубинах приповерхностного слоя CdS, имплантацией ионов Ba⁺ в сочетании с отжигом и изучению их состава, размеров, глубины формирования и электронной структуры.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Были использованы пленки CdS *n*-типа толщиной ~1 мкм, выращенные на поверхности SnO₂–стекло термическим испарением в вакууме 10⁻⁴ Па [11]. Перед имплантацией ионов пленки CdS очищали путем отжига при $T = 1200$ К в условиях высокого вакуума ($P \leq 10^{-6}$ Па). Поверхностная концентрация С составляла ~0.5–1 ат. %, O ~ 1.5–2 ат. %. Энергия ионов E_0 варьировалась в пределах 1–25 кэВ, а их доза – от 5×10^{14} до 2×10^{17} см⁻². Исследования проводили с использованием методов оже-электронной, фотоэлектронной спектроскопии и в ходе измерения зависимости интенсивности I проходящего через

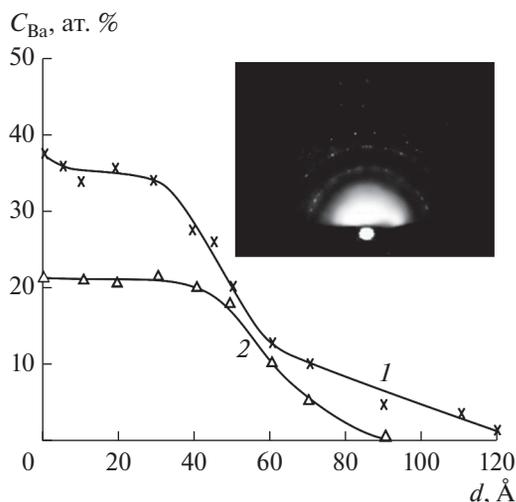


Рис. 1. Концентрационные профили распределения атомов Ва по глубине пленки CdS, имплантированной ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$: 1 – до отжига; 2 – после отжига при $T = 800$ К в течение 30 мин. На вставке приведена картина дифракции быстрых электронов в пленке $\text{Cd}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{S}$.

образец света от энергии фотонов $h\nu$. Зависимости $I(h\nu)$ измеряли спектрофотометром UV-1280. Профили распределения атомов по глубине определяли методом оже-электронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением поверхности ионами аргона с $E_0 = 2$ кэВ под углом 5° – 10° относительно поверхности образца. Скорость травления 2–3 Å/мин. Топографию поверхности исследовали в растровом электронном микроскопе JEOL (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения трехкомпонентных наноструктур на поверхности CdS проводили имплантацию ионов Ba^+ с $E_0 \leq 5$ кэВ. После имплантации ионов концентрации С и О уменьшились до нуля (в пределах чувствительности метода оже-спектроскопии 0.1 ат. %). На рис. 1 приведены профили распределения атомов Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе насыщения $D_{\text{нас}} = 6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$, измеренные до и после отжига при $T = 800$ К. Видно, что после ионной имплантации концентрация Ва на поверхности составляет ~34–36 ат. %. До глубины 25–30 Å концентрация Ва уменьшается незначительно, в интервале $d = 30$ –60 Å резко уменьшается до 12–15 ат. %, а начиная с $d \approx 55$ –60 Å монотонно, почти линейно уменьшается и при $d = 120$ –130 Å не превышает 1–2 ат. %. Анализ оже-спектров и спектров вторичной ионной масс-спектроскопии показал, что в ионно-им-

плантированном слое содержатся несвязанные атомы Ва, Cd и S, а также соединения типа Ва–Cd–S (~10–15 ат. %) и Cd–S, Ва–S. Приповерхностные слои полностью разупорядочиваются. После отжига при $T = 800$ К в течение 30–40 мин на поверхности формируется монокристаллическая пленка (рис. 1, вставка) с примерным составом $\text{Cd}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{S}$ толщиной 40–45 Å. Толщина переходного слоя между подложкой и пленкой существенно уменьшается и не превышает 50–60 Å. Можно полагать, что в процессе отжига происходит интенсивное испарение Ва из ионно-легированных слоев (может происходить частичная диффузия вглубь мишени), следовательно, концентрация бария на поверхности и в приповерхностном слое резко уменьшается.

Для получения информации о плотности состояния валентных электронов исследуемой пленки снимали фотоэлектронные спектры подложки CdS и пленки $\text{Cd}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{S}$ при энергии фотонов $h\nu = 10.8$ эВ (рис. 2). По оси абсцисс отложена энергия связи $E_{\text{св}}$ электронов, отсчитанная относительно уровня Ферми E_{F} . Видно, что образование трехкомпонентного соединения приводит к резкому изменению плотности состояния валентных электронов CdS. В случае чистого образца CdS (кривая 1) обнаружены особенности при $E_{\text{св}} = -0.7$, -1.3 и -3.6 эВ. Как показано ранее [7], особенности при $E_{\text{св}} = -0.7$ эВ обусловлены возбуждением электронов из поверхностных состояний, максимум при $E_{\text{св}} = -1.3$ эВ – возбуждением электронов 5s-состояний Со, а максимум при $E_{\text{св}} = -3.6$ эВ – возбуждением электронов гибридных уровней $5s\text{Cd} + 3p\text{S}$. В случае нанопленок $\text{Cd}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{S}$ происходит перераспределение плотности состояния, наблюдаются пики при значениях энергии $E_{\text{св}} = -1.8$, -2.7 и -3.9 эВ. Все эти пики, по-видимому, обусловлены участием в гибридизации наряду с электронами кадмия и серы валентных 6s- и 6p-электронов бария. Отметим, что в спектре $\text{Cd}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{S}$ обнаруживается малоинтенсивный пик при $E_{\text{св}} \approx 1.2$ эВ. По-видимому, появление этого пика связано с наличием в трехкомпонентной пленке избыточных атомов Cd в небольшом количестве.

По формуле $\Phi = E_v = h\nu - \Delta E$ в [7, 12] определена фотоэлектронная работа выхода, где ΔE – ширина спектра, E_v – потолок валентной зоны. Для CdS значения $\Delta E \approx 4.5$ эВ и $E_v = 6.3$ эВ, а для $\text{Cd}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{S}$ – 5 и 5.8 эВ соответственно. Ошибка измерения при определении E_g не превышает 0.1 эВ. На основе анализа спектров фотоэлектронов и упруго отраженных электронов (здесь не

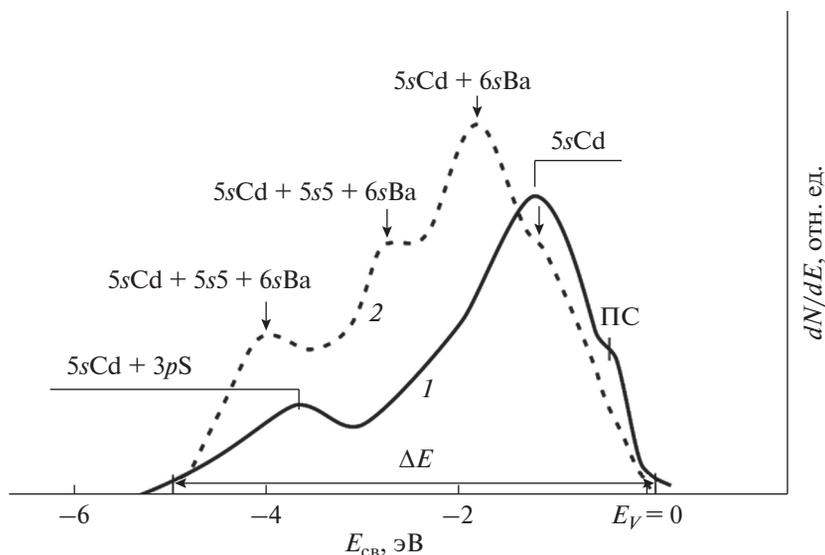


Рис. 2. Спектры фотоэлектронов, измеренные при $h\nu = 10.8$ эВ: 1 – CdS; 2 – CdS с пленкой $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$.

приведены) определены энергетические параметры зон CdS и CdBaS (табл. 1).

При невысоких дозах облучения ($D \leq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) после отжига при $T = 800$ К формировались нанокристаллические фазы $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$. РЭМ-изображение поверхности пленки CdS с нанокристаллами $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$, полученной в процессе имплантации ионов Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D \approx 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом при $T = 800$ К, приведено на рис. 3. Видно, что размеры d нанокристаллов $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ составляют 15–20 нм, а расстояние между их центрами 50–60 нм. При увеличении дозы от 5×10^{14} до $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ межфазное расстояние d практически не меняется, а размеры кристаллитов увеличиваются от ~ 10 –15 до 25–30 нм. Во всех случаях размеры нанокристаллов лежали в пределах 35–40 Å. Значение E_g для фаз с $d \approx 15$ нм составляло 2.6 эВ, а для ~ 30 нм – 2.3 эВ, т.е. в случае нанокристаллических фаз проявляются квантово-размерные эффекты.

Таблица 1. Параметры энергетических зон

Параметры зон	CdS	$Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$
Φ , эВ	6.3	5.8
ϕ , эВ	4.2	–
E_g , эВ	2.4	2.1
χ , эВ	3.9	3.7

Примечание. Φ – фотоэлектронная работа выхода, ϕ – термоэлектронная работа выхода, E_g – ширина запрещенной зоны, χ – средство к электрону.

Дальнейшие исследования были направлены на получение наноразмерных фаз и слоев Cd–Ba–S на различных глубинах CdS. Для этого имплантацию ионов проводили с $E > 10$ кэВ. На рис. 4 приведены профили распределения атомов Ba по глубине для CdS, имплантированного ионами Ba^+ с $E_0 = 20$ кэВ при $D_{\text{нас}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до и после отжига при $T = 850$ К. Видно, что постимплантационный отжиг приводит к увеличению максимума концентрации Ba ($d \approx 16$ –18 нм) и сужению его ширины. Разупорядоченные слои полностью кристаллизуются, в приповерхностном слое образуется слой $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ толщиной 8–10 нм, в целом формируется нанопленочная система CdS/ $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$ /CdS. На границах раздела образуются переходные слои толщиной 5–6 нм.

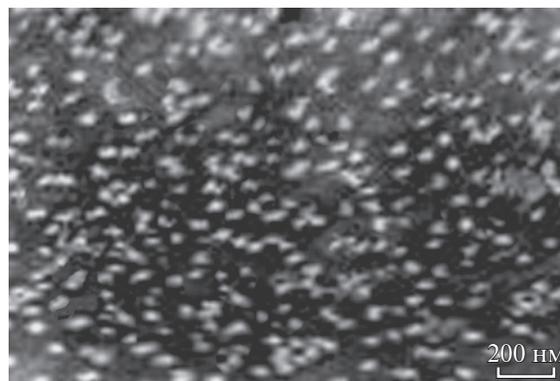


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности CdS с нанокристаллическими фазами $Cd_{0.6}Ba_{0.4}S$, полученное после отжига при $T = 800$ К пленки CdS, имплантированной ионами Ba^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $D = 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

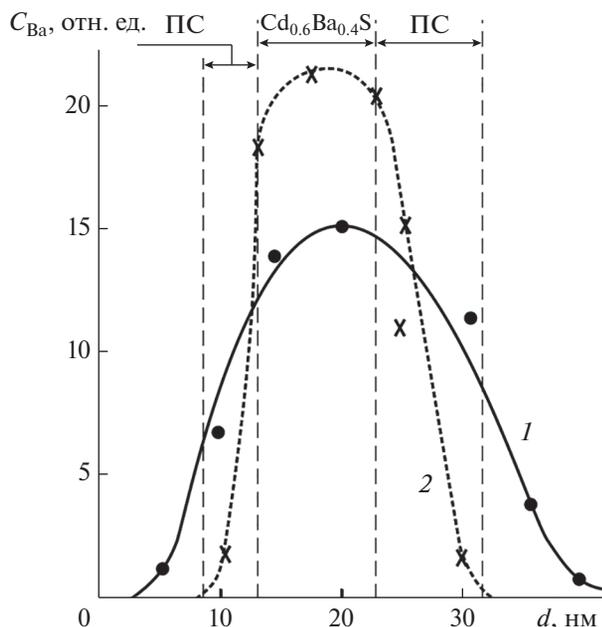


Рис. 4. Профили распределения атомов Ва по глубине пленки CdS, имплантированной ионами Ba^+ с $E_0 = 20$ кэВ при $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$: 1 – до отжига; 2 – после отжига при $T = 850$ К в течение 30 мин. ПС – переходный слой.

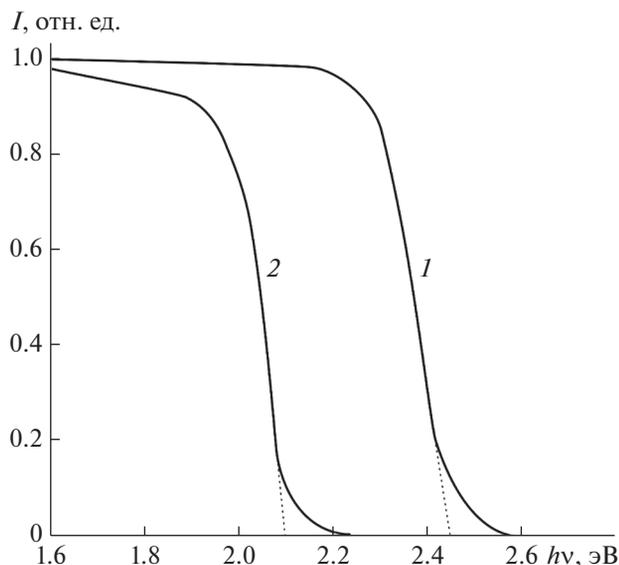


Рис. 5. Зависимость интенсивности проходящего света от энергии фотонов для: 1 – CdS; 2 – CdS с пленкой $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$.

Для определения E_g были измерены зависимости интенсивности проходящего через образец света I от энергии фотонов в области $h\nu \approx 1.1$ – 6.5 эВ ($\lambda \approx 1100$ – 190 нм) для CdS (рис. 5, кривая 1) и CdS с внутренним слоем $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$. Из рисунка видно, что в обоих случаях сначала интенсив-

ность света почти не меняется, а затем с ростом $h\nu$ резко падает до нуля. Резкое уменьшение I для CdS наблюдается начиная с $h\nu \approx 2.3$ – 2.4 эВ, а для CdS с внутренним слоем $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ – с $h\nu \approx 1.9$ – 2 эВ. Экстраполяция этой части кривой к оси $h\nu$ дает оценочные значения E_g . Измеренное значение E_g для CdS равно 2.42 эВ, а для $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ – 2.1 эВ, что хорошо согласуется с данными табл. 1. Изменяя энергию ионов в соответствии с дозой, можно получить нанокристаллические фазы и слои $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ на различных глубинах CdS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые методом имплантации ионов Ba^+ в CdS в сочетании с отжигом получены наноразмерные структуры типа $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$. Показано, что при $E_0 = 1$ кэВ и дозе $D \leq 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на поверхности формируются отдельные нанокристаллические фазы, а при $D \geq 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – сплошная пленка $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ толщиной 35–40 Å. При $E_0 = 20$ кэВ и $D = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при $T = 850$ К на глубине ~ 18 нм формируются нанослои $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$ толщиной 8–10 нм. Определены параметры энергетических зон и плотность состояния системы валентных электронов нанопаз и нанопленок $\text{Cd}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{S}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стецюра С.В., Глуховской Е.Г., Козловский А.В., Малар И.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 116.
2. Murali K.R., Matheline M., John R. // Chalcogenide Lett. 2009. V. 6. № 9. P. 483.
3. Седракян Д.М., Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 5. С. 94.
4. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Reddy K.T.R. et al. // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3683.
5. Ворох А.С., Назарова С.З., Кожевникова Н.С. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1228.
6. Morozova N.K., Danilevich N.D., Kanakhin A.A. // Phys. Stat. Sol. C. 2010. V. 7. № 6. P. 1501.
7. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 76.
8. Эргашов Ё.С., Умирзаков Б.Е. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 512. С. 1859.
9. Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38.
10. Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузибаева М.К. и др. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146.
11. Жанабегенов Ж., Мирсагатов Ш.А., Каражанов С.Ж. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 915.
12. Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь. Межвуз. сб. / Ред. Горчаков В.В. и др. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 1986. С. 222.

Obtaining of Cd–Ba–S Nanosized Structures on the Surface and in the Near-Surface Region of CdS Films by Implantation with Ba⁺ Ions

J. Sh. Sodikjanov^{1,*}, B. E. Umirzakov^{2,**}

¹*Institute of Ion Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan*

²*Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan*

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

***e-mail: ftmet@rambler.ru*

Nanostructures of Cd_{0.6}Ba_{0.4}S were obtained by implantation of Ba⁺ ions and subsequent annealing on the surface and in the near-surface region of CdS films. The parameters of the energy bands and the density of electron states in the valence band were determined. With a decrease in the surface dimensions of the nanocrystalline phases of Cd_{0.6}Ba_{0.4}S from 30 to 15 nm, the band gap of E_g was shown to increase from 2.3 to 2.6 eV. The band gap E_g of Cd_{0.6}Ba_{0.4}S nanofilms and nanolayers was 2.1 eV.

Keywords: electron structure, CdS films, composition, profile distribution, spraying, ion bombardment, nanosize structures.

УДК 546.643:883

НАНОСЛОИ ОКСИДОВ ТАНТАЛА И АЛЮМИНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. Ю. К. Ежовский*

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: ezhovski1@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 11.06.2020 г.

Представлены обобщенные результаты изучения процессов формирования нанослоев оксидов тантала и алюминия, а также их многослойных композиций, полученных методом молекулярного наслаивания на поверхности кремния (100). Установлено, что формирование оксидных слоев попеременной хемосорбцией паров галогенида металла и воды может осуществляться по трем механизмам: реакцией между компонентами в полимолекулярном адсорбированном слое с образованием гидратированных оксидов; последовательном наращивании мономолекулярных слоев (слоевой механизм роста); образованием и последующим развитием двумерных островковых структур. Определены условия реализации этих механизмов роста и многослойных композиций с чередующимися зонами указанных оксидов. Для стабилизации процесса формирования оксидного слоя и расширения температурного интервала слоевого роста использовался активатор обмена – триэтиламин. Проведена оценка диэлектрических характеристик, синтезированных наноструктур, а также влияния термообработки на эти характеристики.

Ключевые слова: нанослои оксида тантала и оксида алюминия, многослойные композиции оксидов, поверхности, диэлектрические характеристики.

DOI: 10.31857/S1028096021020047

ВВЕДЕНИЕ

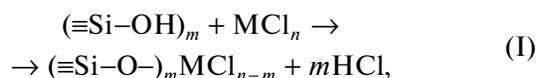
Получение оксидных диэлектрических структур с использованием поверхностных химических реакций, лежащих в основе атомно-слоевого осаждения (ALD-технология), также известного как метод молекулярного наслаивания [1–3], предусматривает выявление технологических условий слоевого роста, исключающих стадию образования трехмерных зародышей. Это позволяет осуществить матричный синтез наноструктур с контролем состава и толщины на уровне монослоя. Используя газо-фазную подачу реагента и имеющие самоорганизующийся характер такие процессы позволяют осуществлять групповую обработку изделий, что обеспечивает их рентабельность. Успешное использование ALD-технологии в решении ряда проблем электроники отмечается в ряде публикаций, например [4–6]. Субмикронные слои оксидов алюминия и тантала представляют практический интерес как материалы с высокими диэлектрическими характеристиками. Особыми свойствами должны обладать многослойные наноструктуры на основе этих материалов – диэлектрические сверхрешетки, ха-

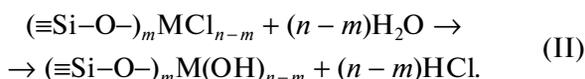
рактеристики которых будут определяться составом и последовательностью расположения слоев.

В настоящей работе представлены обобщенные результаты исследований процессов синтеза и основных диэлектрических характеристик нанослоев оксидов тантала и алюминия и их многослойных композиций, полученных методом молекулярного наслаивания на поверхности кремния и пленок алюминия на кремнии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение оксидных слоев методом молекулярного наслаивания базируется на самоограничивающихся процессах хемосорбции галогенида, например, хлорида металла (MCl_n), и паров воды в условиях предельного заполнения поверхности. На гидроксильной поверхности кремния синтез слоев может быть представлен в виде следующих поверхностных реакций:





Значение m зависит от распределения и концентрации гидроксильных групп на поверхности, например, для кремниевой матрицы $m = 2$ [7, 8]. Многократное повторение реакций (I) и (II) (с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов реакции) приводит к формированию оксидного слоя заданной толщины. При этом необходимо, чтобы температурные условия (T_n) роста пленок бинарных соединений АВ отвечали соотношению:

$$T_A^*, T_B^* \leq T_n \leq T_{AB}^*, \quad (1)$$

где T_A^* , T_B^* , T_{AB}^* – критические температуры конденсации компонентов А, В и соединения АВ соответственно. Это исключают прямую конденсацию компонента А или В, и процесс ограничивается формированием хемосорбированного нанослоя.

Синтез нанослоев осуществлялся на свежепротравленном кремнии (КЭФ-7.5, ориентация (100)). По эллипсометрическим оценкам толщина остаточного оксидного слоя не превышала 2 нм. Процесс синтеза проводился в вакуумно-проточной установке (давление остаточных газов было не выше 10^{-1} Па) при давлении паров реагентов 10–100 Па и в диапазоне температур подложки 423–623 К. Давление паров галогенидов алюминия и тантала определялось температурой их источников.

Толщина синтезируемых нанослоев определялась из эллипсометрических измерений поляризационных параметров Δ и Ψ и рассчитывалась согласно однослойной модели Друде–Тронстона [9]. Параметры Δ и Ψ измерялись на эллипсометре, собранном по схеме PQSA [9] с фиксированным компенсатором. В качестве источника линейно поляризованного света использовался лазер ЛГ-75 с длиной волны излучения 632.8 нм. Для повышения точности измерений осуществлялась магнитная модуляция светового луча, при этом погрешность в определении параметров Δ и Ψ не превышала ± 0.1 .

Состав ультратонких слоев контролировался по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометров HP-5950A (излучение AlK_{α} , $E_{K\alpha} = 1486$ эВ). Отсчет энергии осуществлялся по углеродному стандарту $\text{C1s}_{1/2}$ с $E_{\text{ст}} = 285.0$ эВ. Максимальная глубина проникновения зонда в поверхностный слой при указанных энергиях не превышала 8 нм [10]. Идентификация энергетических линий исследуемых элементов E_s прово-

дилась по данным работ [11, 12], а состав слоев определялся с использованием соотношения [10]:

$$\frac{I_1}{I_2} \approx \frac{n_1\sigma_1\sqrt{E_{K2}}}{n_2\sigma_2\sqrt{E_{K1}}}, \quad (2)$$

где I_1 и I_2 – интенсивности рассматриваемых линий данных атомов; σ_1 и σ_2 – относительные сечения ионизации уровней; n_1 , n_2 – концентрации атомов; E_{K1} и E_{K2} – кинетические энергии электронов ($E_K = E_{K\alpha} - E_s - F_s$, где F_s – работа выхода электронов материала спектрометра). Спектры проходили компьютерную обработку по специальной программе с аппроксимацией кривых по гауссовой форме.

Погрешность в определении состава не превышала 5%. Состав слоев также идентифицировался по эллипсометрическому контролю показателя преломления, который определяли по методу Холмса [9].

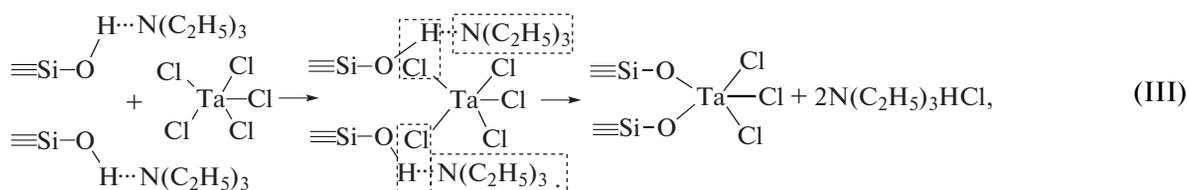
Определение диэлектрических характеристик слоев проводилось в системе металл–диэлектрик–металл на вакуумно-напыленных пленках алюминия на кремнии толщиной около 0.2 мкм. Для измерений электрофизических параметров использовались оксидные наноструктуры толщиной 40–60 нм. Их синтез и формирование проходило по аналогичным закономерностям (как и на кремнии). В качестве второго электрода использовались пленки никеля, полученные вакуумным испарением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностные реакции (I) и (II) должны проходить в неравновесных условиях, обеспечивающих полноту их протекания, для чего необходима достаточно высокая активность гидроксильных групп поверхности. Однако гидроксильные группы свежепротравленного монокристаллического кремния с толщиной оксида менее 3 нм в поверхностных реакциях проявляют слабые протонодонорные свойства [7, 8]. Поэтому для активации поверхностных реакций (I) было предложено использовать триэтиламин. Этот реагент, обладая достаточно сильными протоноакцепторными свойствами, одновременно может выполнять ряд функций: стабилизировать гидроксильный покров дополнительными водородными связями, активировать реакцию за счет образования промежуточного комплекса и связывать выделяющийся хлористый водород, что обеспечивает полноту протекания реакций. При синтезе триэтиламин, не склонный к реакциям нуклеофильного замещения, можно подавать совместно с парами воды ($\text{H}_2\text{O} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$), и образующийся на поверхности комплекс типа $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ способствует протонизации гидроксильных групп.

Поскольку топология гидроксильного покрова поверхности кремния, содержащем тонкий оксидный слой, при $T_n > 450$ К может обеспечить химическую связь галогенида не более чем с дву-

мя гидроксильными группами [7], хемосорбцию галогенида металла, например $TaCl_5$, с участием триэтиламина можно представить в следующем виде:



Реакция (III) отражает только стехиометрию поверхностной реакции, а не координацию металла в образующемся оксиде. Многократное повторение реакций (I) и (II) с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов реакции приводит к формированию оксидного слоя необходимой толщины d , которая, как было установлено (рис. 1), пропорциональна количеству циклов обработки N :

$$d = d_0 N, \quad (3)$$

где d_0 – коэффициент пропорциональности, характеризующий строение синтезированного слоя и показывающий усредненную толщину пленки за один цикл обработки одним и другим компонентами. Линейность зависимости $d = f(N)$ указывала на сохраняющуюся активность гидроксильных групп и равномерное количество синтезированного поверхностного соединения в каждом цикле. Во всех случаях толщина пленки d была пропорциональна количеству циклов обработки N поверхности матрицы по реакциям (I) и (II).

Сопоставление величины d_0 , получившей название “параметр роста слоя”, с межслоевым расстоянием металл–кислород в структуре оксида позволяет оценить степень заполнения поверхности и служит критерием для определения механизма формирования слоев. Наибольший интерес представляет слоевой механизм, который можно реализовать в неравновесных условиях реакций (I, II) при предельном гидроксильном состоянии поверхности и достаточной активности ОН-групп.

