# Номер 5, 2022

Нейтронный фурье-стресс-дифрактометр FSS на реакторе ИБР-2: результаты модернизации и перспективы дальнейшего развития	
Г. Д. Бокучава, А. А. Круглов, И. В. Папушкин, В. В. Журавлев, Т. Б. Петухова, С. М. Мурашкевич, Л. А. Трунтова, Н. Д. Зернин	3
Динамика перемагничивания сплава Гейслера обменно-связанного с синтетическим антиферромагнетиком	
Ю. П. Кабанов, Robert D. Shull, Chao Zheng, Philip W. T. Pong, Daniel B. Gopman, И. В. Шашков	14
Фотоэлектронные процессы при облучении наночастицы магнетита монохроматическим рентгеновским пучком	
В. В. Сафронов, Е. А. Созонтов	21
Модифицирование поверхности углеродного волокна высокодозным облучением ионами углерода	
А. М. Борисов, Е. А. Высотина, Е. С. Машкова, М. А. Овчинников, М. А. Тимофеев	26
Особенности процесса пропитки четырехмерных каркасов при изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов	
А. А. Антанович, С. А. Колесников, Д. С. Максимова	33
Компьютерное моделирование фазовых переходов в трехмерных слабо разбавленных спиновых системах	
А. К. Муртазаев, А. Б. Бабаев	37
Влияние ионно-лучевой обработки на структуру и свойства пленок оксида титана	
А. К. Габова, П. Н. Крылов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова	42
Моделирование электрических свойств самоорганизованных островковых пленок полярных молекул C <sub>60</sub> F <sub>18</sub> на химически неактивных поверхностях	
А. В. Горячевский, Л. П. Суханов, А. М. Лебедев, Н. Ю. Свечников, К. А. Меньшиков, Р. Г. Чумаков, В. Г. Станкевич	51
К вопросу об ACM-измерениях вектора силы взаимодействия посредством интерферометрии, оптического рычага и пьезорезистивного метода	
А. В. Анкудинов	67
Механизмы и кинетика осаждения защитных танталовых покрытий безводородным методом CVD	
А. Н. Лубнин, В. И. Ладьянов, Б. Е. Пушкарев, И. В. Сапегина, Р. Р. Файзуллин, С. Ю. Трещёв	74
О сильном увеличении амплитуды волновой функции массивной нерелятивистской частицы, падающей на кристалл (одномерное приближение)	
А. А. Крайский, А. В. Крайский	84
Влияние асимметрии отражения на выход параметрического рентгеновского излучения электронов в кристаллах	
А. В. Бердниченко, И. Е. Внуков, Ю. А. Гопонов, Р. А. Шатохин, Ү. Takabayashi	94
Исследование воздействия диэлектрического барьерного разряда на морфологию поверхности и физико-химические свойства пирротина и халькопирита	
И. Ж. Бунин, И. А. Хабарова	103
Структура и свойства поверхности стали 45 после электровзрывного боромеднения и электронно-пучковой обработки	
Е. С. Ващук, Е. А. Будовских, К. В. Аксёнова, Л. П. Бащенко, В. Е. Громов	108

=

# Contents

-

\_

# No. 5, 2022

<ul> <li>Neutron Fourier Stress Diffractometer FSS at IBR-2 Reactor:</li> <li>Results of Upgrade and Further Development Prospects</li> <li>G. D. Bokuchava, A. A. Kruglov, I. V. Papushkin, V. V. Zhuravlev, T. B. Petukhova,</li> <li>S. M. Murashkevich, L. A. Truntova, N. D. Zernin</li> </ul>	3
Magnetization Reversal Dynamics of Heusler Alloy Exchange-Coupled with Synthetic Antiferromagnet Yu. P. Kabanov, Robert D. Shull, Chao Zheng, Philip W. T. Pong, Daniel B. Gopman, I. V. Shashkov	14
Photoelectronic Processes when Irradiating Magnetite Nanoparticle with a Monochromatic X-Ray Beam V. V. Safronov, E. A. Sozontov	21
Modification of the Carbon Fiber Surface under High-Fluence Irradiation with Carbon Ions	
A. M. Borisov, E. A. Vysotina, E. S. Mashkova, M. A. Ovchinnikov, M. A. Timofeev	26
Features of the Impregnation of Four-Dimensional Frames in the Manufacture of Carbon–Carbon Composite Materials <i>A. A. Antanovich, S. A. Kolesnikov, D. S. Maksimova</i>	33
Computer Simulation of Phase Transitions in Three-Dimensional Weakly Diluted Spin Systems	
A. K. Murtazaev, A. B. Babaev	37
Influence of Ion Beam Processing on the Structure and Properties of Titanium Oxide Films A. K. Gabova, P. N. Krylov, R. M. Zakirova, I. V. Fedotova	42
<ul> <li>Modeling of the Electrical Properties of Self-Assembled Island-Type Films of Polar</li> <li>C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> Molecules on Chemically Inactive Surfaces</li> <li><i>A. V. Goryachevskiy, L. P. Sukhanov, A. M. Lebedev, N. Yu. Svechnikov,</i></li> <li><i>K. A. Menshikov, R. G. Chumakov, V. G. Stankevich</i></li> </ul>	51
AFM Measurements of the Interaction Force Vector by Means of Interferometry, Optical Beam Deflection and Piezoresistive Method <i>A. V. Ankudinov</i>	67
Mechanisms and Kinetics of Protective Tantalum Coatings Deposition by the Hydrogen-Free CVD Method	0.
A. N. Lubnin, V. I. Ladyanov, B. E. Pushkarev, I. V. Sapegina, R. R. Faizullin, S. Yu. Treschev	74
On a Strong Increase in the Amplitude of the Wave Function of a Massive Non-Relativistic Particle Falling on a Crystal (One-Dimensional Approximation) <i>A. A. Kraiski, A. V. Kraiski</i>	84
Effect of Reflection Asymmetry on the Output of Parametric X-Ray Radiation of Electrons in Crystals <i>A. V. Berdnichenko, I. E. Vnukov, Y. A. Goponov, R. A. Shatokhin, Y. Takabayashi</i>	94
Study of the Effect of a Dielectric Barrier Discharge on Surface Morphology and Physico-Chemical Properties of Pyrrhotite and Chalcopyrite <i>I. Zh. Bunin and I. A. Khabarova</i>	103
Structure and Properties of Steel 45 Surface after Electroexplosive Borocoppering	
<i>E. S. Vashchuk, E. A. Budovskikh, K. V. Aksenova, L. P. Bashchenko, V. E. Gromov</i>	108

УДК 539.171.4:539.3

# НЕЙТРОННЫЙ ФУРЬЕ-СТРЕСС-ДИФРАКТОМЕТР FSS