Для определения условий предельного заполнения поверхности синтезируемыми группировками по реакциям (I) и (II) при данной температуре синтеза и давлении паров проводилось эллипсометрическое изучение кинетических характеристик хемосорбции галогенида металла и воды с использованием триэтиламина. Критерием оценки служила зависимость параметра роста d_0 , который рассчитывался из 20–30 циклов обработки, от времени контакта реагента с подложкой. Анализ этой зависимости при различных температурах подложки и давлении паров галогенида показал (рис. 2), что кинетика заполнения поверхности для изучаемых диапазонов давлений

паров реагентов существенно зависит только от температуры подложки. Для обоих оксидов хемосорбция галогенидов имела однотипный характер (рис. 2). При $T_n < 423$ К в диапазоне давления паров галогенидов ($P = 10$ – 100 Па) наблюдалось непрерывное возрастание параметра d_0 , что указывало на полимолекулярную адсорбцию галогенида (рис. 2, кривые 1а, 1б). Более высокие температуры подложки приводили к насыщению поверхности оксидными группировками (рис. 2, кривые 2а,

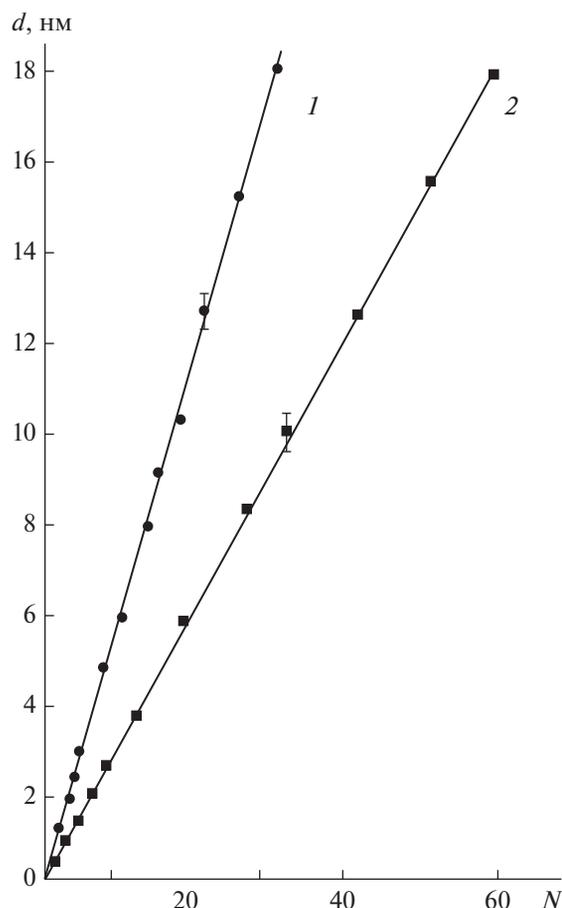


Рис. 1. Динамика роста пленок Al_2O_3 (1) и Ta_2O_5 (2) на кремниевой матрице при $T_n = 523$ К с использованием ТЭА.

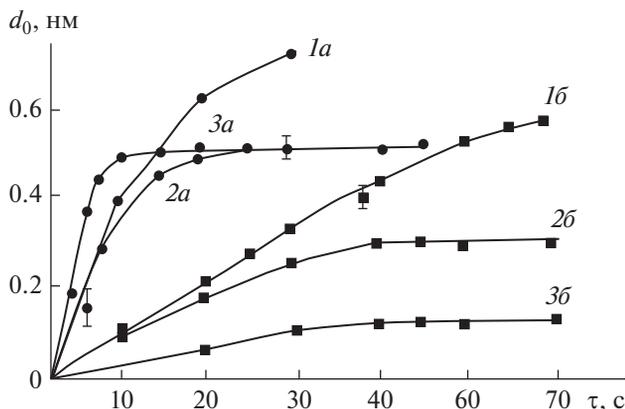


Рис. 2. Кинетика заполнения поверхности компонентами при формировании слоев Al_2O_3 (1а–3а) и Ta_2O_5 (1б–3б) при различных температурах подложки: $T_n = 403 \text{ K}$ (1а, 1б); $T_n = 523 \text{ K}$ (2а, 2б); $T_n = 603 \text{ K}$ (3а, 3б); $P = 10 \text{ Па}$.

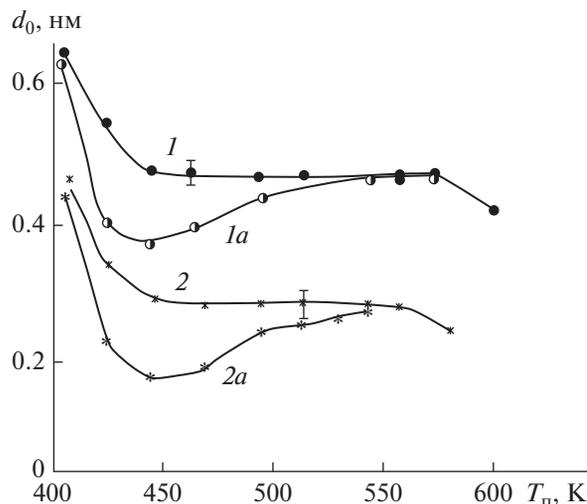
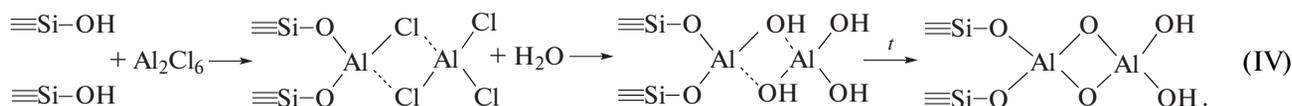


Рис. 3. Влияние температуры синтеза на параметр роста слоев Al_2O_3 (1, 1а) и Ta_2O_5 (2, 2а) на кремнии с активатором обмена (триэтиламин) (1, 2) и без активатора (1а, 2а).

2б, 3а, 3б), что указывало на самоограничивающийся характер процесса. Из этих данных было выбрано время контакта паров галогенида и воды при давлениях $P \approx 10 \text{ Па}$, которое составляло 30 с для AlCl_3 и 60 с для TaCl_5 , и использовалось во всех последующих экспериментах.

Анализ серии зависимостей $d = f(N)$ для слоев Al_2O_3 и Ta_2O_5 , полученных при различных температурах подложки, позволил установить влияние этого фактора на параметр роста слоев (рис. 3). По зависимости $d_0 = f(T_n)$ можно судить о механизме их формирования и определить условия слоевого роста. Высокие значения d_0 в области низких температур и уменьшение этого парамет-

ра с ростом T_n указывали на полимолекулярную сорбцию реагентов при $T_n < 450 \text{ K}$ и их взаимодействие в адсорбированном слое с образованием гидратированного оксида. При $T > 450 \text{ K}$ значение d_0 для Al_2O_3 было близко к удвоенному межслоевому расстоянию металл–кислород, что позволило характеризовать эти условия как условия слоевого роста, если считать, что поверхностные реакции проходят с участием димера Al_2Cl_6 , обладающего в составе паров галогенида и приводящего к образованию двух алюмоокислородных слоев по схеме:



Реакции (IV) не приводит к образованию промежуточного комплекса с триэтиламином, который аналогичен реакции (III), и не отражает реальной координации алюминия в формирующемся оксидном слое. Для сравнения на рис. 3 приведены зависимости $d_0 = f(T_n)$ для слоев Ta_2O_5 и Al_2O_3 , синтезированных без использования триэтиламина (рис. 3 кривые 1а, 2а). В этом случае при $T_n > 453 \text{ K}$ хемосорбция галогенидов имела выраженный активационный характер и реализовать слоевой рост было возможно только при $T_n > 550 \text{ K}$. Использование в синтезе триэтиламина позволило ликвидировать активационный барьер, что привело к расширению температурного диапазона слоевого роста почти на 100°C в низкотемпературную область (рис. 3). При более высоких тем-

пературах синтеза снижение d_0 вызвано частичным дегидроксилированием поверхности и формированием двумерных островковых структур. Исследования состава синтезированных продуктов проводилось методами ИК- и РФЭ-спектроскопии для пленок толщиной более 10 нм. По данным РФЭС было установлено, что в области энергий 75–120 эВ отсутствовали линии, характерные для галогенидов (2s-, 2p-уровней), а также вблизи характерных для 1s-уровней азота энергий 401–402 эВ – группы NR_4^+ [12]. Следовательно, в процессе синтеза триэтиламина полностью десорбируется. Для слоев Ta_2O_5 и Al_2O_3 с $d > 5 \text{ нм}$ также не обнаружены пики с энергиями 100–150 эВ, характерные для 2s-, 2p-уровней кремния, что указывало на сплошность слоев при этих толщинах.

По площадям пиков кислорода ($E_{\text{св}} = 530 - 534$ эВ) и соответствующих металлов ($E_{\text{св}} = 74.6$ эВ – Al_{2p} , $E_{\text{св}} = 118.8$ эВ – Al_{2s} и $E_{\text{св}} = 26.8$ эВ – Ta_{4f}) было определено соотношение кислорода и металла в оксидном слое при различных температурах синтеза (табл. 1). Также в табл. 1 представлены результаты, полученные после термообработки слоев в вакууме (2–10 Па) при $T = 773$ К в течение 1 ч, которые показали, что полученные при $T_{\text{п}} > 523$ К оксидные наноструктуры практически не гидратированы и отвечают составу Ta_2O_5 и Al_2O_3 соответственно. Повышенное содержание кислорода при низких температурах синтеза, по всей вероятности, вызвано гидратацией оксидов, а при повышенных (в основном для Al_2O_3) – небольшим вкладом кислорода оксидного слоя матрицы.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) слоев оксидов алюминия и тантала, синтезированных на кремниевых элементах при $T_{\text{п}} = 553$ К, подтвердили результаты, полученные по данным РФЭС.

Электроннографические исследования структуры синтезированных оксидных пленок толщиной более 10 нм показали, что слои Ta_2O_5 во всем диапазоне температур аморфны. Пленки Al_2O_3 , полученные при $T_{\text{п}} < 450$ К, также были аморфны, а при больших температурах синтеза в них наблюдалась α - Al_2O_3 . Близость упругости паров галогенидов тантала и алюминия, а также температурных условий слоевого механизма роста их оксидных систем (рис. 3), значительно упрощали синтез многослойных наноструктур на их основе, при котором требовался прогрев всей системы подачи паров галогенидов в реактор до температуры их источника.

Эллипсометрическое исследование динамики роста многослойных наноструктур показало, что в пределах слоя каждого оксида сохранялась линейность зависимости $d = f(N)$ с параметром d_0 , характерным для данного оксида (3 нм для Ta_2O_5 и 0.45 нм для Al_2O_3) (рис. 3). Это указывало на сохранение слоевого механизма их формирования. Изучение состава и профиля распределения элементов по толщине синтезированных структур проводилось методами РФЭС и оже-электронной спектроскопии для двухслойных систем $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$, при этом каждый слой имел толщину до 20 нм. В РФЭС-спектрах не обнаружено энергетических максимумов, характерных для хлора и кремния, что свидетельствовало о полноте протекания поверхностных реакций и сплошности получаемых слоев при данной толщине. В РФЭС-спектрах синтезированных многослойных наноструктур хорошо идентифицировались линии с $E_{\text{св}} = 118.9$ эВ и

Таблица 1. Соотношение кислорода и металла в слоях оксидов алюминия и тантала при различных температурах синтеза

$T_{\text{п}}, \text{K}$	423	473	523	553	573	773
O/Al	4.0	2.3	1.8	1.5	1.6	1.5
O/Ta	4.6	3.0	2.6	2.5	2.5	2.5

74.8 эВ, соответствующие $2s$ - и $2p$ -уровням Al, а также 26.8 эВ, характерные для $4f$ -уровней Ta.

Анализ оже-спектров с послойным травлением ионами аргона (скорость травления составляла около 0.5 нм/мин) показал (рис. 4), что для наноструктурных композиций с $d > 10$ нм распределение Ta и Al соответствовало чередованию их оксидных слоев при синтезе. Появление сигнала от кремниевой матрицы фиксировалось только после 40-минутного травления, что при данной

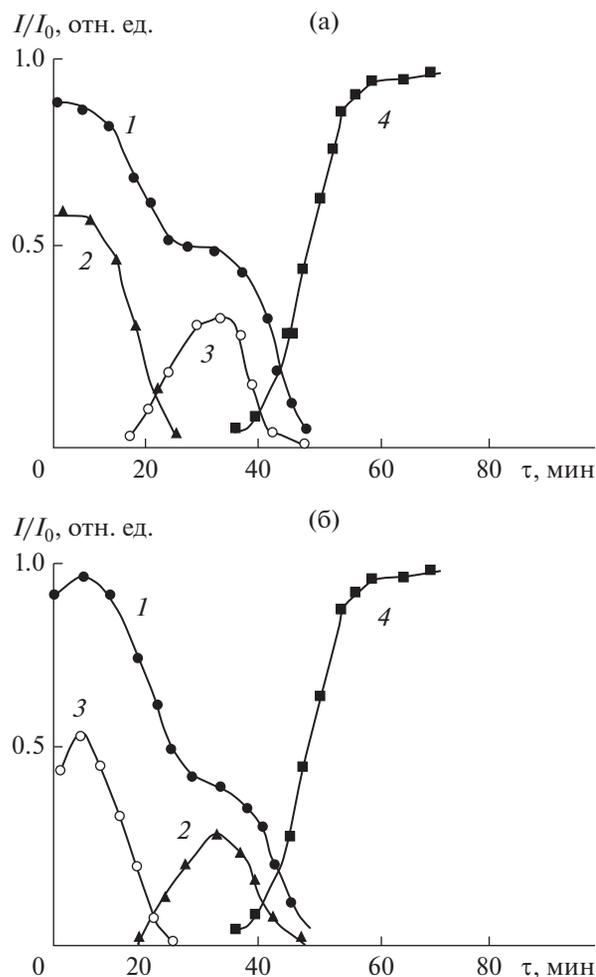


Рис. 4. Изменение интенсивностей оже-пиков кислорода (1), алюминия (2), тантала (3) и кремния (4) при послойном травлении наноструктуры $\text{Si}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (б).

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость ϵ многослойных наноструктур Al_2O_3 – Ta_2O_5 различной композиции

№	Толщина слоя Al_2O_3 , d_i , нм	Толщина слоя Ta_2O_5 , d_j , нм	Чередование слоев оксидов	ϵ		
				Эксперимент	Расчет	Эксперимент после термообработки
1	5	5	Атататататат	13.6	14.8	14.8
2	25	25	Ат	13.7	14.8	14.1
3	10	5	Тататат	12.2	13.0	12.8
4	20	10	Тата	12.2	13.0	12.7
5	10	20	Атат	15.8	16.9	16.2
6	10	50	Ат	18.1	19.35	18.5
7	5	20	Атата	17.7	18.7	18.7

Примечание: А – слой оксида алюминия; Т – слой оксида тантала.

скорости травления хорошо согласовывалось с общей толщиной оксидной наноструктуры.

Зональное распределение соответствующего металла в оксидной наноструктуре (рис. 4) должно приводить к отличию ее свойств от свойств смеси оксидов. Наиболее характерным параметром является диэлектрическая проницаемость ϵ , которую определяли по измерению емкости системы на образцах с общей толщиной 40–60 нм. При этом в исследуемых образцах варьировалась как толщина каждого слоя d_i (Al_2O_3) и d_j (Ta_2O_5), так и их чередование. Сравнение экспериментальных данных диэлектрической проницаемости многослойных композиций с расчетными значениями по модели Ландау–Лифшица для статистической смеси диэлектриков [13] во всех случаях показало существенное отличие (табл. 2). Только после двухчасовой термообработки образцов ($T = 873$ К) значения приближались к расчетным для смеси диэлектриков, причем наилучшее совпадение наблюдалось для образцов с малой толщиной слоя ($d_i, d_j > 5$ нм) хотя бы одного из компонентов системы (табл. 2, № 1, 3, 7). Это указывало на зональное распределение оксидов в диэлектрическом слое и заметный вклад диффузионных процессов только при термообработке при $T > 873$ К и толщине оксидного слоя $d < 5$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные закономерности формирования наноструктур оксидов Ta_2O_5 и Al_2O_3 и их многослойных композиций в целом отражают общую тенденцию влияния температурного фактора на механизм роста слоев, полученных методом молекулярного наслаивания. Показано, что форми-

рование слоев Al_2O_3 и Ta_2O_5 попеременной хемосорбцией паров галогенида металла и воды может осуществляться по трем механизмам: реакцией между компонентами в полимолекулярном адсорбированном слое с образованием гидратированных оксидов, последовательном наращивании мономолекулярных слоев (слоевой механизм роста), образованием и последующим развитием двумерных островковых структур. Использование в процессе синтеза активатора обмена триэтиламина интенсифицирует хемосорбцию галогенида, стабилизирует процесс формирования оксидного слоя и расширяет температурный интервал слоевого роста. Результаты оценки основных диэлектрических характеристик синтезированных наноструктур показали, что их параметры позволяют использовать метод молекулярного наслаивания для создания диэлектрических структур (в том числе и многослойных композиций) в субмикронной элементной базе микро- и нанoeлектронных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алесковский В.Б.* // Вестн. АН СССР. 1975. № 6. С. 48.
2. *Ежовский Ю. К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 691.
3. *Букин С.В., Шулаков А.С.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 2 С. 13.
4. *Gelatos J., Chen L., Chung H., Thakur R.* // Solid State Technol. 2003. V. 2. P. 44.
5. *Gaskins J.T., Hopkins P.E., Merrill D.R.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6. I. 10. P. 189.
6. *Gougousi T.* // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2016. V. 62. I. 4. P. 1.

7. *Ежовский Ю.К.* // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 2. С. 117.
8. *Ежовский Ю.К.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 43.
9. *Громов В.К.* Введение в эллипсометрию. Л.: Изд. ЛГУ, 1986. 192 с.
10. *Нефедов В.И., Черепин В.Т.* Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
11. *Нефедов В.И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
12. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive. Edom Prairie, Minnesota 55344, 1978. 456 p.
13. *Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С.* Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 68 с.

Nanolayers of Tantalum and Aluminum Oxides and Dielectric Compositions Based on Them

Yu. K. Ezhovskii*

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia

**e-mail: ezhovski1@mail.ru*

The generalized results of studying the formation processes of nanolayers of tantalum and aluminum oxides, as well as their multilayer compositions obtained by molecular layering on a silicon surface (100), are presented. It was established that the formation of oxide layers by alternating chemisorption of metal halide and water vapor can be carried out by three mechanisms: the reaction between the components in the polymolecular adsorbed layer with the formation of hydrated oxides; sequential buildup of monomolecular layers (layered growth mechanism); the formation and subsequent development of two-dimensional islet structures. The conditions for the implementation of these growth mechanisms and multilayer compositions with alternating zones of these oxides are determined. An exchange activator triethylamine was used to stabilize the process of formation of the oxide layer and extend the temperature range of layer growth. The dielectric characteristics of the synthesized nanostructures were evaluated, as well as the influence of heat treatment on these characteristics.

Keywords: nanolayers of tantalum oxide and alumina, multilayer oxide compositions, dielectric characteristics.

УДК 538.935

ОБ УСТОЙЧИВЫХ ТРАЕКТОРИЯХ В СИСТЕМАХ С НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ НОСИТЕЛЕЙ И ВАЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ С ПОДВИЖНЫМ ЗАТВОРОМ

© 2021 г. А. А. Жуков*

*Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

**e-mail: azhukov@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принята к публикации 20.09.2020 г.

Рассмотрен вопрос о наличии устойчивых траекторий движения носителей заряда в системах с низкой концентрацией. Предложена феноменологическая модель, подразумевающая введение новой характеристики, а именно времени рассеяния между устойчивыми траекториями, которое существенно больше времени рассеяния внутри траектории. Данная модель позволила описать последние экспериментальные данные, полученные с применением сканирующего затвора на нановискере InAs. Обсуждается важность применения спектроскопии в экспериментах с подвижным затвором с целью получения пространственного распределения носителей зарядов и токов в одномерных и двумерных структурах.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, нановискеры, мезоскопика.

DOI: 10.31857/S1028096021030183

ВВЕДЕНИЕ

Обычно, когда рассуждают о транспорте в баллистическом или диффузном режиме, говорят о рассеянии на кулоновских центрах, которые с учетом экранировки рассматривают как точечные и без какой-либо взаимной корреляции. То есть электрон в отсутствие магнитного поля летит “прямо” от одной примеси до другой. Если расстояние между примесями сравнимо с размером системы, то режим баллистический. Если расстояние между рассеивателями много меньше размера системы, то транспорт диффузный. Теоретическое описание такой картины, чрезвычайно успешное, ведется, как правило, в так называемой крестовой технике [1], или, если нужно ввести дополнительное кулоновское взаимодействие между носителями, — в рамках нелинейной σ -модели [2, 3]. Характерные времена, которые нужны для описания системы, — t_e , t_ϕ , t_E [4], т.е. времена упругого рассеяния, сбоя фазы, релаксации энергии соответственно, которые характеризуют весь проводник. В данном случае не рассматривают спин-орбитальное взаимодействие и остальные влияния, чтобы не усложнять картину.

Эта достаточно простая картина существенным образом изменилась после серии экспериментов М.А. Torinka с соавторами [5–7], в кото-

рых показано, что электроны в баллистическом режиме движутся по выделенным траекториям, создавая шнуры тока, а не рассеиваются равномерно по всей площади 2D-образца. Более того, эти пути электронов достаточно устойчивы, и при попытке изменить направление импульса вприснутого электрона его дальнейшая траектория изменяется незначительно [7]. Изначально считали, что на геометрию растекания электронов влияет ширина точечного контакта, т.е. при проводимости $2e^2/h$, $4e^2/h$ и $6e^2/h$, где e — элементарный заряд, а h — постоянная Планка. Будет одинарный, двойной или тройной поток электронов [5]. Однако позже было выяснено, что ключевую роль в конфигурации растекания играет профиль дна зоны проводимости, т.е. распределение допирующих примесей в дельта-слое [7].

В настоящей работе предложена феноменологическая модель, учитывающая особенность неоднородного растекания электронов, которая позволяет качественно описать экспериментальные результаты, полученные на нановискерах InAs высокого качества, а также подробно разобраны особенности методики спектроскопических измерений при наличии подвижного затвора, т.е. проводящего острия атомно-силового микроскопа.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УСТОЙЧИВЫХ ТРАЕКТОРИЙ

До подробного описания предлагаемой феноменологической модели необходимо рассмотреть в деталях экспериментальные данные, полученные с применением сканирующего затвора [5–7]. Следует отметить несколько важных моментов в общей картине распределения носителей по поверхности. Первый момент – высокое разрешение картинки возникает из-за малости размеров сужения (точечного контакта) и достаточно легкого ухода с избранной траектории. Однако следует отметить, что возможность рассеяния назад с сохранением траектории существует, и изначальный импульс электрона может быть направлен не точно в сужение. Вторая важная особенность – пересечения траекторий практически отсутствуют: при полной длине траекторий в десятки микрометров число их пересечений мало, т.е. длина свободного пробега электрона оказывается существенно меньше характерной длины перескока между траекториями.

Именно исходя из этой особенности экспериментальных данных предлагается ввести длину и время перескока между траекториями i и j , $t_{e,ij}$ и $l_{e,ij}$ соответственно, которые существенно больше средней по всей системе длины свободного пробега. Очевидно, что не все траектории одинаковы, и время упругого рассеяния $t_{e,i}$, а также длина упругого рассеяния $l_{e,i}$ в них тоже могут несколько различаться. При размере образца $L \gg l_{e,i}$ в эксперименте по измерению сопротивления определяют некоторую средневзвешенную обратную длину упругого рассеяния $\langle l_e^{-1} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N l_{e,i}^{-1}$ по всем каналам.

Эта картина основана на экспериментальных данных, полученных на баллистических образцах, которые при увеличении размеров на два порядка становятся диффузными. Кроме того, эксперименты на образцах с различной подвижностью качественно не изменили картину растекания электронов, хотя линии растекания уже не столь хорошо определены [7]. То есть подход с введением $t_{e,j}$ и $l_{e,j}$ применим и к диффузным проводникам. Возможное ограничение – характерное расстояние между траекториями должно быть более λ_F (длина волны Ферми), что, как правило, прекрасно выполняется в 2D- и 3D-объектах, но имеет некоторое ограничение в квазиодномерном случае.

Рассмотрим конкретное применение данной модели для описания экспериментов по визуализации нетермализованных электронов в нановискере InAs высокого качества [8]. Предположим, что есть только две устойчивые траектории в данном нановискере. Для простоты предположим,

что электроны не перескакивают с одной устойчивой траектории на другую (или время перескока много больше, чем время, которое электрон проводит в нановискере). Предположим, что характерное время рассеяния назад в первом канале на порядок больше, чем во втором. Далее разумно предположить, что вероятность термализации электронов в узком контакте (p_i) пропорциональна времени, которое проводит электрон под контактом ($t_{D,i}$), т.е. $p_i \propto t_{D,i} = W^2/D_i$, где W – ширина узкого контакта, а D_i – коэффициент диффузии для i -го канала. Если это так, то электроны с большей длиной свободного пробега будут термализоваться под контактом с меньшей вероятностью. Таким образом, произойдет фильтрация электронов, и под узким контактом в основном будут проскакивать только электроны в канале с большим коэффициентом диффузии D_i или большей длиной пробега $l_{e,i}$.

Характерное поле для подавления квантовых поправок зависит от площади соответствующего контура, на котором электрон набирает фазу порядка π ($S_i = l_{\phi,i}d$) [4], где d – диаметр нановискера. Длина сбоя фазы в случае диффузного проводника будет зависеть от времени рассеяния на примесях $l_{\phi,i} = (Dt_{\phi,i})^{1/2}$, т.е. большой коэффициент диффузии будет приводить к большей площади контура или меньшему характерному полю подавления квантовой поправки. Таким образом, действительно получается, что фильтрование (термализация) электронов с малой длиной пробега приводит к уменьшению характерного магнитного поля подавления квантовой поправки для оставшихся электронов с большей подвижностью, а предложенная модель в состоянии правильно качественно описать полученные экспериментальные данные.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ В ПРИСУТСТВИИ СКАНИРУЮЩЕГО ЗАТВОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ И ТОКОВ В СИСТЕМАХ С НИЗКОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ

В настоящее время имеется набор методик на основе зондовых микроскопов, помимо метода сканирующего затвора, позволяющих найти распределение плотности тока в образцах низкой размерности: сканирование при помощи одноэлектронного транзистора [9], сканирующая силовая микроскопия [10, 11], сканирование с аккумулярованием заряда [12], сканирование со сверхпроводящим квантовым интерферометром на острие [13], а также метод сканирующего изменения потенциала [14]. Обычно исследование проводимости образца методом сканирующего затвора происходит при постоянных напряжении-

ях как на заднем затворе, который контролирует среднее значение концентрации носителей в системе, так и на проводящем острие сканирующего зондового микроскопа. В случае 2D систем полученные экспериментальные результаты достаточно легко интерпретировать как визуализацию пространственного распределения токов в образце.

Влияние острия на электронную систему достаточно сильно зависит от напряжения на нем и от расстояния от острия до поверхности образца. Данное влияние подробно исследовали как в случае двумерного электронного газа, образованного на гетеропереходе GaAs/AlGaAs [15, 16], так и в случае электронной системы квазиодномерного нановискера InAs [17]. Однако, если есть необходимость использования резонирующего кантилевера [18] или кварцевого резонатора [19] как детектора емкостной связи между проводящим острием и электронной системой, то предпочтительнее использовать именно методику спектроскопии, когда положение острия фиксировано, а изменяются напряжения на затворах, изготовленных при помощи литографии [19], или, например, на проводящем острие. Именно с помощью методики спектроскопии удалось продемонстрировать снятие вырождения для полупроводящего квантового эффекта Холла на образцах графена в [19]. Простое сканирование, к сожалению, не позволило столь же ясно визуализировать каждую полосу сжимаемой и несжимаемой электронной жидкости [19].

Следует отметить, что такая техника становится еще более важной при исследовании особенностей электронного транспорта в одномерных системах, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), которые находятся в режиме кулоновской блокады. Простое сканирование проводящим острием атомно-силового микроскопа приводит к визуализации системы замкнутых колец пиков кулоновской блокады, которая позволяет определить число квантовых точек, на которые разбилась углеродная нанотрубка, а также их центр и относительный размер [18]. Кроме того, удается относительно точно определить местоположение потенциальных барьеров, которые определяют границы квантовых точек.

Более подробную информацию о строении электронной системы УНТ, а именно визуализацию структуры волновых функций электронов, удастся получить именно благодаря применению методики спектроскопии, когда измерение проводимости через структуру, в данном случае через УНТ, в зависимости от заднего затвора производится при фиксированном положении заряженного острия атомно-силового микроскопа (АСМ). Впервые данная методика была применена в [20], а теоретически она разобрана в [21, 22].

Следует, однако, отметить, что с помощью методики спектроскопии удастся извлечь более подробную информацию о структуре электронной системы в нановискерах и в том случае, когда данная электронная система открыта (пики кулоновской блокады отсутствуют, а потенциальные барьеры на границах раздела металл–полупроводник сильно подавлены). В качестве удачного примера использования данной методики можно привести исследование особенностей электронного транспорта в нановискерах InN [23]. В [23] было показано, что образец состоит из двух параллельно лежащих вискеро InN высокого качества без внутренних туннельных барьеров и неоднородностей на масштабе 200–300 нм. В данном образце с помощью сканирующего затвора было выявлено наличие двух слабовыраженных потенциальных барьеров, несущественно влияющих на проводимость, т.е. наблюдается отсутствие кулоновской блокады, а изменение сопротивления составляет менее 1% при положении проводящего заземленного острия над барьером при напряжении на заднем затворе $V_{BG} = -11$ В.

После перемещения заземленного проводящего острия АСМ в центр структуры на равное расстояние между контактами была проведена серия экспериментов по измерению сопротивления структуры в зависимости от напряжения на заднем затворе. Каждое следующее измерение было проведено при последовательном отодвигании острия от поверхности образца. Когда расстояние от острия до поверхности нанопроволоки составляет 100 нм и более, влияние острия на проводимость системы описывается качественно в рамках стандартного подхода [24], в котором проводящее острие частично экранирует потенциал заднего затвора. Влияние острия становится существенным лишь при напряжениях на заднем затворе $|V_{BG}| > 10$ В.

Если острие расположено близко к поверхности нановискера, $h \sim 20$ нм, то ситуация отличается существенным образом. В данном случае острие оказывает влияние при значительно меньших напряжениях на заднем затворе $|V_{BG}| < 6$ В [23]. Это влияние проявляется в определенной области напряжений на заднем затворе. Такое поведение можно объяснить следующим образом [23]. Напомним, что особенностью строения электронной системы в нановискере InN является то, что электроны образуют двумерную систему, лежащую под поверхностью нановискера на глубине ~ 5 нм [25]. Точно так же, как и в случае двумерной электронной системы, на поверхности образуются линии тока [5–7], местоположение которых можно регулировать, прикладывая напряжение на задний затвор аналогично эксперименту [26]. Очевидно, что когда шнур тока проходит под острием, то оно дополнительно рассеивает элек-

троны, что приводит к увеличению сопротивления образца. Влияние острия существенно уменьшается, когда шнур тока смещается из-под острия в другое место. Таким образом, оказывается возможным продемонстрировать сильную неоднородность в распределении тока на поверхности нановискера с помощью методики спектроскопии. Следует отметить, что аналогичные эксперименты на нановискерах InAs не приводят к подобным наблюдениям, поскольку распределение тока в них более однородно по радиусу нановискера, т.е. двумерный электронный газ на поверхности не образуется [27].

Существование устойчивых шнуров тока в InN косвенно подтверждается измерениями зависимости сопротивления от концентрации носителей в слабых магнитных полях [23]. Была проведена серия экспериментов в области напряжений на заднем затворе V_{BG} от -11 до 10 В с шагом по магнитному полю 5 мТл. Экспериментальные данные демонстрируют, что зависимости сопротивления от концентрации носителей при одних концентрациях носителей практически перекрываются, в то время как при других существуют достаточно сильные расхождения. Участки перекрытия меняются при увеличении магнитного поля. Данный результат можно проинтерпретировать как последовательное смещение положения шнура тока по поверхности нановискера. Дополнительное увеличение магнитного поля на один шаг 5 мТл (увеличение силы Лоренца) оказывается недостаточным для перемещения шнура при определенных напряжениях на заднем затворе (концентрации носителей) [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель, в которой введены времена рассеяния между каналами и которая позволяет описать последние экспериментальные данные о визуализации нетермализованных электронов. Кроме того, подробно разбирается методика спектроскопических измерений в присутствии заряженного зонда АСМ. Демонстрируется пример ее использования для получения дополнительных данных о распределении зарядов и токов в одномерных и двумерных структурах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrikosov A.A., Gorkov L.P., Dzyaloshinski I.E.* Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics. Englewood Clifss (NJ): Prentice-Hall, 1963. 352 p.
2. *Efetov K.B., Larkin A.I., Khmeniskii D.E.* // 1980. Sov. Phys. JETP. V. 52. P. 568.
3. *Efetov K.B.* Supersymmetry in Disorder and Chaos. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
4. *Gantmakher V.F.* Electrons and Disorder in Solids. Oxford: OUP Oxford, 2005.
5. *Topinka M.A., LeRoy B.J., Shaw S.E. et al.* // Science. 2000. V. 289. P. 2323.
6. *Topinka M.A., LeRoy B.J., Westervelt R.M. et al.* // Nature. 2000. V. 410. P. 183.
7. *Jura M.P., Topinka M.A., Urban L. et al.* // Nature Phys. 2007. V. 3. P. 841.
8. *Zhukov A.A., Volk Ch., Winden A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matt. 2019. V. 31. P. 415302.
9. *Yacoby A., Hess H.F., Fulton T.A. et al.* // Solid State Commun. 1999. V. 111. P. 1.
10. *Weitz P., Ahlswede E., Weis J. et al.* // Physica E. 200. V. 6. P. 247.
11. *Weis J., von Klitzing K.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2011. V. 369. P. 3954.
12. *Finkelstein G., Glicofridis P.I., Tessmer S.H. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. R16323.
13. *Uri A., Kim Y., Bagani K. et al.* // Nature Phys. 2019. V. 16. P. 164.
14. *McCormick K.L., Woodside M.T., Huang M. et al.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 4654.
15. *Pioda A., Brunner D., Kicin S. et al.* // Physica E. 2006. V. 32. P. 167.
16. *Steinacher R., Pörtl C., Krähenmann T. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 075426.
17. *Zhukov A.A., Volk Ch., Winden A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matt. 2014. V. 26. P. 165304.
18. *Woodside M.T., McEuen P.L.* // Science. 2002. V. 296. P. 1098.
19. *Kim S., Schwenk J., Walkup D. et al.* Edge Channels of Broken-Symmetry Quantum Hall States in Graphene Probed by Atomic Force Microscopy. arxiv:cond-mat 2006.10730.
20. *Zhukov A.A., Finkelstein G.* // JETP Lett. 2009. V. 89. P. 212.
21. *Boyd E.E., Westervelt R.M.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 84. P. 205308.
22. *Shapir I., Hamo A., Pecker S. et al.* // Science. 2019. V. 364. P. 870.
23. *Жуков А.А., Bloemers Ch., Volk Ch. et al.* Измерение магнитотранспорта InAs и InN нанопроволок в присутствии заряженного зонда АСМ. // Матер. XXIV междунар. симп. “Нанофизика и наноэлектроника”. Нижний Новгород, 2020. Т. 1. С. 356.
24. *Datta S.* Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
25. *Lu H., Schaff W.J., Eastman L.F., Stutz C.E.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1736.
26. *Steinacher R., Kozikov A.A., Rossler C. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 085303.
27. *Sladek K., Winden A., Wirths St. et al.* // Phys. Stat. Sol. C. 2012. V. 9. P. 230.

On Stable Paths in Systems with Low Carrier Density and the Importance of Using Spectroscopy in Experiments with a Mobile Gate

A. A. Zhukov*

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

**e-mail: azhukov@issp.ac.ru*

The question of the presence of stable trajectories of motion in systems with low charge carrier densities is considered. A phenomenological model is suggested, which implies the introduction of a new characteristic, namely, the scattering time between stable paths, which is essentially longer than the scattering time within the path. This model made it possible to describe the latest experimental data obtained with an InAs nanowhisker using a scanning gate. The importance of using spectroscopy in experiments with a scanning gate to obtain the spatial distribution of charge carriers and currents in one-dimensional and two-dimensional structures is discussed.

Keywords: scanning probe microscopy, nanowhiskers, mesoscopy.

УДК 66.081.6

ТЕРМИЧЕСКИЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ОФАМ-К И ОПМН-П

© 2021 г. С. И. Лазарев^a, О. А. Ковалева^{a, b}, Д. Н. Коновалов^{a, *}, Н. Н. Игнатов^a

^aТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

^bТамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 30.08.2020 г.

Представлены экспериментальные исследования и анализ влияния трансмембранного давления на композиционный пористый пленочный материал мембран ОФАМ-К, ОПМН-П и их компоненты методами дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Исследования наночастиц композиционных материалов методом дифференциально-сканирующей калориметрии позволили изучить тепловые эффекты, вызывающие изменение структуры и фазовые превращения при повышении температуры в образце мембраны. Рентгеноструктурный анализ кристаллических и аморфных областей композиционных пленок с применением методики построения функции радиального распределения позволил установить изменение кристаллических ячеек в образце полимера мембраны вследствие повышения межатома расстояния. Кристалличность в образце мембраны, подвергнутому воздействию трансмембранного давления, повышается от 44 до 55% вследствие возникновения в пленке дополнительной кристаллической фазы. Исследования подложки мембран методом оптической микроскопии показывают морфологическую особенность, напоминающую собой уплотнение волокон, а также наличие микроскопических пустот, что в итоге можно объяснить наличием более сбитых друг к другу волокон в некоторых областях мембраны.

Ключевые слова: наночастицы, кристаллографические параметры, уплотнение, межмолекулярные образования, микроскопические пустоты, волокна.

DOI: 10.31857/S1028096021030080

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы о влиянии трансмембранного давления на структурные и теплофизические характеристики наночастиц мембран до настоящего времени остаются дискуссионными [1–12]. Авторы работы [1] методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) провели исследования термостабильности композитных мембран с различным содержанием кератина и AgNP. В результате было обнаружено, что существующий кератин в качестве легирующей примеси с полиамидом-6 (РА6) не только улучшает эффективность фильтрации воздуха, но также улучшает пропускание водяного пара через мембрану. В работе [2] выполнены исследования фотоиницируемой прививочной полимеризации N-винилимидазола (ВИ), а также сополимеризации функциональных мономеров ВИ и акриловой кислоты (АК) на трековые мембраны на основе полиэти-

лентерефталата (ПЭТФ ТМ) с диаметром пор 450 ± 12 нм. В работе [2] отмечается, что применение методов ИК-, РФЭ-спектроскопии, термогравиметрии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет получить удовлетворительные экспериментальные данные по исследованию структуры исследуемых образцов. Авторами сделан вывод, что модифицированные образцы ПЭТФ ТМ имеют функциональные группы высокой концентрации, что делает их перспективными материалами для получения наносенсоров и нанокатализаторов.

В работе [3] при исследовании пленок методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что при повышении температуры отжига увеличивается толщина ламелей, большой период и степень ориентации складчатых ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. В работе [4] методами рентгенографии, просвечивающей и растровой электронной

микроскопии исследовано образование нанокристаллов при деформации в аморфных сплавах на основе алюминия, железа, кобальта. Показано, что наличие полос сдвига в деформированных аморфных сплавах не является достаточным условием формирования нанокристаллов. Образованию нанокристаллов способствует наличие большого количества пересекающихся полос сдвига, а также повышение температуры материала в области полосы сдвига при интенсивной пластической деформации.

В работе [5] изучали воздействие гамма-излучения на оптические и структурные параметры образцов пленок, выполненных из полиамида-6.6, которые, в свою очередь, подвергались облучению различными дозами. Данные по спектроскопическим и рентгеновским исследованиям отметили смещение в сторону поглощения в видимой области для облученных образцов пленок. Исследования морфологических и структурных свойств ацетатцеллюлозных пленок и полупроницаемых материалов с использованием методов электронной микроскопии, рентгенодифракции и термического анализа были приведены в работе [6]. Было показано, что полупроницаемые мембраны обладают более равномерным распределением пор по размерам, имеют высокую степень кристалличности и лучшую стойкость к температуре по сравнению с монолитными пленками из целлюлозного материала. В [7] приведены данные по исследованию пористого материала, изготовленного из смеси двух компонентов: ацетата целлюлозы и активированного угля. В этой работе авторы изучали пористость и морфологические свойства пленок методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Данные работы свидетельствуют о хороших характеристиках по противообрастающей способности, гидрофильности, температурной стойкости и водопроницаемости пленок, полученных способом фазовой инверсии при сочетании компонентов в следующем соотношении: 2.5% активированного угля и 97.5% ацетата целлюлозы. В [8] представлен анализ морфологических и структурных свойств, формованных ацетатцеллюлозных пленок и мембран с применением растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и термического анализа. В образцах пленок и мембран исследовано распределение пор и гидрофильность поверхности электроформованных мембран и отлитых пленок из ацетата целлюлозы. Результаты исследований показали, что мембраны имеют более равномерное распределение пор по размерам при большем среднем их размере и обладают повышенной степенью кристалличности и лучшей термической стабильностью при сравнении с литыми пленками из ацетата целлюлозы.

В работе [9] авторы исследовали нанесение наночастиц серебра на поверхность полиэтиленсульфонных мембран (ПЭУ), которые были изготовлены с помощью фазовой инверсии. Морфо-

логия и эксплуатационные характеристики были сопоставлены с синтезированными антимикробными мембранами PES путем добавления наночастиц серебра в литейный раствор в процессе фазовой инверсии. Морфологию и свойства поверхности полученных мембран исследовали методами электронной и атомно-силовой микроскопии.

В материалах работы [10] проанализированы достоверные ориентации пиридинозных звеньев от боковых конформиров при C2 и C3 атомов целлюлозы в системе конформационных превращений макромолекул ацетата целлюлозы в аморфном состоянии. В статье [11] охарактеризованы наночистотные мембраны для органических сред, которые разделены на две группы: асимметричные мембраны на основе низкопористых селективных слоев (например, полиамиды, полиимиды, полисульфоны), композитные мембраны на основе эластомеров с непористым селективным слоем (прежде всего, сшитые силиконовые каучуки). Авторами сделан вывод, что для решения задач по наночистоте органических сред необходимо вовлечение в эту область новых термически и химически стойких полимерных материалов, где перспективным новым направлением является создание композитных мембран на основе наночистотных полимерных стекол.

Подводя итог в анализе работ, особо отметим работу [12], где авторами выполнен большой обзор и рассмотрены последние научные достижения в области исследования структурных и транспортных характеристик, а также моделирования процессов в перфторированных сульфокислотных мембранах (PFSA). В обзоре рассмотрены проблемы, вытекающие из корреляции различных физических (например, механических) и транспортных факторов, свойств с морфологией и структурой мембраны. Здесь же анализируются направления, которые представляют интерес в последнее время, такие как корреляции структуры/транспорта и моделирование.

Анализ литературных данных [1–12] показал, что при действии трансмембранного давления, температуры и других параметров мембранного разделения растворов различных отраслей промышленности происходят изменения структурных и кинетических характеристик, как в поверхностном, так и поровом пространстве мембраны.

Целью работы явилось проведение термических, рентгеноструктурных и микроскопических исследований по влиянию трансмембранного давления на кристаллографические и поверхностные параметры наночистотных мембран вида ОФМ-К и ОПМН-П.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Методом ДСК в наночистотных композиционных материалах (полупроницаемых мембран ОФМ-К и ОПМН-П) исследовать тепло-

Таблица 1. Рабочие характеристики мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

Тип мембраны	Рабочие характеристики мембран				
	Рабочее давление, МПа	Минимальная производительность по воде при $T = 298$ К, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Коэффициент задержания по 0.15% NaCl, не менее	Рабочий диапазон pH	Максимальная температура, К
ОФАМ-К	3.0	2.22×10^{-5}	0.95	2–12	323
ОПМН-П	1.6	2.77×10^{-5}	0.55		

вые эффекты, которые позволят изучить фазовые и структурные превращения при воздействии трансмембранного давления.

2. Провести анализ структуры пористых областей компонентов композиционных пленок ОФАМ-К и ОПМН-П с применением метода рентгеноструктурного анализа, который позволит исследовать перестройку кристаллических ячеек в образце полимера мембраны.

3. Исследовать методом оптической микроскопии поверхности исходных и рабочих образцов активного слоя и подложек пленок ОФАМ-К и ОПМН-П, что позволит определить структурные изменения полимера при воздействии трансмембранного давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали полимерные промышленные наночистотные мембраны ОФАМ-К и ОПМН-П, рабочие характеристики которых представлены в табл. 1 [13].

Для оценки тепловых эффектов в наночистотных мембранах типа ОФАМ-К и ОПМН-П применяли дифференциальный сканирующий калориметр, разработанный на основе прибора DSC-2 фирмы Perkin-Elmer (США) [14]. Накопление данных с прибора DSC-2 происходит через специальное устройство согласования и многофункциональную плату NI USB-6009 с необходимой передачей полученных данных на портал ЭВМ. Обработку и коррекцию данных эксперимента производили посредством установленной программы, разработанной в графической среде LabVIEW 8.6 [14]. Получение экспериментальных данных с образцов наночистотных мембран ОФАМ-К и ОПМН-П производилось программным модулем в режиме (Test), а регистрация данных эксперимента осуществляется в автоматическом режиме при отображении их на мониторе ПК. В данном программном модуле существуют этапы редактирования и копирования экспериментальных данных с построением графических кривых в режиме Recalculate. Это необходимо для перевода результатов эксперимента в приложение Microsoft Excel и их корректного представления [14].

Для анализа и прогнозирования изменения структурных областей в наночистотных мембранах вида ОФАМ-К и ОПМН-П использовалась функция радиального распределения в современной компьютерной версии [15]. Методика предполагает следующие этапы исследований [16]:

а) выполнение рентгеновских исследований и получение дифрактограмм пленок по исходным и рабочим образцам мембран;

б) применение функции радиального распределения для исходных и рабочих образцов наночистотных мембран с расчетной формулой (1):

$$4\pi R\rho(R) = 4\pi R\rho_0(R) + \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} si(s) \sin(sr) ds, \quad (1)$$

где ρ_0 – средняя атомная плотность, $i(s)$ – интенсивность когерентного рассеяния на один атом.

Исходные и рабочие образцы наночистотных пленок ОФАМ-К, ОПМН-П до и после воздействия трансмембранного давления в плоскокамерном аппарате обрабатывались на оптическом микроскопе Axio Observer Z1 (Carl Zeiss, Германия). Процедура отображения изображения и установки масштаба производилась посредством программы анализа изображений Axiovision.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На представленных на рис. 1 кривых ДСК наночистотной мембраны ОФАМ-К присутствуют два эндотермических максимума (1) и (2), соответственно, $T_{\max} = 225.9^\circ\text{C}$, $\Delta H = 1.059$ кДж/кг (16%) и $T_{\max} = 257.9^\circ\text{C}$, $\Delta H = 5.68$ кДж/кг (84%) для исходного образца и один эндотермический максимум (1) при $T_{\max} = 259.9^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 7.87$ кДж/кг (табл. 2) для рабочего образца, что связано со структурированием молекул фенолона в аморфной и кристаллической фазах [17].

В то же время на кривых ДСК (рис. 2) наночистотных мембран ОПМН-П для исходного образца (кривая 1) и рабочего образца (кривая 2) проявляются одиночные эндотермические пики. Так для исходного (кривая 1) образца максимальная температура плавления (1) $T = 260.6^\circ\text{C}$ с соответствующей энтальпией плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 7.17$ кДж/кг, а для рабочего образца (кривая 2) пик кристалличности по своему характеру несим-

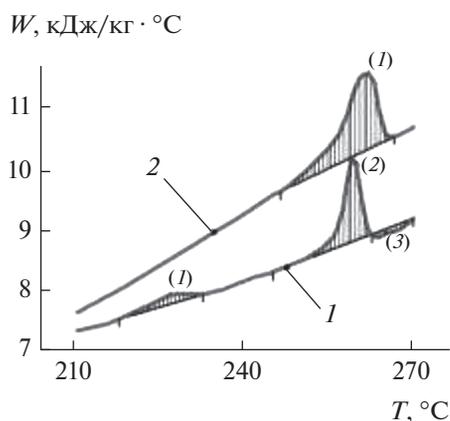


Рис. 1. Кривые ДСК для пористой мембраны ОФАМ-К: 1 – исходная, 2 – рабочая.

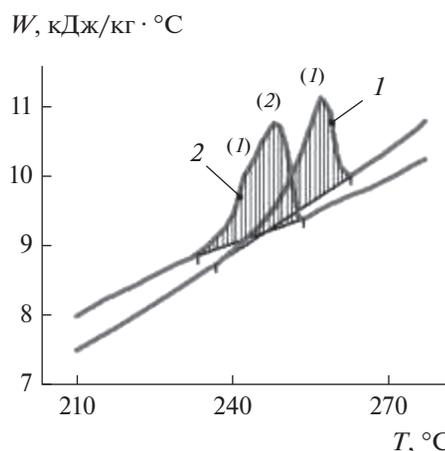


Рис. 2. Кривые ДСК для пористой мембраны ОПМН-П: 1 – исходная, 2 – рабочая.

метричный с температурами плавления (1) при $T_1 = 252.8^\circ\text{C}$ и (2) $T_2 = 255.6^\circ\text{C}$ с энтальпией плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 9.54$ кДж/кг (табл. 2). При тангенциальной подаче разделяемого раствора трансмембранное давление, действующее как приложенная нагрузка, вызывает конформационные перестройки макромолекул в кристаллографических плоскостях. Наблюдаемые изменения кристаллографических параметров кристаллической ячейки, очевидно, связаны с исчезновением эндотермического пика при температуре $T = 225.9^\circ\text{C}$. Расчет рентгеновской степени кристалличности указывает на ее уменьшение (с 49 до 36%), размеры ОКР по сравнению с исходным образцом мембраны также уменьшаются (табл. 2).

Проведенный анализ рентгеноструктурных исследований образцов наночистотной мембраны ОПМН-П показал, что кристаллическая фаза полимерной основы мембраны испытывает полиморфные превращения [18]. Происходящие изменения кристаллических параметров решетки в кристаллитах вызваны ориентацией и некоторыми особенностями строения макромолекул полиамида в процессе кристаллизации.

Известно, что структура полиамида 6.6 включает зигзагообразные плоские ленты (цепи), которые соединяются между собой водородными

связями с атомом кислорода карбонильной группы в одной цепи и атомом водорода амидной группы противоположной цепи [19]. В работе [18] при исследовании методом рентгеноструктурного анализа исходной наночистотной мембраны отмечается, что аморфная фаза пленки является межмолекулярным образованием. Однако в рабочем образце наночистотной мембраны присутствуют два вида аморфных гало-рефлекса (в области $2\theta = 25.3^\circ$ с периодом $d = 3.9 \text{ \AA}$ и $2\theta = 36.81^\circ$ с $d = 2.78 \text{ \AA}$). Первый обозначает уплотнение межмолекулярного образования, а второй относится к внутримолекулярным образованиям. Внутримолекулярное образование является структурированием проходных молекул между кристаллитами вдоль основной оси молекулы, что означает образование аморфной кристаллоподобной прослойки [18].

В работах [17, 18] отмечается, что действие трансмембранного давления на пористый полимер вызывает упорядочение структуры вдоль оси зигзагообразной молекулы полиамида, что позволяет увеличить размеры кристаллитов с 32.99 до 47.4 \AA , а, следовательно, и кристалличность. Так, кристалличность для рабочего образца наночистотной мембраны ОПМН-П имеет значение 55% (по сравнению с исходным образцом

Таблица 2. Термодинамические параметры для мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

Мембраны	Исходная			Рабочая		
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/кг}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/кг}$
ОФАМ-К						
Эндотермический пик (1)	17	225.9	1.059	–	–	–
Эндотермический пик (2)	17	257.9	5.68	15.2(MN)	259.9	7.87
Экзотермический пик (3)	11.0	265.9	0.711	–	–	–
ОПМН-П						
Эндотермический пик (1)	17.4	260.6	7.17	14.7	252.8 255.6	9.54

Таблица 3. Структурные параметры для мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

ОФАМ-К										
Исходный образец						Рабочий образец				
ЭКС при 2θ	17.66	20	22.8		25.61	17.8	22.89		25.58	
Угол ППА 2θ	17.62	20.46	22.56	22.96	25.55	17.52	22.38	25.3	25.81	36.81
$d, \text{Å}$	5.59	4.94	4.33	4.3	3.86	5.55	4.31	3.9	3.86	2.78
	1.75	1.12	1.13	6.89	1.38	3.95	2.97	8.95	1.84	11.9
$L_{(\text{ОКР})}, \text{Å}$	51.9	82.2	79.5	13.07	65.6	25.9	30.14	10.11	47.7	7.77
$I/I_{25.95}$	0.54		0.6	2.5	1	1.9	1.3	4.4	1	3
Крист.	—	—	49%	—	—	—	—	36%	—	—

ОПМН-П										
Исходный образец						Рабочий образец				
ЭКС при 2θ	—	17.9	22.6	—	25.95	—	14.72	—	22.2	25.63
Угол ППА 2θ	17.22	17.72	22.62	13.33	26.04	11.24	14.79	21.88	21.95	25.3
$d, \text{Å}$	5.72	5.51	4.38	4.24	3.82	8.71	6.7	4.49	4.41	4.0
	6.08	0.86	2.82	12.6	1.67	3.59	3	7.59	1.93	1.47
$L_{(\text{ОКР})}, \text{Å}$	14.68	103.84	32.99	7.13	54.31	24.97	29.86	12.04	47.4	60.7
$I/I_{25.95}$	1.4	0.1	1.26	2.8	1	1.5	4.5	6.8	3	1
Крист.	—	—	44%	—	—	—	—	55%	—	—

ЭКС – экспериментальные данные, ППА – полнопрофильный анализ.

мембраны – 44%) при повышении степени кристалличности основы пленки на 20%, что объясняется действием трансмембранного давления (табл. 3). При этом структурные изменения вызваны структурированием молекул аморфной фазы, прилегающих к кристаллитам при образовании водородных связей между свободными амидами и карбонильными группами.

Полученные данные по функции радиального распределения (ФРР) – $W(r)$, приведенные на рис. 3, указывают на относительную вероятность расположения соседних атомов на расстоянии r от фиксированного атома, что свидетельствует о структурных изменениях в подложке нанотиль-

трационной мембраны ОФАМ-К. Данные на графиках (рис. 3) для радиусов ($r_2 = 4.38 \text{ Å}$ для исходного образца, $r_2 = 4.44 \text{ Å}$ – рабочего образца, $r_3 = 7.8 \text{ Å}$ – исходного образца, $r_3 = 7.84 \text{ Å}$ – рабочего образца) второй и третьей координационных сфер исходного образца практически идентичны данным радиусов рабочего образца мембраны ОФАМ-К. Это, по всей видимости, подтверждает неизменность кристаллографических параметров решетки. Имеющиеся отличия по положительным пикам в относительных площадях, вероятно, можно объяснить конформационными превращениями макромолекул в кристаллографических плоскостях, что свидетельствует об изменении

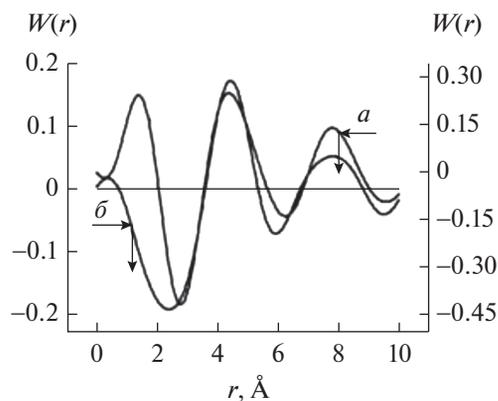


Рис. 3. Функция радиального распределения для нанотильтрационной пленки ОФАМ-К: *a* – исходная, *б* – рабочая.

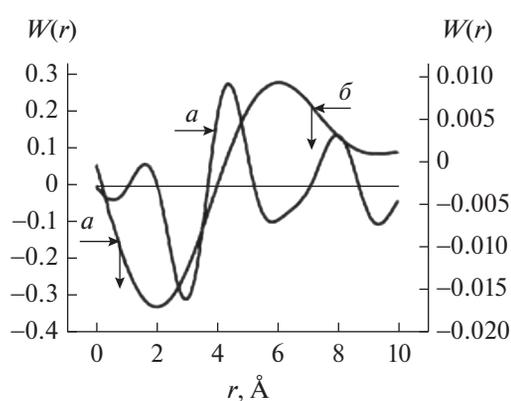


Рис. 4. Функция радиального распределения для нанотильтрационной пленки ОПМН-П: *a* – исходная, *б* – рабочая.

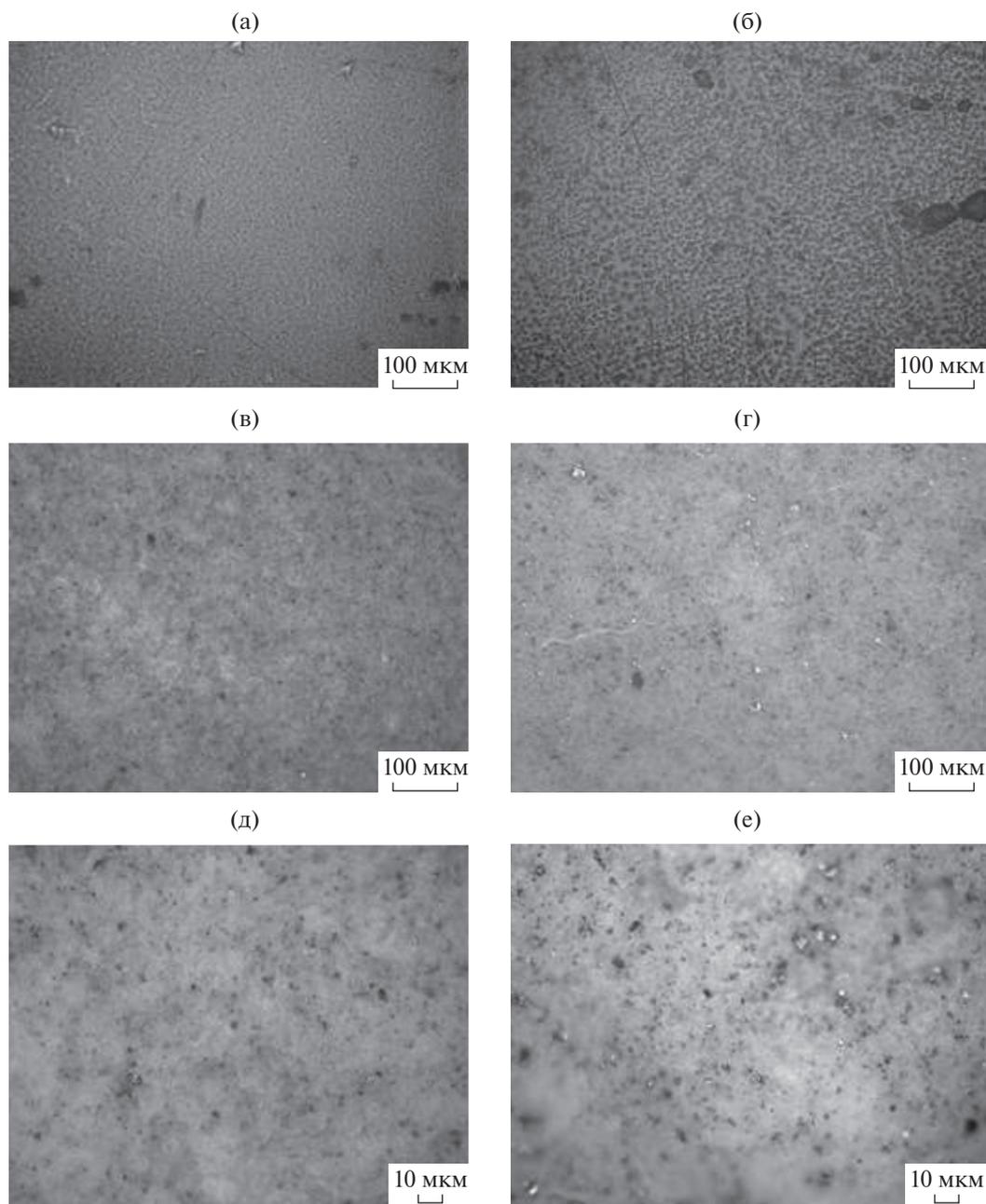


Рис. 5. Оптические изображения нанофильтрационных пленок ОФАМ-К и ОПМН-П: а, б – исходные образцы ($\times 200$); в, г – отработанные образцы ($\times 200$), д, е – отработанные образцы ($\times 500$).

интенсивности рефлексов в рабочем образце нанофильтрационной мембраны [16, 20, 21].

Результаты, полученные при сравнении кривых ФРР исходной и рабочей мембраны ОПМН-П, приведенные на рис. 4, являются подтверждением перестройки кристаллической ячейки. На кривых ФРР (рис. 4) наблюдаются в исходном образце мембраны ОПМН-П три положительных пика с радиусами $r_1 = 1.62 \text{ \AA}$, $r_2 = 4.38 \text{ \AA}$, $r_3 = 8 \text{ \AA}$, а в рабочем образце присутствует один максимум с радиусом $r = 6.04 \text{ \AA}$. В рабочем образце мембра-

ны рентгеновская степень кристалличности повышается с 44 до 55% вследствие образования дополнительной кристаллической фазы.

Анализ оптических изображений при различных увеличениях образцов мембран ОФАМ-К и ОПМН-П (исходных и рабочих), полученных до и после действия трансмембранного давления аппарата (геометрические параметры плоского канала фильтрационного элемента: $a = 0.06 \text{ м}$ – ширина канала, $b = 0.13$ – длина канала, $i =$

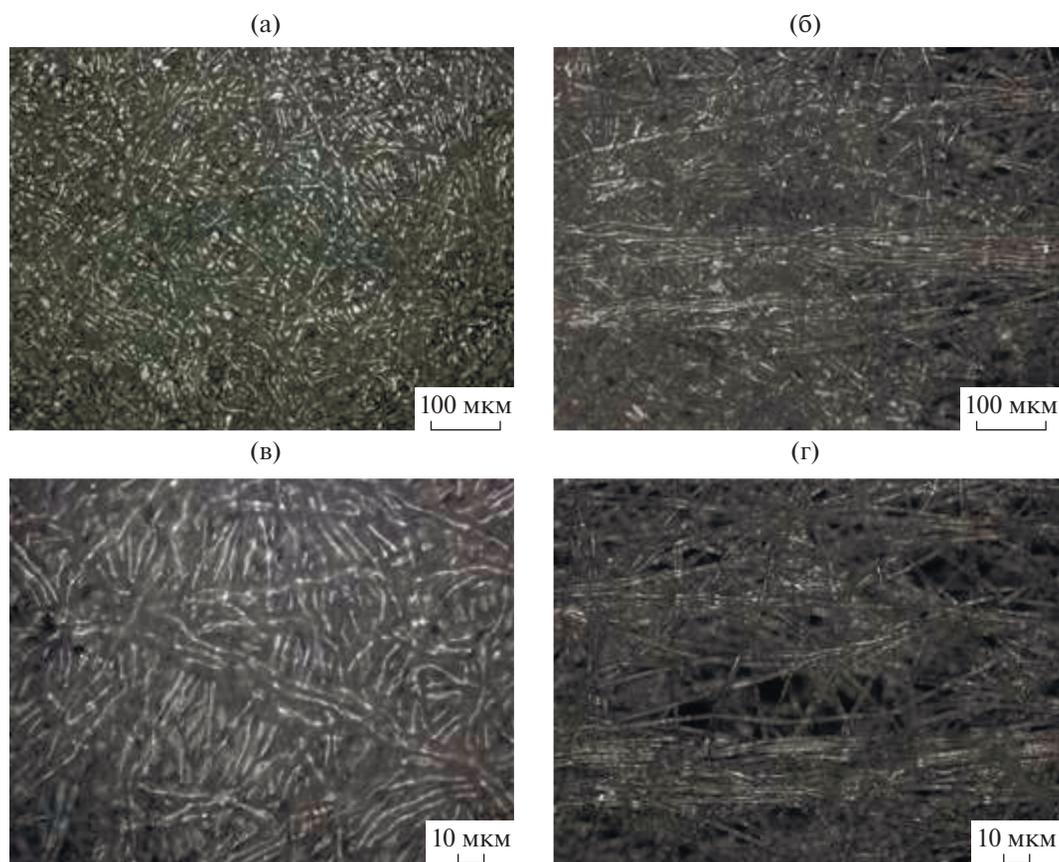


Рис. 6. Оптические изображения подложек наночистратционных пленок ОФАМ-К и ОПМН-П: а, б – исходные образцы ($\times 200$); в, г – отработанные образцы ($\times 500$).

$= 0.001$ м – высота канала от плоской стенки до плоской композиционной наночистратционной пленки) при циркуляции раствора, показывает, что на мембранах имеются поверхностные изменения.

Анализ оптических изображений подложки мембраны ОПМН-П, полученных при 200-кратном и 500-кратном увеличении (рис. 6б, 6г), показывает морфологические особенности в различных областях подложки: в одних наблюдается “уплотнение волокон”, а именно, видны более сбитые волокна друг к другу, а в других волокна наоборот отсутствуют (имеют место межволоконные пустоты). Подложка же мембраны ОФАМ-К (рис. 6а, 6в) выглядит как равномерно плетеная (или “валенная”).

Поэтому при работе мембраны ОПМН-П на подложке с микроскопическими пустотами в баромембранных и электробаромембранных установках при действии трансмембранного давления активный слой может изменять свою структуру, что, вероятно, может привести к снижению или увеличению доли кристаллических или аморфных областей в активном слое мембраны, в отличие от мембраны ОФАМ-К, когда подложка равномерно “валенная” или плетеная. То есть

при равных условиях в первом случае активный слой будет вести себя как постоянно изменяющийся цепной полимер, а во втором случае он будет вести себя намного стабильнее, что присуще цепным полимерам, работающим под постоянным трансмембранным давлением на равномерных подложках [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа выявлено уплотнение межмолекулярных образований в мембранах ОФАМ-К, ОПМН-П, образующееся в результате действия трансмембранного давления на композиционный пленочный материал, приводящее к изменению кристаллографических параметров кристаллической ячейки и его компонентов, что означает образование аморфной кристаллоподобной прослойки.

Исследования подложки мембран методом оптической микроскопии определили морфологическую особенность, напоминающую собой уплотнение волокон, а также наличие микроскопических пустот, что в итоге можно объяснить

наличием более сбитых друг к другу волокон в некоторых областях мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen B., Zhang D., Wei Y., Zhao Z., Ma X., Zhao X., Wang S., Yang W. // *Polymers*. 2019. V. 11(9). P. 1511. <https://doi.org/10.3390/polym11091511>
2. Корольков И.В., Машенцева А.А., Гювен О., Здоровец М.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 6. С. 414. <https://doi.org/10.1134/S2218117217060062>
3. Ельшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Вукосек В. // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46526.097>
4. Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 5. С. 91. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050116>
5. Gupta S.K., Singh P., Kumar R. // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2014. V. 169. № 8. P. 679. <https://doi.org/10.1080/10420150.2014.931401>
6. Wu S., Qin X., Li M. // *J. Industrial Textiles*. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
7. Velu S., Rambabu K., Muruganandam L. // *International J. ChemTech Research*. 2014. V. 6. № 1. P. 565.
8. Wu S., Qin X., Li M. // *J. Industrial Textiles*. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
9. Toroghi M., Raisia A., Aroujaliana A. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2014. V. 25. № 7. P. 711. <https://doi.org/10.1002/pat.3275>
10. Vocahut A., Delannoy J.Y., Vergelati C., Mazeau K. // *Cellulose*. 2014. V. 21. P. 3897. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0399-8>
11. Парашук В.В., Волков А.В. // Мембраны. Серия. Критические технологии. 2008. № 1(37). С. 25.
12. Kusoglu A., Weber A.Z. // *Chem Rev*. 2017. № 117(3). P. 987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
13. Bonn A.I., Dzjubenko V.G., Shishova I.I. // *ВМС. Серия Б*. 1993. Т. 35. № 7. С. 922.
14. Пугачев Д.В. Влияние структурных и реологических факторов на кинетику процессов твердофазной обработки термостойких полимерных материалов: Автореф. Дисс. ... канд. техн. наук. 05.17.08. Тамбов: ФГБОУ ВО ТГТУ, 2010. 16 с.
15. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалева О.А., Холодлин В.Н., Хорохорина И.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 5. С. 466. <https://doi.org/10.1134/S0044185618050285>
16. Поликарпов В.М. Переход “порядок–беспорядок” в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: Автореф. Дисс. ... д-ра. хим. наук. 02.00.06. М: ИНХС РАН, 2003. 32 с.
17. Федотов Ю.А., Смирнова Н.Н. // *Пластические массы*. 2008. № 14. С. 18.
18. Ковалева О.А. Научные и прикладные основы разработки и повышения эффективности электробаромембранных процессов разделения технологических растворов в химических, машиностроительных и биохимических производствах: Автореф. Дисс. ... д-ра. хим. наук. 05.17.03. Тамбов: ФГБОУ ВО ТГТУ, 2019. 32 с.
19. Radulović J. // *Sci. Techn. Rev*. 2005. V. 55. № 3–4. P. 21.
20. Dupuis M., Devanathan R., Glezakou V.-A., Venkatnathan A. // *Chemical and materials sciences division. Pacific North-West National Laboratory*. [Электронный ресурс]. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/bes_6_dupuis.pdf (дата обращения: 13.02.2016).
21. Shen M., Keten S., Lueptow R.M. // *J. Membrane Science*. 2016. V. 509. P. 36.

Thermal, X-Ray Structural and Microscopic Studies of the Effect of Transmembrane Pressure on Crystallographic and Surface Parameters of OFAM-K and OPMN-P Nanofiltration Membranes

S. I. Lazarev¹, O. A. Kovaleva^{1,2}, D. N. Konovalov^{1,*}, N. N. Ignatov¹

¹Tambov State Technical University Tambov, Tambov, 392000 Russia

²Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Experimental studies and analysis of the effect of transmembrane pressure on the composite porous film material of OFAM-K, OPMN-P membranes and their components by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction analysis and optical microscopy are presented. Investigations of nanofiltration composite materials by differential scanning calorimetry made it possible to study the thermal effects that cause changes in the structure and phase transformations with increasing temperature in the membrane sample. X-ray diffraction analysis of the crystalline and amorphous regions of the composite films using the technique of constructing the radial distribution function made it possible to establish the change in the crystal cells in the membrane polymer sample due to an increase in the interatomic distance. The crystallinity in a membrane sample exposed to transmembrane pressure increases from 44 to 55% due to the appearance of an additional crystalline phase in the film. Optical microscopy studies of the membrane substrate show a morphological feature that resembles fiber compaction, as well as the presence of microscopic voids, which can ultimately be explained by the presence of more knitted fibers in some areas of the membrane.

Keywords: nanofiltration film, crystallographic parameters, compaction, intermolecular formations, microscopic voids, fibers.

УДК 620.193

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И СФОРМИРОВАННЫХ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ МДО-ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. С. В. Савушкина^{a, b, *}, А. В. Эпельфельд^b, Л. Е. Агуреев^{a, **},
М. В. Герасимов^c, Н. Л. Богдашкина^c, В. Э. Игнатенко^c

^aИсследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва, 125438 Россия

^bМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии, Москва, 119071 Россия

*e-mail: sveta_049@mail.ru

**e-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

Поступила в редакцию 21.06.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Исследовано электрохимическое поведение в 3%-ном растворе NaCl полученных порошковой металлургией спеченных материалов из алюминия, его композиций с медью (1, 2 и 3%) и покрытий на их поверхности, сформированных методом микродугового оксидирования (МДО). Значения плотностей анодного и катодного токов на поляризационных зависимостях для образцов компактного алюминия примерно в 4 и 2 раза меньше по сравнению со спеченным порошковым алюминием, который, в свою очередь, менее коррозионно-активен, чем алюминиево-медные композиты. МДО-покрытия приводят к снижению анодных и катодных токов, что свидетельствует о их положительном влиянии на коррозионную стойкость указанных материалов. С помощью растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучена структура алюминиево-медных композитов с МДО-покрытиями после электрохимических исследований.

Ключевые слова: порошковая металлургия, алюминиево-медные композиты, микродуговое оксидирование, МДО-покрытия, морфология поверхности, структура, фазовый состав, коррозионно-защитная способность, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, электрохимические поляризационные исследования.

DOI: 10.31857/S1028096021030134

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности и новых технологий требует разработки новых конструкционных материалов и модифицирования их поверхности различными методами для придания особых свойств. Большие перспективы в этом открывают исследования в области создания композиционных материалов с алюминиевой матрицей. Порошковые алюминиевые материалы являются перспективным конструкционным материалом с точки зрения их малого веса и низких капитальных затрат на производство. Однако их использование ограничено применениями, в которых не требуются высокие прочность и коррозионная стойкость. Повышению эксплуатационных характеристик порошковых алюмоматричных композитов способствует их модифицирование легирующими добавками металлов (Cu, Zr, Cr, Co, Ti и др.), а также наночастицами тугоплавких ве-

ществ [1–4]. Легирование медью упрочняет алюминий за счет образования твердого раствора, зон Гинье–Престона, выделений фазы Al_2Cu , однако существенно снижает его коррозионную стойкость [1]. Обработка поверхности спеченных алюминиево-медных композитов методом микродугового оксидирования (МДО) позволяет значительно повышать их коррозионную стойкость. При этом на модифицируемой поверхности формируются керамикоподобные покрытия, способствующие также повышению износостойкости и термостойкости обработанных материалов [5–9]. МДО-покрытия, как правило, состоят из внутреннего рабочего слоя, отвечающего за их коррозионно-защитную способность, и наружного технологического слоя.

Толщина и структура МДО-покрытий, сформированных на спеченных алюминиево-медных композитах, отличается от покрытий, получае-

мых на компактных алюминиевых сплавах. Это вызвано наличием оксидных пленок и пор по границам зерен, а также упрочняющих фаз различной природы [8–10]. Например, в [9] показано, что при оксидировании в течение 60 минут спеченного алюминиево-медного композита в покрытии остаются металлические включения, полностью исчезающие при увеличении длительности процесса до 180 мин, а рост концентрации меди приводит к замедлению подъема анодного напряжения на начальном этапе формирования МДО-покрытия. В работах [11, 12] отмечено отрицательное влияние упрочняющих интерметаллидных фаз в алюминиево-медных композитах на защитные свойства покрытий, формируемых на них, из-за уменьшения толщины и увеличения пористости МДО-покрытий. Однако и для порошковых композитов обработка их поверхности методом МДО способствует торможению коррозионных процессов. Спеченные алюминиево-медные композиты с МДО-покрытиями найдут применение для повышения эффективности и ресурса работы узлов различных агрегатов в машиностроении (крыльчатки двигателей, зубчатые колеса, втулки, распорки и т.п.), в том числе в сложных коррозионных условиях.

Для понимания пределов возможного применения системы “алюминиево-медный композит–МДО-покрытие” требуется изучение ее физико-химических свойств.

Целью настоящего исследования было проведение сравнительного анализа электрохимического поведения компактного алюминия, спеченных порошковых образцов из алюминия и его композиций с медью (1, 2 и 3%) без покрытий и со сформированными на их поверхности МДО-покрытиями.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы из спеченных порошковых материалов без добавок (Al) и композитов, легированных медью (Al + 1%, 2%, 3% Cu), получали с помощью методов порошковой металлургии (холодное прессование и спекание в вакууме). В качестве матрицы использовали порошок алюминия со средним размером частиц ~4 мкм (АСД-4, ТУ 48-5-226 87). Для легирования был использован порошок меди со средним размером частиц ~2 мкм (ПМС-В, ГОСТ 4960-75). Порошок алюминия просеивали через сито с размером ячейки 14 мкм, а затем смешивали в гексане с порошком меди в шаровой мельнице с соотношением по массе шаров к порошокам 1 : 4. Затем смесь помещали в ультразвуковую ванну (20 кГц) и гомогенизировали с помощью вращающейся мешалки (400 об./мин). Сушку проводили на воздухе при 60°C в течение 24 ч. Полученную смесь прессовали в цилиндрических формах диаметром 14 мм и высотой 17 мм

на гидравлическом прессе под давлением 400 МПа. Спекание полученных порошковых образцов проводили в низковакуумной печи при температуре 650°C в течение 180 мин.

Микродуговое оксидирование образцов из компактного алюминия и спеченных порошковых материалов проводили в электролитах, содержащих 2 г/л гидроксида калия и 9 г/л жидкого стекла натриевого, в анодно-катодном режиме. Суммарные плотности тока МДО-обработки, обеспечивающие стабильное протекание процесса, составляли 10 А/дм² при равенстве анодного и катодного токов. Продолжительность процесса МДО составляла 60 минут.

Морфологию поверхности спеченных материалов до и после МДО-обработки и структуру поперечных шлифов образцов алюминиево-медных композитов с покрытиями исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), использовали растровый электронный микроскоп Quanta 600. Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean PANalytical (CuK_α-излучение). Электрохимические поляризационные исследования образцов проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата IPC PRO L. Поляризацию проводили из катодной области в анодную в 3%-ном растворе NaCl со скоростью разворота потенциала 1 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид образцов из спеченного алюминия с МДО-покрытиями отличается от образцов композитов с медью, что обусловлено наличием оксида меди в покрытии. Так, МДО-покрытие на алюминии имеет белый цвет, его верхний слой содержит преимущественно аморфный оксид кремния, который инкорпорируется в покрытие из электролита, содержащего жидкое стекло [13, 14]. Введение меди в алюминиевую основу композитов в количестве 1, 2 и 3% влияет на состав и структуру формируемых покрытий и изменяет сам характер процесса МДО. Происходит замедление роста напряжения формовки и, вероятно, изменение температурно-временных характеристик микродуговых разрядов. Визуально покрытия меняют цвет с белого (для алюминия) на коричневый с бордовым оттенком (для композитов с медью). Легирование медью приводит к образованию в МДО-покрытии включений оксида меди и соединений типа шпинелей.

Аналогичные процессы были отмечены для титановых образцов при их микродуговом оксидировании в силикатно-щелочных электролитах с добавками сульфата никеля [13, 14]. При малых концентрациях NiSO₄ процесс МДО протекал по механизму с преимущественным образованием

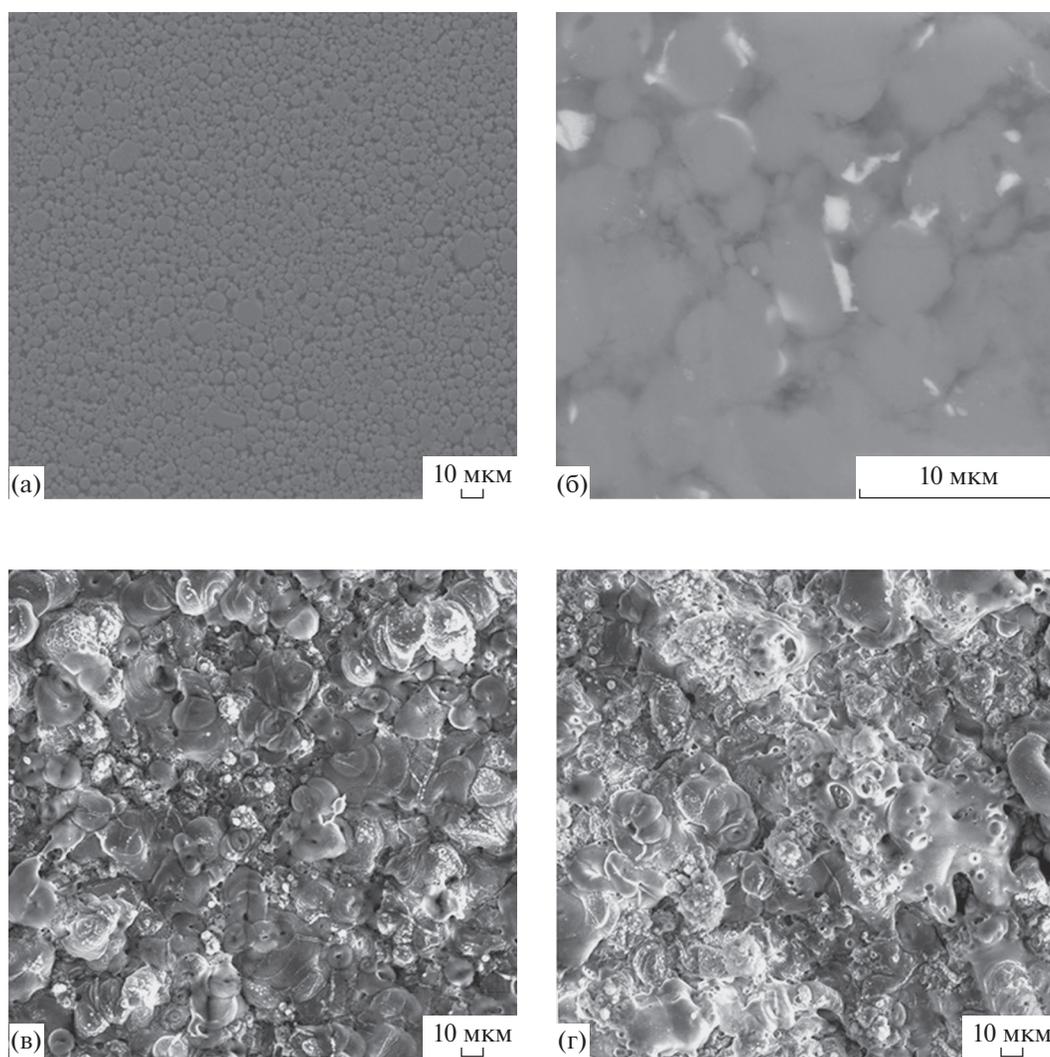


Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии поверхности образцов из спеченных порошковых материалов: а – Al, б – Al + 3% Cu и МДО-покрытий на спеченных композитах: в – Al + 1% Cu, г – Al + 3% Cu.

диоксида кремния, поступающего из электролита, и покрытие имело характерный белый цвет. При увеличении его концентрации МДО-покрытие состояло преимущественно из диоксида титана, присутствовали также оксиды никеля. При этом цвет покрытия менялся с белого на черный или серо-зеленый (в зависимости от валентности никеля в его оксиде).

В нашем случае для образцов композитов, содержащих медь, по границам зерен алюминия со средним размером ~ 5 мкм (рис. 1а) были отмечены вытянутые медьсодержащие включения (рис. 1б). Структура МДО-покрытий для образцов из порошкового материала без добавок (Al) и композита, легированного медью (Al + 1% Cu), была практически идентичной. Она характеризуется кратерообразными островками, часть которых содержит поры в их центре, оставшиеся после завершения функционирования микроразрядов и застывания

расплавленного материала покрытия (рис. 1в). При увеличении содержания меди в композитах до 2–3% кратерная структура становится менее выраженной, плотность кратеров на поверхности покрытия уменьшается, возрастает открытая пористость, большую площадь занимают участки с мелкой глобулярной структурой (рис. 1г). Как было показано в работе [8], эти области преимущественно содержат соединения компонентов электролита. Исследования структуры поперечных шлифов МДО-покрытий с помощью РЭМ показали, что их толщина составляет около 35 мкм.

Результаты поляризационных исследований представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1. Видно, что добавки меди в алюминий повышают коррозионную активность спеченных порошковых материалов из-за увеличения электрохимической гетерогенности. Так, плотности токов при анодной поляризации (-500 мВ) возрастают примерно в

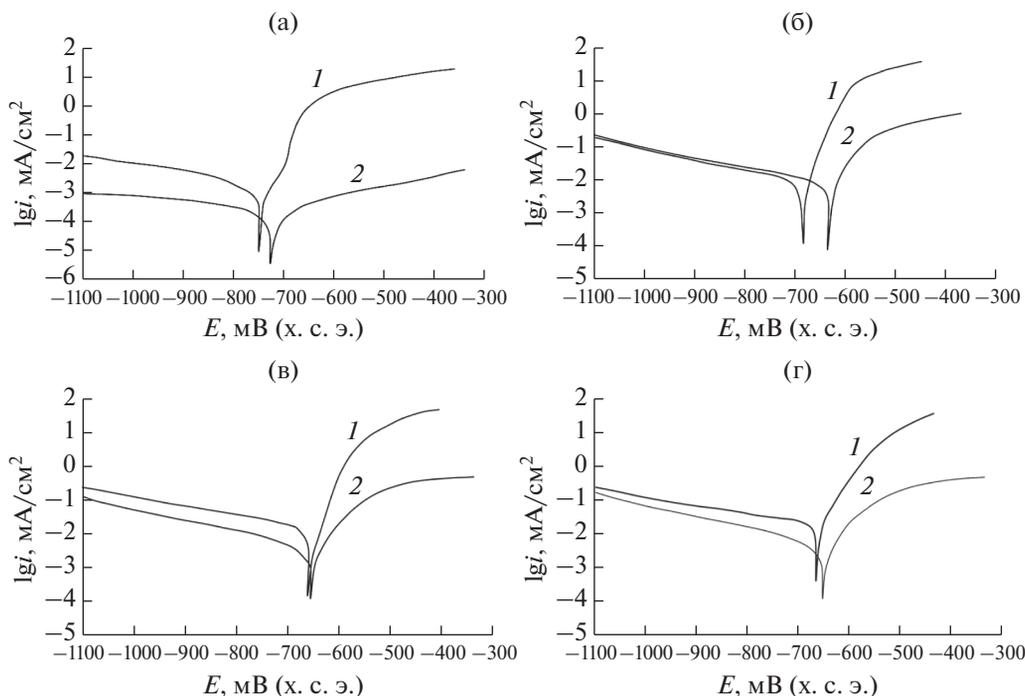


Рис. 2. Поляризационные зависимости логарифма плотности тока $\lg i$ от потенциала E (относительно х. с. э.), полученные в 3%-ном растворе NaCl при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, для образцов из спеченных порошковых материалов: а – Al, б – Al + 1% Cu, в – Al + 2% Cu, г – Al + 3% Cu без покрытия (1) и с МДО-покрытиями (2).

3 раза, а при катодной (–900 мВ) – в 5–10 раз в зависимости от содержания меди в композите (табл. 1). МДО-покрытия во всех случаях “облагораживают” потенциал коррозии, что косвенно свидетельствует об их защитном действии. Значения токов на всех катодных (левая часть) и анодных (правая часть) поляризационных кривых, полученных для образцов с покрытиями, меньше,

чем токи для образцов из спеченных порошковых материалов (рис. 2), что напрямую свидетельствует о положительном влиянии МДО-покрытий на коррозионную стойкость. Например, для спеченного порошкового материала (Al) величина плотности тока на катодных поляризационных кривых на порядок, а на анодных – на три порядка меньше для образцов с МДО-покрытиями (рис. 2а, табл. 1). Это свидетельствует об очень сильном торможении покрытиями анодного процесса растворения металла основы.

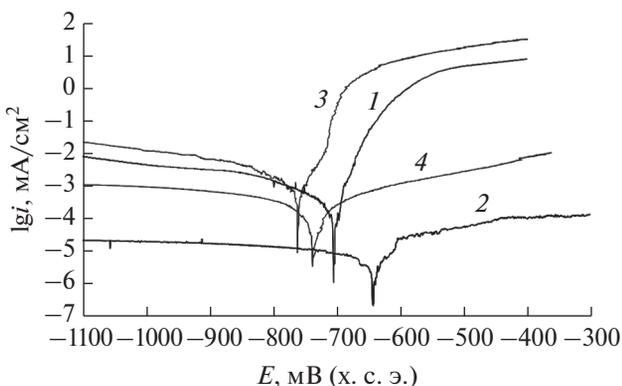


Рис. 3. Поляризационные зависимости логарифма плотности тока $\lg i$ от потенциала E (относительно х. с. э.), полученные в 3%-ном растворе NaCl при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, для образцов из компактного (1) и порошкового алюминия без покрытия (3); компактного (2) и порошкового алюминия с МДО-покрытиями (4).

Добавки меди в порошковый алюминий приводят к снижению коррозионно-защитного действия МДО-покрытий, по-видимому, из-за увеличения их пористости, прежде всего, сквозной. Так, плотности тока на анодных поляризационных кривых для всех алюминиево-медных композитов уменьшаются по сравнению с непокрытыми образцами только на два порядка (рис. 2б–2г, табл. 1). Плотности тока на катодных поляризационных кривых для композитов (Al + 2% Cu) и (Al + 3% Cu) уменьшаются на полпорядка (рис. 2в, 2г, табл. 1), а для композита (Al + 1% Cu) МДО-покрытие на катодные токи практически не влияет (рис. 2б, табл. 1).

Таким образом, наименьшие анодные и катодные токи на поляризационных зависимостях были получены для спеченного порошкового материала (Al) с МДО-покрытием (рис. 2а, кривая 2), что связано, по-видимому, с отсутствием в них

Таблица 1. Результаты поляризационных измерений (к – компактный алюминий, п – порошковый алюминий)

Образец	$E_{\text{корр}}$, мВ (х. с. э.)	i , мА/см ² (при –500 мВ)	$\lg i$, мА/см ² (при –500 мВ)	i , мА/см ² (при –900 мВ)	$\lg i$, мА/см ² (при –900 мВ)
Al (к)	–704	5.1286	0.71	0.0033	–2.48
Al (к) + МДО	–640	5.86×10^{-5}	–4.232	1.81×10^{-5}	–4.742
Al (п)	–754	18.6209	1.27	0.0072	–2.14
Al (п) + МДО	–737	0.0030	–2.53	0.0007	–3.14
Al + 1% Cu (п)	–834	54.9541	1.74	0.0363	–1.44
Al + 1% Cu (п) + МДО	–647	0.8892	–0.051	0.0398	–1.4
Al + 2% Cu (п)	–673	53.7032	1.73	0.0891	–1.05
Al + 2% Cu (п) + МДО	–668	0.5495	–0.26	0.0339	–1.47
Al + 3% Cu (п)	–680	43.6516	1.64	0.0891	–1.05
Al + 3% Cu (п) + МДО	–666	0.4677	–0.33	0.0427	–1.37

$E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии; х. с. э. – хлорсеребряный электрод сравнения; i – плотность тока.

соединений меди, вносящих электрохимическую гетерогенность в основу и структурную неоднородность в покрытие.

На рис. 3 для сравнения представлены поляризационные зависимости для образцов из компактного алюминия и спеченного порошкового материала (Al) без покрытия и с МДО-покрытиями. Видно, что для непокрытых образцов компактного алюминия плотности анодного тока примерно в четыре раза, а катодного – в два раза меньше (рис. 3, табл. 1). Это может быть связано с меньшей дефектностью (развитостью морфологии, пористостью, наличием включений, трещиноватостью и т.п.) поверхности компактного алюминия по сравнению с порошковым материалом (Al). Значения плотностей анодного и катодного токов для образцов компактного алюминия с МДО-покрытием почти на два порядка меньше по сравнению с образцами, покрытыми спеченным порошковым Al (рис. 3, табл. 1).

На рис. 4а, 4б представлены РЭМ-изображения (в обратно отраженных электронах) морфологии поверхности спеченных композитов (Al + 1% Cu) и (Al + 3% Cu) без покрытий после электрохимической поляризации в 3%-ом растворе NaCl. Видно, что на поверхности образцов присутствуют области, покрытые пленкой, по всей видимости, оксидно-хлоридных комплексов (рис. 4а, области 2). Они образуются в результате хемосорбции хлорид-анионов на поверхности композитов. Также наблюдаются фрагменты структуры спеченных композитов (рис. 4а, 4б, области 1). Исследование морфологии поверхности алюминиево-медных композитов с МДО-покрытиями после поляризации, в общем, показало отсутствие в них каких-либо дефектов (рис. 4в, 4г). Тем не менее, на поверхности покрытий присутствуют островки размером до 100 мкм, по всей видимости, тех же оксидно-хлоридных комплексов (рис. 4в, 4г).

На поперечных шлифах композитов с МДО-покрытиями большой толщины были отмечены фрагменты оксидно-хлоридной пленки (рис. 4д), образование которой может происходить в результате хемосорбции хлорид-анионов после электрохимической поляризации в 3%-ном растворе NaCl. В локальных областях МДО-покрытий, характеризующихся меньшей толщиной (до 30 мкм), было отмечено их расслоение на внутренний (рис. 4д, 4е, слой 3) и наружный (рис. 4д, 4е, слой 4) слои с промежуточной оксидно-хлоридной пленкой в результате проникновения хлорид-анионов через поры наружного слоя покрытия (рис. 4е). Вклинивание этой пленки в МДО-покрытие может приводить к его растрескиванию [15].

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы спеченных алюминиево-медных композитов после электрохимической поляризации в 3%-ном растворе NaCl. На рентгенограмме порошкового композита (Al + 3% Cu) без покрытия присутствуют рефлексы Al и интерметаллидной фазы Al₂Cu (рис. 5а). Рефлексы от фаз оксидно-хлоридной пленки отсутствуют, что может свидетельствовать о ее аморфном состоянии. На рентгенограммах порошкового композита (Al + 1% Cu) с МДО-покрытием (рис. 5б) были отмечены пики Al и Al₂Cu, а также рефлексы γ -Al₂O₃ и алюмосиликата муллита. Для композита (Al + 3% Cu) с МДО-покрытием (рис. 5б) были выявлены также пики оксида меди CuO (рис. 5б). Эта дифрактограмма характеризуется высоким содержанием аморфной составляющей, о чем свидетельствует гало с максимумом при $2\theta = 27^\circ$, относящееся (скорее всего) к оксидно-хлоридным соединениям, попавшим в покрытие после электрохимической поляризации. В работе [9] в МДО-покрытиях на алюминиево-медных композитах, содержащих более 1% Cu, ранее также отмечались фазы

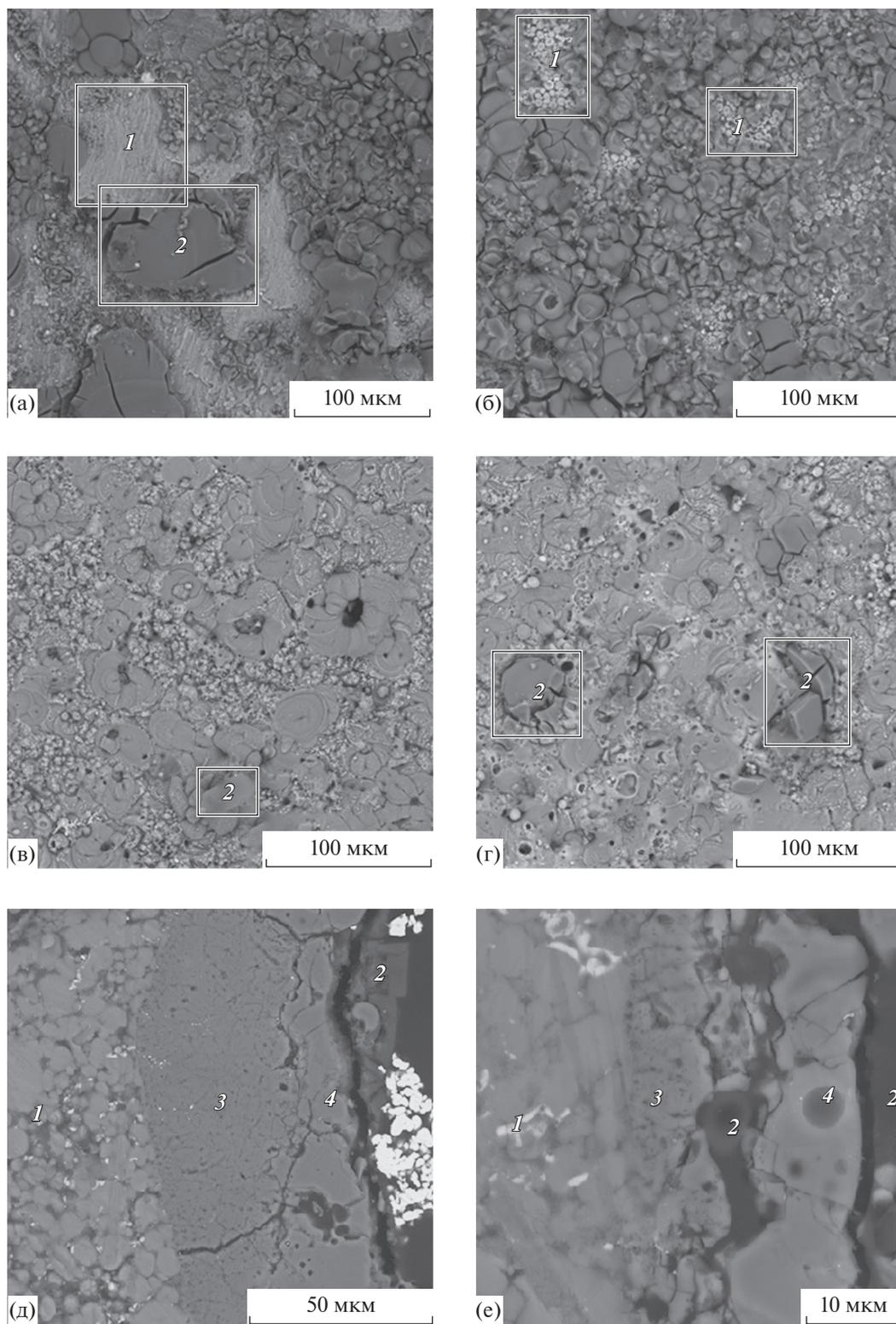


Рис. 4. РЭМ-изображения (в обратно отраженных электронах) после поляризации в 3%-ном растворе NaCl морфологии поверхности образцов из спеченных порошковых композитов без покрытий: а – Al + 1% Cu, б – Al + 3% Cu и с МДО-покрытиями: в – Al + 1% Cu, г – Al + 3% Cu и структуры поперечных шлифов композитов с МДО-покрытиями: д – Al + 1% Cu, е – Al + 3% Cu. 1 – структура спеченных композитов, 2 – области оксидно-хлоридной пленки, 3 – внутренний слой МДО-покрытия, 4 – наружный слой МДО-покрытия.

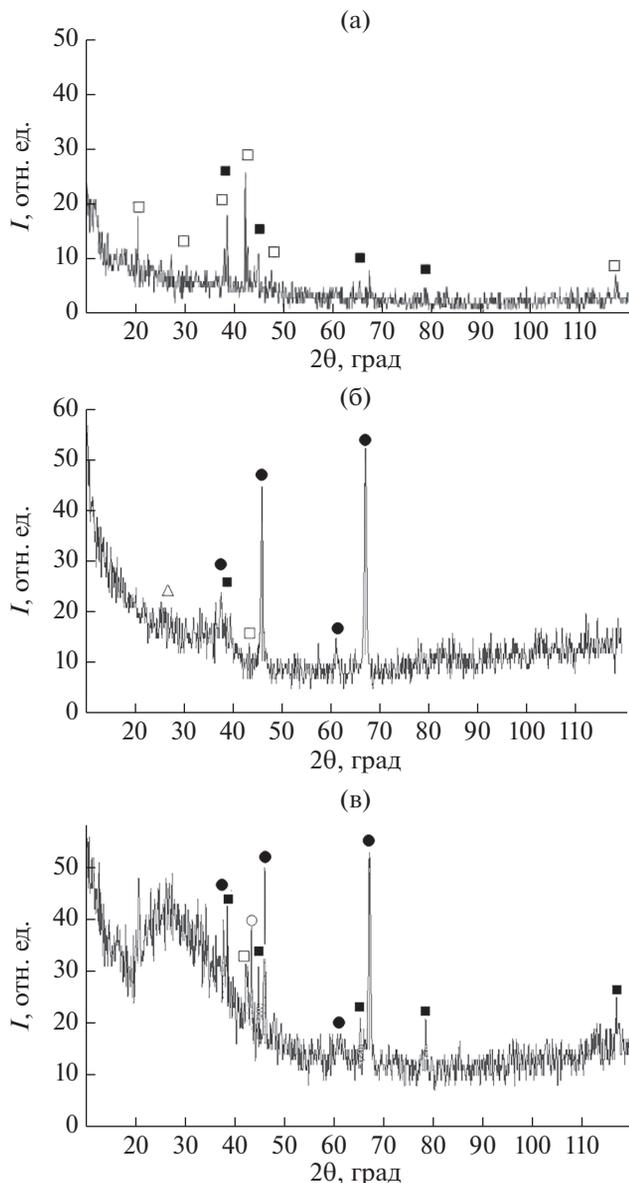


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы спеченных композитов после электрохимической поляризации в 3%-ном растворе NaCl: а – Al + 3% Cu без покрытия, б – Al + 1% Cu с МДО-покрытием, в – Al + 3% Cu с МДО-покрытием. ■ – Al, □ – Al₂Cu, ● – γ -Al₂O₃, ○ – CuO, △ – муллит.

γ -Al₂O₃, муллит и CuO [9], таким образом они не являются продуктами коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плотности анодного и катодного токов на поляризационных зависимостях для образцов компактного алюминия примерно в 4 и 2 раза меньше по сравнению со спеченным порошковым алюминием. Порошковый алюминий, в свою очередь, менее коррозионно-активен, чем алюминии-

ево-медные композиты. Плотности токов при анодной поляризации возрастают примерно в три раза, а при катодной – в 5–10 раз в зависимости от содержания меди в композите. Формирование МДО-покрытий на спеченных порошковых материалах во всех случаях “облагораживает” потенциал коррозии и приводит к снижению анодных и катодных токов на поляризационных кривых, что свидетельствует о положительном влиянии МДО-обработки на коррозионную стойкость указанных материалов. Наименьшие поляризационные токи были получены для спеченного порошкового алюминия с МДО-покрытием, что связано, по-видимому, с отсутствием в них соединений меди, вносящих электрохимическую гетерогенность в основу и структурную неоднородность в покрытие. Исследование морфологии поверхности алюминиево-медных композитов с МДО-покрытиями после электрохимической поляризации в 3%-ном растворе NaCl показало отсутствие в них каких-либо дефектов (в целом). Тем не менее, на поверхности покрытий присутствовали островки оксидно-хлоридных комплексов. Рентгенофазовый анализ МДО-покрытий на алюминиево-медных композитах позволил выявить наличие в покрытиях Al, интерметаллида CuAl₂, оксидов γ -Al₂O₃ и CuO, а также алюмосиликата муллита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант № МК 54.2019.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: ИД “МИСиС”, 2010. 511 с.
2. Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Миронов В.В., Агурев Л.Е. // Доклады Академии наук. 2018. Т. 481. № 5. С. 510.
<https://doi.org/10.31857/S086956520002130-6>
3. Kang Y.C., Chan S.L.-I. // Materials Chemistry and Physics. 2004. V. 85. P. 438.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.002>
4. Agureev L.E., Kostikov V.I., Eremeeva Zh.V., Barmin A.A., Rizakhanov R.N., Ivanov B.S., Ashmarin A.A., Laptev I.N., Rudshstein R.I. // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. V. 7. № 6. P. 507.
<https://doi.org/10.1134/S2075113316050026>
5. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин В.А., Суминов И.В., Францкевич В.П. Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий. Т. I. Микродуговое оксидирование. Санкт-Петербург: Реноме, 2017. 648 с.

6. Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. // Surface and Coatings Technology. 2002. V. 149. P. 245.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01453-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01453-0)
7. Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Савушкина С.В. // Трение и износ. 2016. Т. 37. № 3. С. 345.
8. Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 34.
<https://doi.org/10.7868/S0207352817120058>
9. Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A., Ignatenko V., Bogdashkina N. // Metals. 2018. V. 459. № 8. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/met8060459>
10. Matykina E, Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. // Corrosion Science. 2009. V. 51. P. 2897.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.004>
11. Mingo B., Arrabal, R. Mohedano M., Pardo A., Matykina E. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 309. P. 1023.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.041>
12. Xia L.-Q., Han J.-M., Cui S.-H., Yang Z.-Y., Li W.-J. // Journal of Materials Engineering. 2016. V. 44. P. 40.
<https://doi.org/10.11868/j.issn.1001-4381.2016.01.006>
13. Bordashkina N.L., Gerasimov M.V., Zalavutdinov R.Kh., Kasatkina I.V., Krit B.L., Lyudin V.B., Fedichkin I.D., Scherbakov A.I., Apelfeld A.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018. V. 54. № 4. P. 331.
<https://doi.org/10.3103/S106837551804004X>
14. Gerasimov M.V., Bogdashkina N.L., Zalavutdinov R.H., Shcherbakov A.I., Apelfeld A.V., Kondratsky I.O. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S2070205119070049>
15. Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F. // Materials Chemistry and Physics. 2002. V. 78. P. 122.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00222-5)

Electrochemical Studies of Sintered Aluminum Materials and MAO-Coatings Formed on Their Surface

S. V. Savushkina^{1, 2, *}, A. V. Apelfeld², L. E. Agureev^{1, **}, M. V. Gerasimov³,
N. L. Bogdashkina³, V. E. Ignatenko³

¹Keldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia

²Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 121552 Russia

³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: sveta_049@mail.ru

**e-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

Electrochemical behavior of sintered aluminum materials obtained by powder metallurgy, its compositions with copper (1, 2, and 3%) and microarc oxidation coatings on their surface were studied in 3% NaCl. Anodic and cathodic currents densities on the polarization dependences for compact aluminum samples are approximately 4 and 2 times lower than for sintered powder aluminum. Sintered powder aluminum is less corrosive than aluminum-copper composites. MAO coatings lead to a decrease of anodic and cathodic currents, which indicates their positive effect on the corrosion resistance of these materials. The structure of MAO coated aluminum-copper composites was studied after electrochemical studies by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis.

Keywords: powder metallurgy, aluminum-copper composites, microarc oxidation, MAO coatings, surface morphology, structure, phase composition, corrosion-protective properties, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, electrochemical polarization studies.

УДК 537.62:537.9

ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН МИКРОПИНЦЕТА НА ОСНОВЕ СПЛАВА DyPrFeCoB

© 2021 г. О. В. Коплак^{a, *}, Е. В. Дворецкая^{a, **}, В. Л. Сидоров^b, Н. Н. Дремова^a,
И. В. Шашков^c, Д. В. Королев^d, Р. А. Валеев^d, В. П. Пискорский^d, Р. Б. Моргунов^{a, d}

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^cИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^dВсероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, 105005 Россия

*e-mail: o.koplak@gmail.com

**e-mail: dvoretskaya95@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Микропровода α -Fe/DyPrFeCoB с параболическим острием для концентрации магнитного потока и усиления силы притяжения частиц созданы методом селективного растворения. Оптимизированы условия заострения конца микропровода посредством травления кислотой HNO_3 , а также смесями кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. Магнитная сила одиночного микропровода с заостренным концом (до 880 пН) дает возможность захватывать и удерживать микрочастицу DyPrFeCoB размером 1 мкм в области ~ 5 мкм. Значительный градиент магнитного поля (до $\sim 3.5 \times 10^5$ Тл/м), создаваемый на конце микропровода, достаточен для воздействия на биологические процессы внутри клеток даже без магнитных маркеров. Условия прикрепления/отсоединения магнитной микрочастицы контролируются обменным смещением, возникающим на границе ферромагнитного ядра α -Fe и ферритмагнитной оболочки PrDyFeCoB, и четырьмя магнитными состояниями микропровода, которые переключаются слабым внешним однородным магнитным полем ~ 0.1 –2 кА/м.

Ключевые слова: ферромагнитные микропровода, магнитные микрочастицы, намагниченность, магнитооптический эффект Фарадея, поле рассеяния, обменное смещение, магнитомеченные биообъекты.

DOI: 10.31857/S1028096021030067

ВВЕДЕНИЕ

Магнитный пинцет – устройство, которое создает сильно неоднородное магнитное поле, способное к захвату ферромагнитных частиц и магнитомеченных клеток. Магнитное управление положением магнитомеченных частиц позволяет избежать интенсивного облучения и механического воздействия, которое неизбежно приводило бы к деградации биологических объектов [1]. Поэтому разработка магнитных пинцетов необходима в медицинской спинтронике для контроля, отслеживания и перемещения магнитомеченных клеток [1–3], выпрямления молекул ДНК и РНК [4, 5], торсионной деформации длинных биологических молекул [6]. Стратегия создания магнитного пинцета включает в себя: подбор магнитного материала, который бы создавал необходимое магнитное поле и характеризовался биосовместимостью; дизайн формы микропровода для максимизации магнитной силы [7, 8];

разработку процесса прикрепления/отсоединения ферромагнитных объектов [9, 10].

Проблему регулируемого открепления частиц обычно решают с помощью электромагнитных микрокатушек [9–11], которые управляют величиной намагниченности микропровода [12, 13]. С использованием микроэлектромагнитной матрицы возможна манипуляция не только наночастицами, но и биологическими клетками [14, 15]. Однако катушки имеют ограничения по току и создаваемому им магнитному полю. Это заметно усложняет конструкцию и увеличивает стоимость магнитного пинцета. Недостатком использования магнитных пинцетов на основе однофазных микропроводов Fe, покрытых стеклянной оболочкой, является плохо контролируемая намагниченность. Изготовление микропроводов из сплавов на основе переходных (ТМ) и редкоземельных (RE) элементов методом экстракции вишающей капли расплава открывает возможность

контроля намагниченности вследствие расслоения фазы RE–TM–B на аморфную редкоземельную часть с низкой коэрцитивной силой и микрокристаллическую часть, состоящую из переходных металлов [16]. Наиболее серьезной проблемой является дизайн формы магнитных полюсов микропроводов, которые должны быть расположены в непосредственной близости к образцу [1] и способны к перемещению микрообъектов. В [17] был разработан двухзондовый манипулятор на базе атомно-силового микроскопа (АСМ), где в качестве зонда выступают заостренные вольфрамовые микропровода с диаметром острого конца ~ 250 нм. С помощью такого манипулятора удалось реализовать механическое позиционирование пучка нанопроволок InAs, лежащего на подложке SiO₂, в плоскости XY с субмикронной точностью. В качестве зондов манипулятора, способного перемещать субмикронные объекты без механических воздействий, исключительно с помощью магнитного поля, могут выступать разработанные в [16, 18] двухфазные микропровода с ферромагнитным ядром α -Fe и ферримагнитной оболочкой DyPrFeCoB. Микропровода α -Fe/DyPrFeCoB обладают высокой намагниченностью насыщения M_s , что увеличивает силу, действующую на микрочастицу. Дизайн формы таких микропроводов для максимизации магнитной силы возможен путем адресного химического травления оболочки и ядра, состоящих из разных материалов.

Поэтому целью настоящей работы был химический дизайн конца α -Fe/DyPrFeCoB микропровода для концентрации магнитного потока и усиления силы притяжения частиц и/или магнитомеченных биологических микрообъектов, а также применение двухкомпонентной структуры микропровода для переключения его намагниченности с помощью однородного магнитного поля.

МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Микропровода были получены методом экстракции висящей капли расплава PrDyFeCoB, нагретой электронным пучком [18]. Капля сплава PrDyFeCoB охлаждалась с высокой скоростью $\sim 10^6$ К/с, достаточной для формирования аморфной фазы PrDyFeCoB на поверхности микрокристаллического ядра α -Fe. Структурный и химический состав полученных микропроводов, включая ядро α -Fe и оболочку PrDyFeCoB, определяли методами энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. В энергодисперсионном спектре присутствуют пики основных элементов микропровода: Pr, Dy, Fe, Co, B (рис. 1а). Методом рентгенофазового анализа было установлено примерно одинаковое (50 : 50) процентное содержание доли кристаллических включений Fe и доли аморфной оболочки PrDyFeCoB [18]. Для получения изображений микропроводов ис-

пользовали оптический микроскоп AxioImager.A1 (Zeiss) и растровый автоэмиссионный электронный микроскоп (РЭМ) SUPRA25 (Zeiss). Микропровода, используемые во всех экспериментах, имели длину ~ 15 мм и радиус 10–25 мкм.

Для химического дизайна микроигл использовали кислоты HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, а также смеси кислот HNO₃ + HCl (1 : 3), H₂SO₄ + HNO₃ (1 : 1). В ходе эксперимента одиночный микропровод одним концом погружали в химический растворитель с температурой 60°C на 5 с. Далее микропровод подвергался промывке в дистиллированной воде и сушке при комнатной температуре.

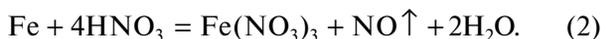
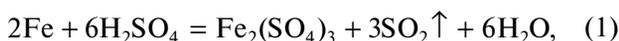
Распределение намагниченности вблизи конца микропровода получено методом магнитооптических индикаторных пленок (МОИП), основанном на магнитооптическом эффекте Фарадея в оптически прозрачной гранатовой пленке, которая была помещена на микропровод. Особенности и преимущества исследования локальной намагниченности в тонких пленках и микрообъектах метода МОИП описаны в [19]. Конец микропровода был покрыт магнитоиндикаторной пленкой железиттриевого граната, легированного висмутом, на одну сторону которой был нанесен тонкий слой оксида алюминия. Эти слои позволяли визуализировать отраженный линейно поляризованный свет, сфокусированный в поляризационном микроскопе. В отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность индикаторной пленки лежит в ее плоскости. Поскольку микропровод обладает собственным полем, в гранатовой пленке возникает отклонение намагниченности от ее ориентации в плоскости. Таким образом, результирующий МОИП-сигнал был прямо пропорционален перпендикулярной составляющей намагниченности микропровода.

Локальный гистерезис намагниченности поверхности микропровода был получен при помощи микроскопа Durham Nano-МОКЕЗ, в основе работы которого лежит магнитооптический эффект Керра. Поперечную составляющую намагниченности сканировали вдоль оси микропровода в меридиональной геометрии. Магнитное поле было направлено вдоль оси микропровода, лазерный луч и ось микропровода лежали в одной плоскости. Диаметр сфокусированного лазерного пятна (длина волны 660 нм) составлял 6 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для концентрации магнитного потока и усиления локального магнитного поля из цилиндрического микропровода α -Fe/DyPrFeCoB был получен микропровод с острым концом (рис. 1б, 1в). При использовании смеси кислот HNO₃ + HCl

(1 : 3) (рис. 1), $H_2SO_4 + HNO_3$ (1 : 1) (рис. 2а), а также кислоты HNO_3 (рис. 2б) были получены микропровода с вершиной, близкой к параболической форме. Растворение в кислотах HCl (рис. 2в), H_2SO_4 (рис. 2г), H_3PO_4 (рис. 2д) не позволило достичь конусообразной геометрии. Поскольку растворимость аморфной оболочки $PrDyFeCoV$ была выше, чем растворимость кристаллического ядра α -Fe в кислотных смесях $HNO_3 + HCl$ (1 : 3), $H_2SO_4 + HNO_3$ (1 : 1), HNO_3 , селективное травление привело к истончению конца микропровода до радиуса $\sim 1, 1.8$ и 0.75 мкм соответственно. Микронное значение радиуса является оптимальным для использования микропроводов α -Fe/ $DyPrFeCoV$ в качестве магнитных пинцетов, работающих с биологическими объектами [20]. Вероятнее всего, железное ядро микропровода пассивируют группы OH в концентрированных кислотах HNO_3 и H_2SO_4 , что способствует образованию параболической вершины. Можно предположить, что ядро микропровода растворяется быстрее оболочки в результате следующих химических реакций:



Петля гистерезиса, записанная в центре микропровода с помощью магнитооптического эффекта Керра (рис. 3), характеризуется четырьмя уровнями магнитного момента ($M1-M4$ на рис. 3), соответствующими разным взаимным ориентациям намагниченности ядра и оболочки. Уровень $M1$ отвечает состоянию, когда векторы намагниченности в ядре и оболочке направлены в одну сторону вдоль магнитного поля. Уровни $M2$ и $M3$ соответствуют состоянию, в котором векторы намагниченности ядра и оболочки ориентированы антипараллельно, при этом на уровне $M2$ внешнее магнитное поле сонаправлено с намагниченностью в оболочке, а на уровне $M3$ оно сонаправлено с намагниченностью в ядре. На уровне $M4$ намагниченность ядра, и оболочки направлена против внешнего поля. Таким образом, каждый уровень соответствует одной из четырех взаимных ориентаций магнитных моментов $PrDyFeCoV$ оболочки и α -Fe ядра. Поскольку глубина проникновения света не превышала $\sim 20-30$ нм, метод, основанный на магнитооптическом эффекте Керра, позволяет определить намагниченность тонкого поверхностного слоя микропровода, которая зависит от магнитного поля рассеяния ядра α -Fe и внешнего магнитного поля. Наличие обменной связи между ферромагнитным ядром α -Fe и ферримагнитной оболочкой $PrDyFeCoV$ приводит к смещению петли гистерезиса на величину $H_B \sim 1.2$ кА/м. Ориентация спинов ферромагнитного α -Fe ядра вблизи границы раздела зафиксирована по распределению спинов в анти-

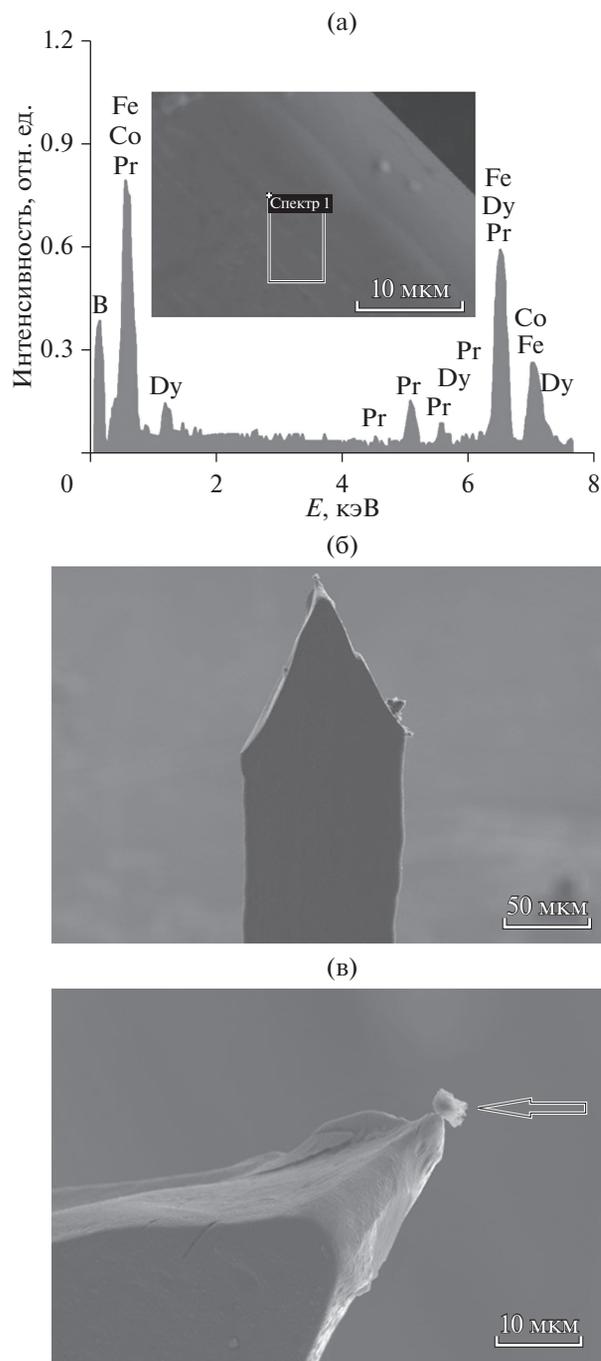


Рис. 1. Энергодисперсионный микроанализ поверхности микропровода α -Fe/ $DyPrFeCoV$ (а), область микроанализа представлена на вставке. РЭМ-изображение: б – микропровода α -Fe/ $DyPrFeCoV$ после травления смесью кислот $HNO_3 + HCl$ (1 : 3); в – микрочастица $DyPrFeCoV$ (показана белой стрелкой), захваченная микропроводом α -Fe/ $DyPrFeCoV$, предварительно намагниченным во внешнем продольном магнитном поле ~ 7.96 кА/м.

ферромагнитной (ферримагнитной) оболочке, благодаря чему в них формируется однонаправленная (обменная) анизотропия. Величина поля

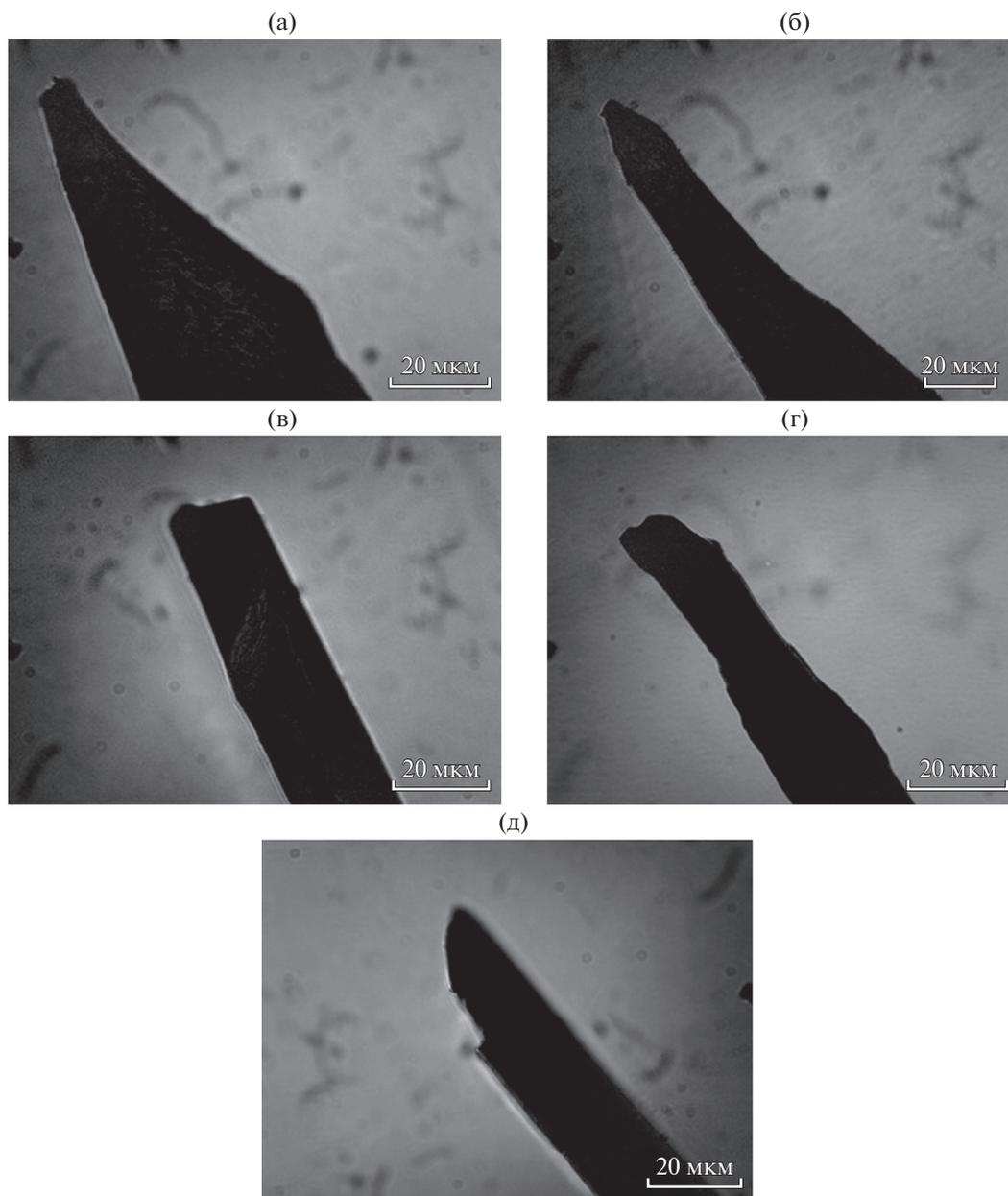


Рис. 2. Оптическое изображение микропроводов α -Fe/DyPrFeCoB, полученных химическим травлением: а – в смеси кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1 : 1); б – HNO_3 ; в – HCl ; г – H_2SO_4 ; д – H_3PO_4 .

обменного смещения H_B обусловлена переориентацией спинов в антиферромагнитной оболочке вблизи границы раздела [21]. Наличие обменного смещения необходимо для стабилизации начального состояния намагничивания магнитного пинцета или датчика на основе микропровода.

На рис. 4а представлена ферромагнитная микрочастица DyPrFeCoB диаметром ~ 1 мкм и весом ~ 200 пН, захваченная концом микропровода, заранее намагниченным в поле 7.96 кА/м. На рис. 4б визуализировано распределение поперечной со-

ставляющей намагниченности параболического конца микропровода α -Fe/DyPrFeCoB, полученное методом МОИП. Из рисунка видно, что намагниченность микропровода сконцентрирована в остром конце микропровода в соответствии с расчетом магнитного потока в магните параболической формы [20], наиболее близкой к форме конца в наших экспериментах. Таким образом, эффективный концентратор магнитного поля может быть создан путем химического заострения микропровода. Большой градиент магнитного поля вблизи кончика микропровода является необхо-

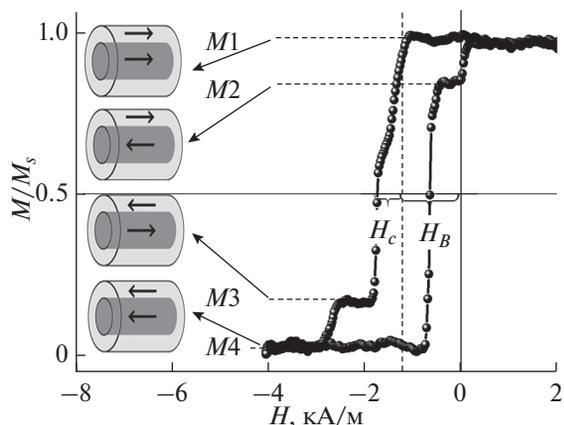


Рис. 3. Гистерезис угла поляризации света, пропорционального поверхностной намагниченности, полученный методом магнитооптического эффекта Керра в центре микропровода. Четыре уровня соответствуют различным магнитным моментам микропровода α -Fe/DyPrFeCoV (показаны пунктирными линиями). На вставке – соответствующие эскизы с взаимными ориентациями магнитного момента ядра α -Fe и оболочки DyPrFeCoV.

димым условием захвата магнитных микрочастиц и магнитомеченных биологических объектов.

Максимальная сила, удерживающая магнитные частицы, зависит от максимально достижимого градиента поля вблизи конца микропровода. В [20] для параболической формы магнита предложен способ вычисления оптимального расстояния от наконечника до частицы, при котором существует достаточно сильный градиент. В экспериментах получена близкая к параболической форма наконечника микропровода, что позволило оценить градиент поля магнитного потока ∇B и его зависимость от расстояния на параболической оси r по формуле [20]:

$$\nabla B(r) = \frac{4\mu_0 M_s \beta}{(4\beta r + 1)^2}, \quad (3)$$

где $M_s = 6.3 \times 10^5$ А/м – намагниченность насыщения, определенная в [20], $\beta \sim 10^6$ м⁻¹ – постоянный коэффициент в уравнении параболы $y(R) = \beta R^2$, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Тл · м · А⁻¹ – магнитная проницаемость вакуума. Выражение (3) действительно для однородно намагниченного материала. Будем пренебрегать неоднородной намагниченностью, соответствующей намагниченностям ядра и оболочки. Согласно [20] максимальный градиент для параболического магнита может быть достигнут при $R = 1/4\beta = 0.25$ мкм. Выражение (3) приводит к $\nabla B = \mu_0 M_s / (4\beta R^2) = (0.61 \times 10^5) - (3.52 \times 10^5)$ Тл/м (табл. 1). Градиент магнитного потока на конце микропровода заметно выше градиента в [20] из-за повышенной намагниченности насыщения в редкоземельных микропрово-

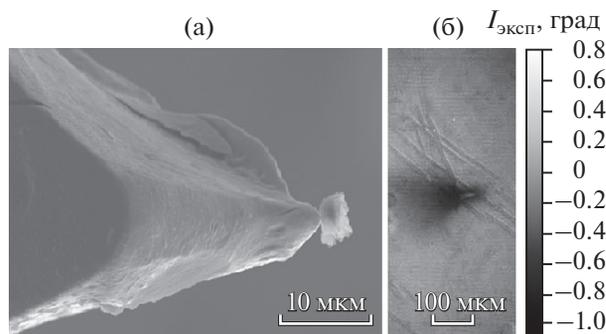


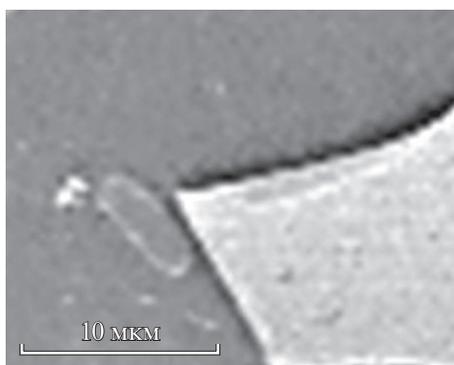
Рис. 4. РЭМ-изображение конусообразного конца микропровода, предварительно намагниченного в поле ~ 7.96 кА/м с захваченной микрочастицей PrDyFeCoV размером ~ 1 мкм (а). Визуализация распределения намагниченности на конце размагниченного микропровода без микрочастицы, полученного методом МОИП (б).

дах. Градиент магнитного поля до $\sim 3.25 \times 10^5$ Тл/м, обнаруженный возле конца одиночного микропровода, очень близок к максимальным градиентам $\sim 10^6$ Тл/м, достигнутым в массивах микропроводов [15, 16, 20]. Этого градиента достаточно даже для воздействия на биологические процессы внутри клеток, а также на группы клеток без магнитных маркеров. Поскольку клетка диамагнитна, ее можно рассматривать как каплю диамагнитной жидкости, которая, будучи помещенная в неоднородное поле, разделяется на несколько меньших капель для удовлетворения минимума полной энергии системы. Таким образом, после достижения достаточного магнитного градиента могут быть возможны значительные изменения функций, формы и пространственной организации клетки [22]. Пороговое значение градиента магнитного потока ∇B составляет: для позиционирования и магнитно-ассистированной миграции мезенхимальных стволовых клеток – $10^5 - 10^6$ Тл/м, для включения/выключения канала в клетках с механочувствительными ионными каналами – 10^3 Тл/м, для фиксации опухоли из обогащенных железом раковых клеток – $10^4 - 10^5$ Тл/м, для магнитно-вспомогательного деления раковых клеток с низким натяжением мембран – $10^3 - 10^5$ Тл/м, для изменения пути дифференцировки и экспрессии генов мезенхимальных стволовых клеток – 10^2 Тл/м, для эндоцитоза с магнитной поддержкой клеток РС-3 и фибропластов – $10^2 - 10^3$ Тл/м, для набухания клеток моноцитарной лейкемии ТНЗ-1 – 10^3 Тл/м [22]. Химическое заострение конца микропровода приводит к возрастанию магнитного потока на три порядка (таблица). Сравнительные характеристики микропроводов α -Fe/DyPrFeCoV и их магнитная сила F после травления кислотами $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1 : 3),

Таблица 1. Характеристики микропроводов α -Fe/DyPrFeCoB с параболической вершиной

Параметр	Микропровод 1	Микропровод 2	Микропровод 3
Радиус R_H микропровода до травления кислотой, мкм	43	18.7	22.5
Градиент поля магнитного потока ∇B микропровода до травления кислотой, 10^2 Тл/м	1.1	5.7	3.9
Кислота, используемая для травления	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1 : 3)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1 : 1)	HNO_3
Радиус R конца микропровода после травления кислотой, мкм	1	1.8	0.75
Градиент поля магнитного потока ∇B конца микропровода после травления кислотой, 10^5 Тл/м	1.98	0.61	3.52
Магнитная сила F , действующая на микрочастицу из того же материала радиусом ~ 1 мкм, пН	495	153	880
Расстояние взаимодействия, мкм	3.99	12.98	2.25

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1 : 1), HNO_3 приведены в табл. 1. Соответствующая магнитная сила микропровода $3F = m\nabla B = 152.5\text{--}880$ пН (здесь m – намагниченность частицы), действующая на микрочастицу из того же материала радиусом ~ 1 мкм (рис. 4), очень близка к ультравысокому градиенту $\sim 10^6$ Тл/м, экспериментально обнаруженному вблизи наконечников редкоземельных микропинцетов, изготовленных дорогим литографическим методом [20, 23]. Максимальное расстояние $r_1 = 3.99$, $r_2 = 12.98$, $r_3 = 2.25$ мкм для микропроводов 1–3 (табл. 1), ограничивающее способность пинцета удерживать частицу весом 200 пН, было получено при учете обратно пропорциональной зависимости магнитной силы от расстояния между частицей и пинцетом $F = m\mu_0 M_s / r$. Эта оценка была проверена экспериментально следующим образом. Одиночная микрочастица, удаленная на 5 мкм от наконечника микропровода, представлена на рис. 5. Таким образом, верхняя граница активной зоны пинцета составляет ~ 5 мкм. Когда поле насыщения 7.96 кА/м предварительно приложено вдоль ядра микропровода, намагниченный микропровод захватывает частицу (рис. 1в, 4),

**Рис. 5.** Оптическое изображение микрочастицы, отделенной от микропровода в нулевом магнитном поле.

в то время как в отсутствие магнитного поля наблюдается открепление частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическое растворение конца микропровода α -Fe/DyPrFeCoB кислотой HNO_3 , а также смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1 : 3) и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1 : 1) позволяет получить практически идеальную параболическую форму конца микропровода с радиусом магнитного полюса до ~ 1.5 мкм, что позволяет использовать такой микропровод в качестве магнитного пинцета.

Градиент поля магнитного потока на конце одиночного микропровода имеет довольно высокое значение – до $\sim 3.52 \times 10^5$ Тл/м, достаточное для воздействия на биологические процессы внутри клеток в отсутствие ферромагнитных маркеров. Сила магнитного притяжения до ~ 880 пН, контролирующая микрочастицу DyPrFeCoB размером 1 мкм в широкой области длиной ~ 5 мкм, является достаточной для биологических и медицинских применений.

Наличие ферромагнитного ядра α -Fe и ферромагнитной аморфной оболочки DyPrFeCoB позволяет использовать четыре магнитных состояния, переключаемых внешним однородным магнитным полем, для контролируемого прикрепления–открепления микрочастиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант “Стабильность” № 20-32-70025) и в соответствии с Госзаданием ИПХФ РАН (№ АААА-А19-119092390079-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkar R., Rybenkov V.V. // *Frontiers in Physics*. 2016. V. 4. № 48. P. 20. <https://doi.org/10.3389/fphy.2016.00048>

2. Henighan T., Chen A., Vieira G., Hauser A.J., Yang F.Y., Chalmers J.J., Sooryakumar R. // *Biophys. J.* 2010. V. 98. № 3. P. 412.
<https://dx.doi.org/10.1016%25252Fj.bpj.2009.10.036>
3. Kollmannsberger P., Fabry B. // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P. 114301.
<https://doi.org/10.1063/1.2804771>
4. Vlamincik I., Dekker C. // *Ann. Rev. Biophys.* 2012. V. 41. P. 453.
<https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-122311-100544>
5. Lipfert J., Wiggin M., Kerssemakers J., Pedaci F., Dekker N.H. // *Nature Commun.* 2011. V. 2. № 439. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1450>
6. De Vlamincik I., Dekker C. // *Annu. Rev. Biophys.* 2012. V. 41. P. 453.
<https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-122311-100544>
7. Thiaville A., Tomaš D., Miltat J. // *Phys. Stat. Sol. A.* 1998. V. 170. № 439. P. 125.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199811\)170:1<125::AID-PSSA125>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199811)170:1<125::AID-PSSA125>3.0.CO;2-8)
8. Chen L., Offenhausser A., Krause H.J. // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. № 12. P. 124701.
<https://doi.org/10.1063/1.4931981>
9. Bijamov A., Shubitidze F., Oliver P.M., Vezenov D.V. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 10. P. 104701.
<https://doi.org/10.1063/1.3510481>
10. Barbic M., Mock J.J., Gray A.P., Schultz S. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 1897.
<https://doi.org/10.1063/1.1402963>
11. Rinklin P., Krause H., Wolfrum B. // *Phys. Stat. Sol. A.* 2012. V. 209. P. 871.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201100529>
12. Vazquez M. *Magnetic Nano- and Microwires.* Cambridge: Woodhead Publ., 2015. 870 p.
13. Peng H., Qin F., Phan M. *Ferromagnetic Microwire Composites From Sensors to Microwave Applications.* Switzerland: Springer, 2016.
14. Lee C.S., Lee H., Westervelt R.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3308.
<https://doi.org/10.1063/1.1419049>
15. Lee H., Purdon A.M., Westervelt R.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 1063.
<https://doi.org/10.1063/1.1776339>
16. Коплак О.В., Дворецкая Е.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Денисова А.С., Моргунов Р.Б. // *Физика твердого тела.* 2020. V. 62. № 4. С. 562.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.04.49121.649>
17. Zhukov A.A., Stolyarov V.S., Kononenko O.V. // *Rev. Sci. Instrum.* 2017. V. 88. P. 063701.
<https://doi.org/10.1063/1.4985006>
18. Morgunov R.B., Koplak O.V., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Valeev R.A., Talantsev A.D. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 497. P. 166004.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166004>
19. Nikitenko V.I., Gornakov V.S., Dedukh L.M., Khapikov A.F., Bennett L.H., McMichael R.D., Swartzendruber L.J., Shapiro A.J., Donahue M.J. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. P. 6073.
<https://doi.org/10.1063/1.362096>
20. De Vries A.H.B., Krenn B.E., van Driel R., Kanger J.S. // *Biophys. J.* 2005. V. 88. P. 2137.
<https://doi.org/10.1529/biophysj.104.052035>
21. Escrig J., Allende S., Altbir D., Bahiana M., Torrejon J., Badini G., Vazquez M. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 023907.
<https://doi.org/10.1063/1.3068177>
22. Zablotskii V., Polyakova T., Lunov O., Dejneka A. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 37407.
<https://doi.org/10.1038/srep37407>
23. Zablotskii V., Pastora J.M., Larumbea S., Pérez-Landazábal J.I., Recarte V., Gómez-Polo C. // *AIP Conf. Proc.* 2010. V. 1311. P. 152.
<https://doi.org/10.1063/1.3530005>

Chemical Design of DyPrFeCoB Microtweezer

O. V. Koplak^{1,*}, E. V. Dvoretzkaya^{1,}, V. L. Sidorov², N. N. Dremova¹, I. V. Shashkov³, D. V. Korolev⁴,
R. A. Valeev⁴, V. P. Piskorski⁴, R. B. Morgunov^{1,4}**

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

³*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

⁴*All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, 105005 Russia*

*e-mail: o.koplak@gmail.com

**e-mail: dvoretzkaya95@yandex.ru

The α -Fe/DyPrFeCoB microwires with a parabolic end for focusing a magnetic flux and enhancement of the magnetic attraction of microparticles are designed by the selective dissolution method. The thinning conditions are optimized by microwire etching with HNO₃ acid, as well as mixtures of HNO₃ + HCl and H₂SO₄ + HNO₃ acids. The magnetic force of a single microwire with a thinned end (up to 880 pN) makes it possible to capture and hold a DyPrFeCoB microparticle of 1 μ m in size in the region of \sim 5 μ m. A large magnetic field gradient (up to \sim 3.52 \times 10⁵ T/m), created at the end of the microwire, is sufficient to affect biological processes inside cells even without ferromagnetic labels. The conditions for attachment/detachment of a magnetic microparticle are controlled by the exchange interaction between the α -Fe ferromagnetic core and the PrDyFeCoB ferrimagnetic shell, and by four magnetic states of the microwire, which are switched by a weak external homogeneous magnetic field of \sim 0.1–2 kA/m.

Keywords: ferromagnetic microwires, magnetic microparticles, magnetization, Faraday magneto-optical effect, scattering field, exchange bias, magnetically labeled biological objects.

УДК 548.4:535.343.2

КВАЗИОСЦИЛЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НЕЙТРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. Б. Арапов^{а, *}, Т. Б. Арапов^а, А. О. Садыкбекова^{а, **}

^аОшский государственный университет, Ош, 723500 Кыргызстан

*e-mail: baiysh_arapov@yandex.ru

**e-mail: sadykbekova@bk.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 22.05.2020 г.

Исследована температурная зависимость относительных диэлектрических потерь облученного кристалла KCl–Ag. Установлено, что нейтральные комплексные дефекты обусловлены различными типами релаксаторов и имеют различные структуры. Установлена температурная квазиосциллирующая зависимость относительной концентрации нейтральных комплексных дефектов, обуславливающих диэлектрические потери на различных частотах. Теоретически обоснованы образование и распад нейтральных комплексных дефектов на основе представления о трофической цепи дефектов. Введено понятие радиуса взаимодействия, когда подвижные дефекты могут входить в квазихимическую реакцию, и начинают образовываться нейтральные комплексные дефекты. Радиус такого взаимодействия будет пропорционален концентрации свободных подвижных дефектов. В стационарном режиме, когда устанавливается кинетическое равновесие по всем компонентам трофической цепи дефектов, рассмотрено уравнение для температурной зависимости радиуса взаимодействия дефектов, объясняющее осциллирующие свойства относительной концентрации нейтральных комплексных дефектов в ионных кристаллах.

Ключевые слова: радиационные дефекты, диэлектрические потери, нейтральные комплексные дефекты, радиус взаимодействия дефектов, трофические цепи дефектов, неметаллические кристаллы, осциллирующие свойства.

DOI: 10.31857/S1028096021020023

ВВЕДЕНИЕ

При радиационном воздействии на твердое тело в нем образуются различного рода радиационные дефекты, которые диффундируют по кристаллу и вступают друг с другом в квазихимические реакции в областях регулярной решетки или в областях стоков. В результате этой реакции возникают новые дефекты, вводящие в электронный и фононный спектры новые состояния. Следовательно, квазихимическая стадия реакции кристаллов, проходящей при радиационном воздействии, является исключительно важной. Эти квазихимические реакции изучают различными способами. В последние годы особую роль при исследовании радиационных процессов в твердых телах приобрела комбинация различных методов: электрических, оптических, люминесцентных. Комбинация методов позволяет определять механизмы образования и структуры радиационно-наведенных дефектов в исследуемых кристаллах.

В настоящее время известен ряд работ [1–9], в которых обнаружены осциллирующие зависимости свойств дефектов в неметаллических кристаллах при различных релаксационных процессах, в частности, при изменении температуры отжига или интенсивности облучения кристалла. Так, в [4] исследованы различные характеристики: радиус примесных облаков, выпадающих на макродефектах при нагреве, время жизни носителей тока при отжиге и другие. Было обнаружено сложное поведение этих характеристик, имеют место квазиосциллирующие зависимости при термическом отжиге кристалла.

Авторы [5] исследовали образование зародышей золота на поверхности кристаллов NaCl при облучении ионами аргона. Было обнаружено, что стационарная концентрация зародышей, пропорциональная концентрации образующихся дефектов, зависит от величины потока ионов осциллирующим образом. В [6] исследован кристалл со сложным составом дефектов. Была обна-

ружена осцилляция постоянной Холла в зависимости от температуры отжига. В данном случае, несомненно, начальную роль играют F -центры, образующиеся при ионном облучении, и “радиационная тряска” поверхности, обусловленная упругими волнами, генерируемыми ионами при ударе о поверхность и распространяющимися вдоль нее. Радиационная тряска увеличивает подвижность адатомов и “стряхивает” их с центров зародышеобразования (F -, M -, R -центры). Суть эффекта состоит именно в реализации не одного, а нескольких отчетливых пиков. Поэтому идея трофической цепи дефектов оказывается естественной базой для теоретического анализа этого эффекта. Таким образом, существует осцилляция свойств твердых тел в зависимости от температуры и интенсивности облучения. Эти экспериментальные результаты исследователи разделяют на два класса: когда осцилляция наблюдается во времени [3, 7, 10, 11] и когда периодичность выявляется в результате получения некой энергии извне, т.е. в результате “возбуждения” кристалла [3, 5, 12]. Ранее [1, 7] изучена концепция трофической цепи дефектов с учетом ионных процессов, происходящих в твердом теле.

В настоящей работе проводится теоретический анализ результатов экспериментального исследования образования и распада нейтральных комплексных дефектов в кристаллах $KCl-Ag$ с различной концентрацией серебра на основе введенного в физику дефектов представления о трофических цепях дефектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Проведено исследование температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для кристаллов $KCl-Ag$ с различной концентрацией серебра на разных частотах: 0.1, 1 и 10 кГц. Сравнение температурных зависимостей относительных диэлектрических потерь при разных частотах показывает, что различные нейтральные комплексы дефектов, обуславливающие диэлектрические потери, образуются и разрушаются при различных температурах. Поэтому можно предположить, что релаксационные потери при соответствующих частотах обусловлены различными типами релаксаторов. Например, при частоте $f = 0.1$ кГц относительные диэлектрические потери могут быть обусловлены релаксаторами I типа, при 1 кГц – II типа и при 10 кГц – III типа.

Рассмотрим влияние примеси серебра и его концентрации на температурную зависимость относительной концентрации релаксаторов определенного типа в кристаллах $KCl-Ag$, подверженных воздействию рентгеновского излучения. На рис. 1 приведены соответствующие данные для релаксаторов I типа (при 0.1 кГц). Как видно из [13] и полученных данных, введение примеси и

увеличение ее концентрации влияет определенным образом на температурную зависимость концентрации релаксаторов. В интервале 300–360 К с увеличением концентрации примеси возрастает концентрация релаксаторов I типа, в интервале 360–420 К она уменьшается, затем снова возрастает.

Аналогичные результаты получены и для релаксаторов II и III типов. Например, рассмотрим влияние примеси на температурную зависимость концентрации релаксаторов II типа (при 1 кГц). Введение примеси и увеличение ее концентрации приводит к возрастанию и уменьшению концентрации релаксаторов. В случае релаксаторов III типа (при 10 кГц) после введения примеси концентрация релаксаторов возрастает и достигает максимума при $T = 330$ К. Затем концентрация уменьшается в интервале 330–390 К, и дальнейшее повышение температуры до 500 К приводит к ее возрастанию.

Из вышеприведенных экспериментальных данных следует, что температурная зависимость относительной концентрации нейтральных комплексов носит сложный характер. Однако можно заметить некое квазиосциллирующее поведение этой зависимости. Таким образом, по мере возбуждения среды, с ростом температуры происходит осцилляция свойств кристалла.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим следующую цепь рассуждений, ориентируясь, для конкретности, на такое понятие как радиус взаимодействия дефектов. Пусть в кристалле имеются подвижные дефекты, в частности примеси, которые при достижении температуры T_1 могут входить в некоторую квазихимическую реакцию, в результате которой начинают образовываться взаимодействующие дефекты. Радиус этих взаимодействий (R) будет пропорционален некоторой степени концентрации свободных подвижных дефектов:

$$R = K_1 N_1^\gamma. \quad (1)$$

Показатель степени γ зависит от геометрии радиуса взаимодействующих дефектов и порядка реакции выпадения. Повысим температуру кристалла до T_2 . Пусть в кристалле появляются подвижные дефекты типа A_2 , эффективно взаимодействующие с примесями A_1 , и создаются комплексы $[A_1, A_2]$, которые не могут участвовать в образовании нейтральных комплексов: $A_1 + A_2 \rightarrow [A_1, A_2]$.

Естественно, в этом случае концентрация свободных примесей A_1 уменьшится, т.е. уменьшится и радиус взаимодействия дефектов. Повысим

лении о трофической цепи дефектов. Предложено математическое уравнение для радиуса взаимодействия дефектов в зависимости от температуры, качественно объясняющее осциллирующие свойства дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авилов А.Б., Арапов Б.А., Оксенгендлер Б.Л., Гусева М.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 5. С. 103.
2. *Авилов А., Оксенгендлер Б.Л., Юнусов М.С., Хамраева Р.* // Узбекский физ. журн. 1992. № 5. С. 47.
3. *Арапов Б., Авилов А.Б., Оксенгендлер Б.Л.* Радиационные дефектообразования и квазихимические реакции в неметаллических кристаллах. Бишкек: Илим, 2003. 120 с.
4. *Хамраева Р.* Электрофизические и структурные свойства без дислокационного кремния. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: ИЯФ АН РУз, 1991. 16 с.
5. *Гусева М.Б.* Ионная стимуляция процессов на поверхности твердого тела. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1988. 32 с.
6. *Заячук Д.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. № 7. С. 398.
7. *Арапов Т.Б., Садыкбекова А.О., Арапов Б.* // Междунар. журн. прикл. и фунд. исслед. 2016. № 8-1. С. 106.
8. *Николис Дж., Пригожин И.* Самоорганизация в равновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
9. *Кучинский П.В., Ломако В.М., Шахлевич Л.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 350.
10. *Абрахманов Б.М., Адиллов М.М., Ашууров Х.Б. и др.* Термоэлектрические свойства гранулированного кремния: материаловедческий и радиационный аспекты // Матер. IX междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе “Кремний 2012”. Санкт-Петербург, 2012. С. 273.
11. *Ашууров М.Х., Абрахманов Б.М., Ашууров Х.Б., Адиллов М.М.* Проблемы и перспективы технологии кремниевых преобразователей фотоактивного и теплового излучения // Матер. конф. “Микроэлектроника, нанозаррлар физикаси ва технологиялари Республика илмий-амалий анжумани”. Андижон, 2015. С. 171.
12. *Адиллов М.М., Ашууров М.Х., Ашууров Х.Б., Абрахманов Б.М.* Влияние внешнего давления и температуры на некоторые свойства гранулированного кремния // Матер. 7 междунар. конф. по физической электронике IPES-7. Ташкент, 2018. С. 100.
13. *Арапов Б., Орозбаева А.А., Садыкбекова А.* Методы измерения ионной электропроводности диэлектрических потерь в ионных кристаллах и полупроводниках // Матер. 12-й Респ. науч.-практ. конф. “Актуальные проблемы образовательного процесса в школе и ВУЗе”. Бишкек, 2015. С. 363.

Quasi-Oscillating Properties of Neutral Complex Defects during Thermal Annealing of Non-Metallic Crystals

B. Arapov^{1,*}, T. B. Arapov¹, A. O. Sadykbekova^{1,}**

¹*Osh State University, Osh, 723500 Kyrgyzstan*

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

***e-mail: sadykbekova@bk.ru*

The temperature dependence of the relative dielectric losses of the irradiated KCl–Ag crystal is investigated. It is established that neutral complex defects are caused by different types of relaxators and have different structures. The temperature quasi-oscillating dependence of the relative concentration of neutral complex defects, which cause dielectric losses at different frequencies, is established. The formation and decay of neutral complex defects based on the concept of the trophic chain of defects are theoretically substantiated. The concept of interaction radius is introduced, when mobile defects can enter a quasi-chemical reaction, and neutral complex defects begin to form. The radius of this interaction will be proportional to the concentration of free mobile defects. In the stationary mode, when kinetic equilibrium is established for all components of the trophic chain of defects, the equation for the temperature dependence of the radius of interaction of defects is considered, which explains the oscillating properties of the relative concentration of neutral complex defects in ionic crystals.

Keywords: radiation defects, dielectric losses, neutral complex defects, trophic chains of defects, nonmetallic crystals, oscillating properties.

УДК 539.1

КАНАЛИРОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ОКОЛО ПОВЕРХНОСТИ ПРОВОДНИКОВ И ПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. В. И. Высоцкий^а, *, М. В. Высоцкий^а, Н. В. Максютя^а

^аКиевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, 01033 Украина

*e-mail: vivysotskii@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Рассмотрены особенности ориентационного движения и каналирования заряженных частиц, движущихся в околоповерхностной потенциальной яме, структура которой сформирована поверхностной плоскостью кристалла и действием векторного потенциала электрического тока, протекающего сквозь кристалл или вдоль проводника, возле которого находится непроводящий кристалл. Ширина потенциальной ямы, формирующей режим околоповерхностного каналирования, зависит от толщины кристалла и плотности электрического тока и может изменяться в интервале от нескольких миллиметров до единиц микрометров при изменении плотности тока в интервале 1–1000 А/см². Процесс околоповерхностного каналирования в поле плоского проводника с током обеспечивает аномально слабое торможение частиц и может быть использован для транспортировки пучков частиц вдоль проводников с током на большое расстояние. Аналогичный режим аксиального каналирования характеризуется полным подавлением рассеяния и торможения пучка ионов при их движении в свободном пространстве вдоль поверхности цилиндрического проводника с током.

Ключевые слова: каналирование заряженных частиц, векторный потенциал, аксиальное и плоскостное каналирование, бездиссипативная транспортировка пучков протонов, электронов и позитронов.

DOI: 10.31857/S1028096021030171

ВВЕДЕНИЕ

Традиционная схема каналирования заряженных частиц соответствует их движению вдоль определенных кристаллографических направлений в объеме кристалла [1–4]. Этот режим ориентационного движения характеризуется сильным электростатическим взаимодействием движущихся частиц с ядрами и электронами атомов, локализованными около конкретных осей и плоскостей. Конкретный расчет такого взаимодействия осуществляется за счет использования скалярного потенциала атомов и ионов, усредненного вдоль этих кристаллографических направлений.

Такие особенности взаимодействия способствуют эффективному управлению траекторией частиц за счет влияния сильного внутрикристаллического поля, включая возможность отклонения пучка при внутреннем отражении от кристаллографических плоскостей слабо изогнутого кристалла [5], но одновременно ведут к быстрому деканалированию и невозможности использования каналирования для транспортировки частиц на большое расстояние. Очень малая длина деканалирования, не превышающая единиц или де-

сятков микрон, также приводит к малой эффективности генерации квазихарактеристического излучения, механизм которой непосредственно связан с межуровневыми радиационными переходами частицы при ее движении в режиме каналирования. Еще один недостаток внутриобъемного каналирования связан с неизбежной деградацией кристаллической решетки при прохождении сквозь кристалл интенсивных пучков частиц или при длительном пропускании малоинтенсивных пучков.

В работе рассмотрено влияние суммарного действия стандартного скалярного потенциала кристалла и дополнительного векторного потенциала на ориентационное движение частиц. Одним из эффективных и управляемых источников такого векторного потенциала является электрический ток, протекающий по проводящему кристаллу или по проводнику, около которого находится рассматриваемый диэлектрический кристалл. Проведенный анализ особенностей ориентационного движения заряженных частиц с импульсом $\mathbf{p} = e_p \mathbf{p}$ в вакууме непосредственно около внешней поверхности проводящего кристалла или при нахождении диэлектрического кристал-

ла около проводника с током $\mathbf{J} = \mathbf{e}_z J$ показывает возможность реализации каналирования заряженных частиц в свободном пространстве около поверхности кристалла.

ОСОБЕННОСТИ КАНАЛИРОВАНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ НАЛИЧИИ ВЕКТОРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОКОЛО КРИСТАЛЛА

Состояние и движение заряженных частиц при наличии как скалярного потенциала кристалла $V(\mathbf{r}) = q\phi(\mathbf{r})$, так и векторного потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_z A_z(\mathbf{r})$ (в том числе внешнего источника), но без учета влияния спина частиц, описывается уравнением Клейна–Гордона:

$$(\varepsilon - q\phi(\mathbf{r}))^2 \Psi(\mathbf{r}) = \left(\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 c^2 + m^2 c^4 \right) \Psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon = \sqrt{p_z^2 c^2 + m^2 c^4} + E \equiv \gamma m c^2 + E$ – полная энергия частицы, включающая продольную кинетическую энергию и энергию поперечного движения, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ – оператор импульса движущейся частицы.

Рассмотрим случай, когда источником векторного потенциала является электрический ток $\mathbf{J} = \mathbf{e}_z J$, протекающий непосредственно по исследуемому проводящему кристаллу (металлу или полупроводнику) или по плоскому проводнику, около поверхности которого находится непроводящий кристалл. После использования замены

$$\Psi(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_\perp) \exp\left(i \frac{p_z z}{\hbar}\right) \quad (2)$$

уравнение (1) принимает вид релятивистского аналога уравнения Шредингера:

$$\left[-\hbar^2 \Delta_\perp / 2\gamma m + U(r) \right] \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_\perp) = E_{\text{eff}} \tilde{\Psi}(\mathbf{r}_\perp); \quad (3)$$

$$U(r) = U_A(r) + U_V(r), \quad E_{\text{eff}} = E + E^2 / 2\gamma m c^2, \\ U_A(r) = -q A_e \sqrt{1 - 1/\gamma^2} + q^2 A^2 / 2\gamma m c^2, \quad (4) \\ U_V(r) = V(r) - (V(r))^2 / 2\gamma m c^2,$$

которое характеризует состояние движущейся частицы в лабораторной системе координат в присутствии векторного потенциала электрического тока \mathbf{A} . В этом уравнении суммарная потенциальная энергия $U(r)$ состоит из двух различных по своей природе компонент. “Скалярная” компонента потенциальной энергии $U_V(r)$ зависит от усредненного скалярного потенциала $V(\mathbf{r}) = q\langle\phi(\mathbf{r})\rangle$ конкретного материала рассматриваемого кристалла, и она аналогична случаю “стандартного” каналирования частиц в объеме кристалла. “Векторная” компонента потенциальной энергии $U_A(r)$ определяется векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$.

Для плоского проводника в форме пластины шириной L и толщиной $2a \ll L$, центральная плоскость которой расположена при $x = 0$, векторный потенциал электрического тока с плотностью $\mathbf{j} = \mathbf{e}_z j = \mathbf{e}_z J / 2aL$ определяется выражением:

$$\mathbf{A}(x) = \mathbf{e}_z A(x), \\ A = \begin{cases} -\pi x^2 j / c, & |x| \leq a \\ -(\pi a^2 j / c) \{2|x|/a - 1\}, & |x| \geq a. \end{cases} \quad (5)$$

Соответствующая этому потенциалу векторная часть $U_A(x)$ общей потенциальной энергии частицы (4) имеет вид:

$$U_A(x) = -q(\mathbf{e}_z \mathbf{e}_p) A \sqrt{1 - 1/\gamma^2} + q^2 A^2 / 2\gamma m c^2 = \\ = \begin{cases} \frac{\pi q x^2 j \sqrt{\gamma^2 - 1}}{c \gamma} + \left(\frac{\pi q x^2 j}{c} \right)^2 \frac{1}{2\gamma m c^2}, & |x| \leq a; \\ \frac{\pi q a^2 j \{2|x|/a - 1\} \sqrt{\gamma^2 - 1}}{c \gamma} + \left(\frac{\pi q a^2 j \{2|x|/a - 1\}}{c} \right)^2 \frac{1}{2\gamma m c^2}, & |x| \geq a. \end{cases} \quad (6)$$

В формуле (6) свободному движению положительно заряженных частиц с $q = e$ вдоль направления тока соответствует условие $q(\mathbf{e}_z \mathbf{e}_p) > 0$, которое определяет возрастающую потенциальную энергию за пределами проводника при $|x| \geq a$. При относительно небольшой плотности тока

$$j < \frac{2m c^2 \sqrt{\gamma^2 - 1}}{\pi q a^2 \{2|x|/a - 1\}} \quad (7)$$

вторым (нелинейным) слагаемым в выражении для $U_A(x)$ при $|x| \geq a$ можно пренебречь.

В типичной ситуации усредненная потенциальная энергия заряженной частицы с $q = e$ в пределах кристаллографической плоскости, где находятся все ядра и только небольшая часть атомных электронов, соответствует потенциальному барьеру высотой V_0 в случае положительно заряженных частиц (в частности, позитронов и протонов), движущихся под малым углом около этих

плоскостей. Возрастающая потенциальная энергия $U_A(x)$ (6) при $|x| \geq a$, формируемая векторным потенциалом тока, приводит к появлению потенциальной ямы, расположенной за пределами кристалла (около его поверхности).

Следует отметить, что в легких кристаллах некоторых типов с ионной связью имеет место инверсия структуры потенциала, и некоторые кристаллические плоскости представляют потенциальный барьер для каналируемых электронов и, соответственно, яму для протонов и позитронов. Такая ситуация имеет место, например, в кристалле LiH, в котором плоскости $(1\bar{1}1)$ и (111) из-за перехода электрона от атома лития к атому водорода при образовании ионной связи имеют суммарный отрицательный заряд и, соответственно, представляют потенциальный барьер для электронов [5, 6]. При использовании таких кристаллов эффект околоповерхностного каналирования будет реализовываться для отрицательно заряженных частиц с $q = -e$ при том же условии $q(\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_p) > 0$, что и в случае движения частиц против направления электрического тока.

Наличие отмеченных выше особенностей позволяет реализовать систему околоповерхностного (за пределами кристалла) каналирования заряженных частиц в потенциальной яме, примыкающей к внешней поверхности кристалла. Структура этой ямы близка к несимметричному треугольнику, а ее эффективная ширина, определяемая из условия равенства максимальной потенциальной энергии на обеих стенках ямы, определяется формулой:

$$\Delta x \approx \frac{cV_0}{2\pi|q|aj\sqrt{1-1/\gamma^2}}, \quad (8)$$

в которой V_0 – высота усредненного по продольной координате потенциального барьера кристаллической плоскости, находящейся на поверхности кристалла.

Общая структура потенциальной энергии релятивистских позитронов в объеме и около поверхности проводящих кристаллов типа Ge толщиной $2a = 2$ см при типичной высоте $V_0 \approx 50$ эВ усредненного потенциала плоскости и разной плотности тока ($j = 1, 2, 3$ А/см²) представлена на рис. 1. Структура приповерхностной потенциальной ямы выделена замкнутой штриховой линией. Видно, что эта несимметричная яма по своей структуре схожа с треугольной ямой с вертикальной внутренней стенкой, близкой к прямолинейной внешней стенке. Можно отметить, что, хотя типичные потенциальные ямы для внутриобъемного каналирования в кристаллах (как плоскостного, так и аксиального, в том числе каналирования внутри нанотрубок) имеют, как правило,

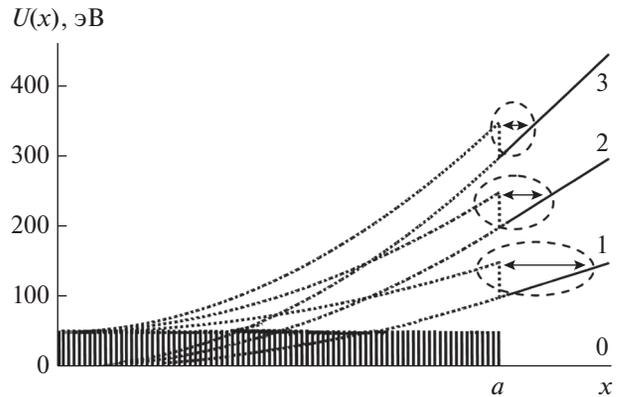


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии $U(x)$ положительно заряженной частицы в объеме и около поверхности (при $x > a$) проводящего кристалла толщиной $2a = 2$ см при протекании тока с плотностью $j = 0, 1, 2$ и 3 А/см² (значения указаны возле каждой кривой). Расчеты проведены при использовании типичного усредненного потенциала кристаллической плоскости $V_0 = 50$ эВ. Стрелками показана ширина приповерхностной потенциальной ямы.

симметричный вид, нет никаких ограничений на каналирование частиц в такой приповерхностной несимметричной яме.

На рис. 2 представлена более детальная структура внутренней “стенки” этой потенциальной ямы, примыкающей к плоскости на поверхности кристалла. Видно, что при возрастании плотности тока увеличивается суммарная потенциальная энергия частицы и формируется изменяющаяся по ширине потенциальная яма в области пространства за крайней плоскостью кристалла. Из результатов расчета следует, что в указанном интервале параметров электрического тока ширина околоповерхностной потенциальной ямы соответствует нескольким миллиметрам и уменьшается в соответствии с формулой (8) при возрастании плотности тока. Эта закономерность сохраняется и при использовании более высокой плотности тока – при увеличении плотности тока до $j = 10^3$ А/см² ширина ямы уменьшается до $\Delta x \approx 2.7$ мкм. Общая потенциальная энергия заряженной частицы (в частности, энергия, которая соответствует дну потенциальной ямы) резко возрастает от нескольких сотен эВ до десятков и сотен кэВ. Для медленных частиц (в частности, протонов) ширина плоскостной потенциальной ямы при тех же параметрах кристалла и тока возрастает пропорционально величине $(1 - 1/\gamma^2)^{-1}$.

Легко убедиться, что учет спина движущихся частиц не влияет на характер рассматриваемого режима околоповерхностного каналирования. Это следует из простых оценок. При протекании

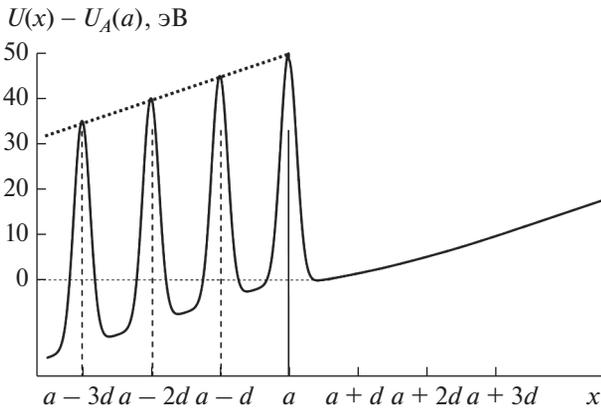


Рис. 2. Структура потенциальной энергии частицы около плоской поверхности проводящего кристалла с током или кристалла, расположенного около поверхности плоского проводника.

тока через рассматриваемый проводящий кристалл (или через плоский проводник, находящийся непосредственно возле диэлектрического кристалла шириной L и толщиной $2a \ll L$) около его поверхности формируется магнитное поле. Его напряженность при условии $2a \ll L$ вычисляется с помощью интегральной теоремы Гаусса и равна величине

$$H = 2\pi aj/c. \quad (9)$$

$$U_A(r) = \begin{cases} (\mathbf{e}_z \mathbf{e}_p) \frac{qJ(r/R)^2 \sqrt{\gamma^2 - 1}}{\gamma c} + \frac{q^2 J^2 (r/R)^4}{2\gamma m c^4}, & r \leq R; \\ (\mathbf{e}_z \mathbf{e}_p) \frac{qJ \sqrt{\gamma^2 - 1}}{\gamma c} \left\{ 1 + 2 \ln \frac{r}{R} \right\} + \frac{q^2 J^2}{2\gamma m c^4} \left\{ 1 + 2 \ln \frac{r}{R} \right\}^2, & r \geq R. \end{cases} \quad (12)$$

Общие закономерности движения частиц в таком потенциале подобны режиму движения в поле плоского тока и также требуют выполнения условия $(\mathbf{e}_z \mathbf{e}_p)q > 0$. Одно из отличий связано с более медленным (логарифмическим) законом возрастания величины $U_A(r)$ по сравнению со степенным законом, соответствующим плоскому проводнику с током. Это обстоятельство приводит к существенно большей ширине аксиально-симметричной потенциальной ямы, существующей около поверхности проводника с током.

На рис. 3 и 4 представлены результаты расчета структуры потенциальной энергии релятивистских позитронов (рис. 3) и нерелятивистских протонов (рис. 4), движущихся около поверхности цилиндрических проводников с током. Видно, что при выполнении необходимого условия $(\mathbf{e}_z \mathbf{e}_p)q > 0$ за пределами проводника с током существует возрастающий потенциальный барьер (внешняя “стенка” потенциальной ямы). Из дан-

При изменении плотности тока в интервале $j = 1-1000$ А/см² напряженность магнитного поля изменяется в интервале 0.6–600 Э. Энергия взаимодействия спинового магнитного момента позитрона с таким полем очень мала:

$$W_{\mu H} = -(\boldsymbol{\mu} \mathbf{H}) \approx 10^{-10} - 10^{-6} \text{ эВ} \quad (10)$$

и на много порядков меньше векторной компоненты потенциальной энергии U_A . У протонов спиновый магнитный момент (и, соответственно, энергия этого магнитного взаимодействия) еще меньше, и такой эффект также может не учитываться.

Аналогичным образом можно рассмотреть особенности околоповерхностного каналирования заряженных частиц возле цилиндрического проводника с током. В случае однородного проводника в форме цилиндра с радиусом R векторный потенциал электрического тока J описывается выражением:

$$\mathbf{A} = \mathbf{e}_z A = \begin{cases} -\mathbf{e}_z J r^2 / c R^2, & r \leq R \\ -\mathbf{e}_z (J/c) \{ 1 + \ln(r^2/R^2) \}, & r \geq R. \end{cases} \quad (11)$$

Векторная часть $U_A(r)$ общей потенциальной энергии заряженной частицы, движущейся около цилиндрического проводника с током, находится из соотношений (3) и (4) и имеет вид:

ных, представленных на рис. 3, следует, что высота потенциального барьера для каналируемых электронов и позитронов очень резко возрастает с увеличением тока в проводнике, достигая 300–400 кэВ при протекании тока несколько килоампер. Также видно, что глубина потенциальной ямы существенно возрастает при увеличении продольной скорости частиц. Это наглядно видно из данных, представленных на рис. 4. Высота потенциального барьера, формируемого векторным потенциалом тока, для движущихся протонов оказывается во много раз меньше, чем для легких и более быстрых частиц.

Следует отметить, что эффективная внутренняя “стенка” аксиальной потенциальной ямы может быть реализована как при использовании проводников с полированной поверхностью, так и за счет специфики аксиального движения частиц обоих знаков (но, естественно, при их движении в противоположных направлениях) и без

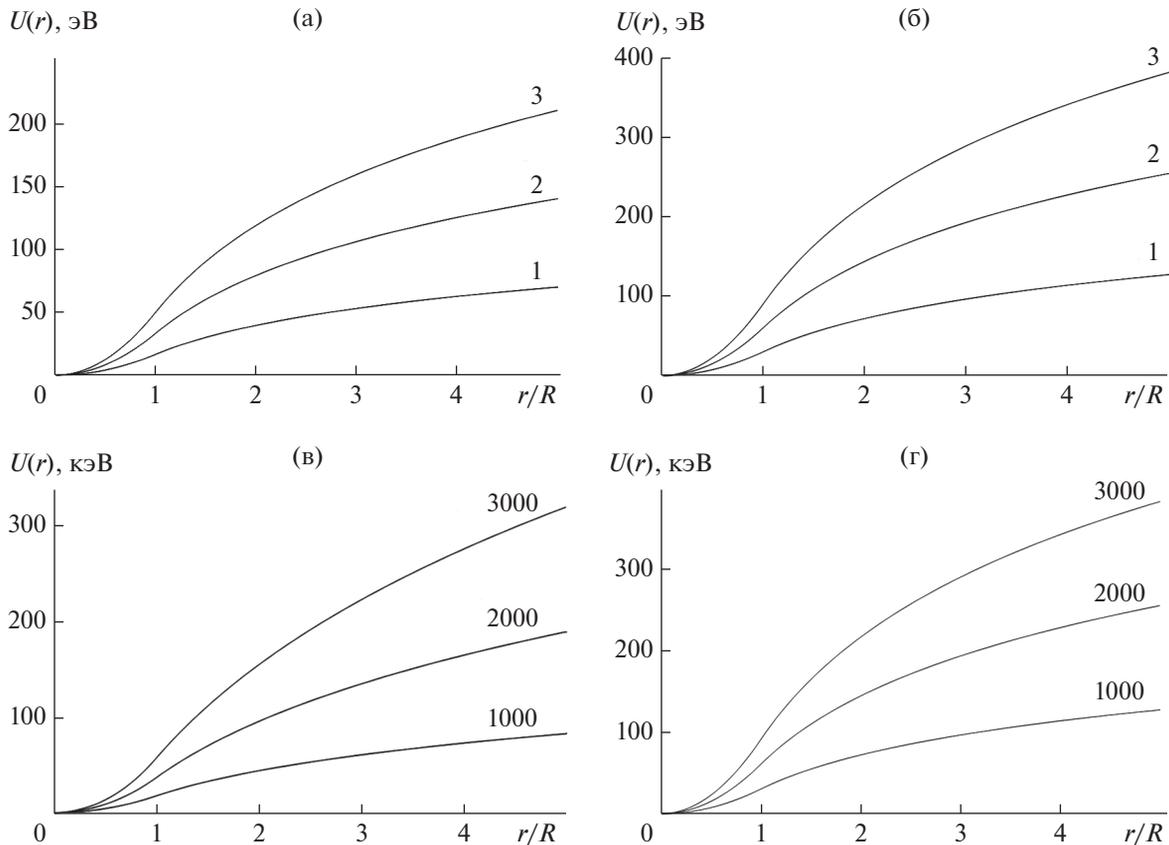


Рис. 3. Изменение структуры аксиального отражающего барьера, формируемого током J в цилиндрическом проводнике с радиусом R для движущихся около проводника электронов и позитронов с энергией 100 кэВ (а, в) и 100 МэВ (б, г). Величина тока $J = 1, 2, 3, 1000, 2000, 3000$ А указана около соответствующей кривой.

требования существования реального потенциального барьера на поверхности проводника. Этот эффект, как и в случае любого аксиального движения, обусловлен большой центробежной энергией

$$T(r) = L^2/2\gamma m r^2 = \hbar^2 l(l+1)/2\gamma m r^2, \quad (13)$$

связанной с моментом количества движения L и большими орбитальными квантовыми числами $l \gg 1$ движущихся частиц.

Такая система качественно похожа на режим аксиального каналирования в объеме пустотелых углеродных нанотрубок, но имеет то несомненное преимущество, что роль отражающей поверхности такой нанотрубки выполняет поле векторного потенциала постоянного тока, протекающего по тонкому цилиндрическому проводнику.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные особенности формирования одномерной или двумерной аксиальной потенциальной ямы около поверхности проводника с током позволяют прогнозировать возможность эф-

фективного и бездиссипативного каналирования быстрых и медленных заряженных частиц около поверхности (вне объема) как ориентированных токопроводящих кристаллов, так и “обычных” цилиндрических проводников.

Параметры потенциальных ям (их глубина и ширина) существенно зависят от энергии продольного движения частиц и от величины тока, протекающего по этим проводникам. При относительно слабом токе несколько ампер (для цилиндрического проводника) и при плотности тока $1-3$ А/см² (для плоского проводника) глубина потенциальной ямы сопоставима с глубиной аналогичной ямы кристаллической плоскости при “стандартном” каналировании или значительно превышает ее. При возрастании тока высота удаленного от проводника потенциального барьера (одна из “стенок” потенциальной ямы) быстро возрастает и при токе несколько килоампер может достигать для релятивистских частиц несколько сотен кэВ.

Ширина ямы зависит от сечения и формы проводника, а также от величины и плотности тока и

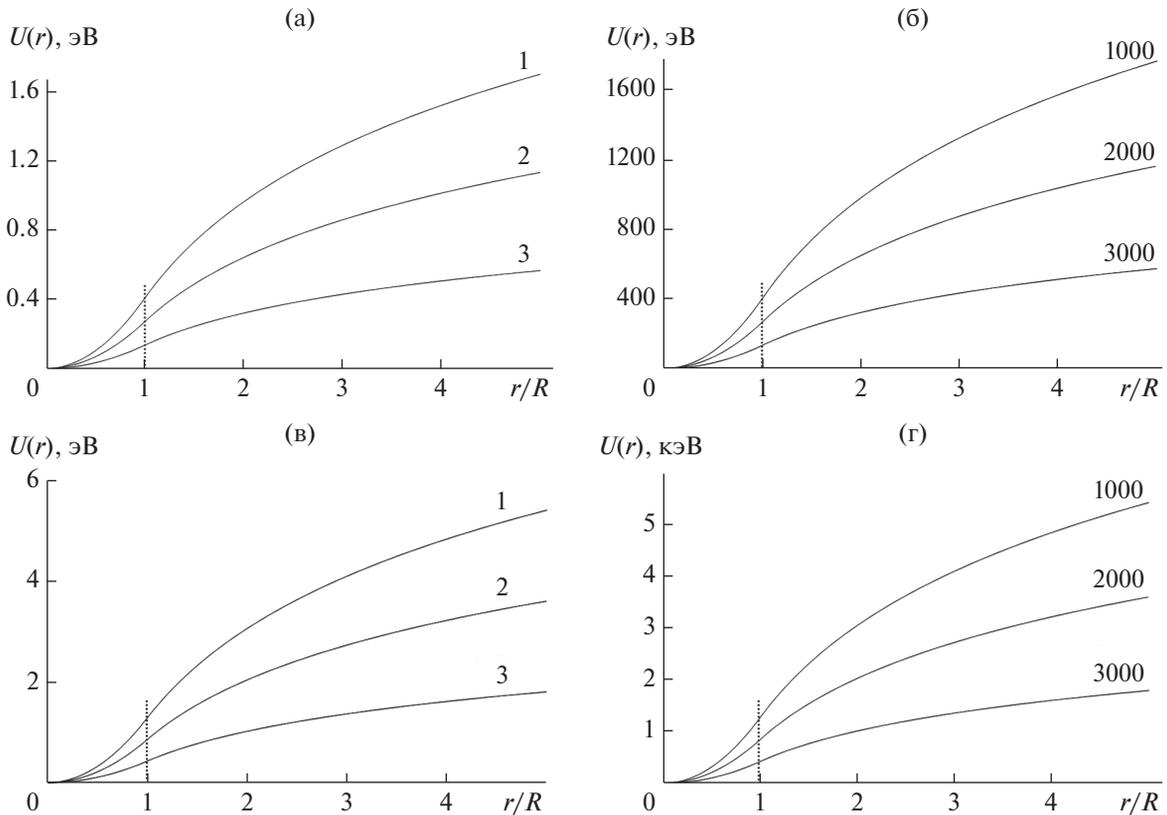


Рис. 4. Изменение характеристик аксиального отражающего барьера, формируемого током J в цилиндрическом проводнике с радиусом R для протонов с энергией 10 кэВ (а, б) и 100 кэВ (в, г), движущихся вдоль проводника. Величина тока $J = 1, 2, 3, 1000, 2000, 3000$ А указана около соответствующей кривой.

энергии частицы. При увеличении силы тока яма сужается и ее центр приближается к поверхности проводника. Основное преимущество такого “внеобъемного” каналирования связано с очень существенным ослаблением процессов рассеяния и торможения частиц, а в случае аксиального каналирования частиц любого знака — с практически полным устранением этих диссипативных процессов. Наличие такой потенциальной ямы, “привязанной” к поверхности проводника, но отделенной от нее, позволяет реализовать простой и принципиально новый механизм управляемой транспортировки частиц вдоль проводников с током на большое расстояние, не требующий громоздких и сложных систем фокусирующих магнитов и других методов управления пучками частиц. Большая высота внешней “стенки” потенциальной ямы, создаваемой векторным потенциалом тока, позволяет эффективно удерживать пучок в режиме управляемого каналирования при изгибах и поворотах проводника. При периодической модуляции тока в проводящем кристалле в такой системе возможна реализация ондулятора [6] с переменными параметрами, в системе которого возможна реализация источни-

ков квазикогерентного спонтанного и вынужденного рентгеновского излучения с использованием пучков релятивистских электронов.

Кроме того, в такой периодически модулированной системе возможно формирование когерентных коррелированных состояний пучка медленных протонов [7–17], что ведет к синхронизации и резкому возрастанию флуктуаций их поперечной энергии в радиальном направлении. Амплитуда этих флуктуаций может намного превышать энергию их поступательного движения [10–16].

Еще одна особенность каналирования в поле тока около проводящих кристаллов связана с большой эффективностью удержания частиц при изгибе поверхности кристалла. Такую задачу в случае внутрикристаллического каналирования рассматривали во многих работах (например, в обзоре особенностей каналирования быстрых частиц в изогнутых кристаллах [18]), и соответствующую методику расчета можно использовать для данной задачи.

При локальном изгибе радиусом R одной из стенок потенциальной ямы (поверхности проводящего кристалла) и, соответственно, аналогич-

ном изгибе другой (полевой) стенки уравнение движения быстрой частицы в локальной системе с координатой x' , перпендикулярной поверхности стенки, и координатой z вдоль этой стенки, имеет вид [18]:

$$pv \frac{d^2 x'}{dz^2} + \frac{d}{dx'}(U(x') + x'pv/R) = 0. \quad (14)$$

В этой формуле величина $U(x') < 0$ отсчитывается от вершины потенциального барьера, соответствующего пограничной плоскости кристалла, а сумма двух слагаемых $U_{\text{эф}}(x') = U(x') + x'pv/R$ отвечает глубине эффективной потенциальной ямы. Второе слагаемое в этой формуле соответствует центробежной энергии и определяется центробежной силой pv/R . Видно, что при удалении от внутренней плоскости изогнутой потенциальной ямы возрастает энергия центробежного движения и, соответственно, уменьшается глубина эффективной потенциальной ямы. Минимальный радиус кривизны R_{min} , при котором частица будет локализованной в яме, отвечает условию:

$$R_{\text{min}} = pv \left/ \left| \frac{dU(x')}{dx'} \right| \right. = \sqrt{\gamma^2 - 1} mvc \left/ \left| \frac{dU(x')}{dx'} \right| \right. \quad (15)$$

При изгибе поверхности кристалла в направлении, противоположном внешней (полевой) стенке, величина $U(x')$ соответствует потенциальной энергии этой внешней стенки, которая характеризуется градиентом $\left| \frac{dU(x')}{dx'} \right| \approx V_0/x'$. Как следует из формулы (8), ширина приповерхностной потенциальной ямы для быстрых позитронов при плотности тока $j = 100$ А/см² и толщине кристалла $2a = 2$ см равна $\Delta x \approx x' \approx 2.7 \times 10^{-3}$ см. В этом случае минимальный радиус изгиба поверхности кристалла, при котором быстрые позитроны удерживаются в режиме каналирования, соответствует величине $R_{\text{min}} \approx 30\sqrt{\gamma^2 - 1}$ см. При увеличении плотности тока и толщины кристалла величина R_{min} уменьшается пропорционально $1/aj$, а при увеличении массы частиц (в случае протонов) возрастает пропорционально их массе. Комбинация этих параметров позволяет реализовать режим устойчивого каналирования при достаточно малом радиусе изгиба. Аналогичные соотношения для R_{min} могут быть получены при изгибе цилиндрического проводника с током.

Рассмотренный метод управляемой транспортировки пучков на большое расстояние технологически реализовать намного проще, чем, например, использование для такой же цели коротких углеродных нанотрубок [19–21]. Другие потенци-

ально возможные методы использования “приповерхностного” каналирования (включая задачи, обсуждаемые в [22]) будут рассмотрены позже.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линдхард Й. // УФН. 1960. Т. 99. Вып. 2. С. 249.
2. Gemmel D.S. // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. № 1. P. 129.
3. Оцуки Е.Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985. 280 с.
4. Барышевский В.Г. Каналирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. Минск: Изд-во БГУ, 1982. 253 с.
5. Бирюков В.М., Котов В.И., Чесноков Ю.А. // УФН. 1994. Т. 164. Вып. 10. С. 1017.
6. Смоляков Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 76.
7. Schrödinger E. // Ber. Kgl. Akad. Wiss. 1930. V. 24. P. 296.
8. Robertson H.P. // Phys. Rev. A. 1930. V. 35. P. 667.
9. Додонов В.В., Манько В.И. // Тр. ФИАН. 1987. Т. 183. С. 71.
10. Додонов В.В., Климов А.В., Манько В.И. // Тр. ФИАН. 1991. Т. 200. С. 56.
11. Vysotskii V.I., Vysotskiy M.V. // Eur. Phys. J. A. 2013. V. 49. Iss. 8. P. 99.
12. Vysotskii V.I., Adamenko S.V., Vysotskiy M.V. // Ann. Nucl. En. 2013. V. 62. P. 618.
13. Высоцкий В.И., Высоцкий М.В. // ЖЭТФ. 2014. Т. 118. Вып. 4. С. 534.
14. Высоцкий В.И., Высоцкий М.В. // ЖЭТФ. 2015. Т. 120. Вып. 2. С. 246.
15. Высоцкий В.И., Высоцкий М.В., Bartalucci S. // ЖЭТФ. 2018. Т. 154. С. 560.
16. Высоцкий В.И., Высоцкий М.В. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 6. С. 1009.
17. Bartalucci S., Vysotskii V.I., Vysotskiy M.V. // Phys. Rev. Accel. Beams. 2019. V. 22. № 5. P. 054503.
18. Бирюков В.М., Котов В.И., Чесноков Ю.А. // УФН. 1994. Т. 164. Вып. 10. С. 1017.
19. Геворкян Л.Г., Испирян К.А., Испирян Р.К. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 304.
20. Miskovic Z.L. // Rad. Eff. Def. Solids. 2007. V. 162. № 3–4. P. 185.
21. Матюхин С.И., Фроленков К.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 23.
22. Высоцкий В.И., Высоцкий М.В., Корнилова А.А. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. Вып. 4. С. 645.

Channeling of Charged Particles near the Surface of Conductors and Conducting Crystals

V. I. Vysotskii^{1,*}, M. V. Vysotskyi¹, N. V. Maksyuta¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kiev, Kiev, 01033 Ukraine*

**e-mail: vivysotskii@gmail.com*

The features of the orientational motion and channeling of charged particles moving in a near-surface potential well, the structure of which is formed by the surface plane of the crystal and by the action of the vector potential of electric current flowing through the crystal or along the conductor near which there is a non-conducting crystal, are considered. The width of the potential well forming the near-surface channeling regime depends on the crystal thickness and the electric current density and varies in the range from several millimeters to a few micrometers when the current density varies in the range 1–1000 A/cm². The process of near-surface channeling in the field of a flat current-carrying conductor provides an abnormally weak deceleration of particles and can be used to transport particle beams along conductors with a current over a long distance. A similar mode of axial channeling is characterized by complete suppression of scattering and deceleration of the ion beam as ions move in free space along the surface of a cylindrical conductor with a current.

Keywords: channeling of charged particles, vector potential, axial and planar channeling, nondissipative transport of beams of protons, electrons and positrons.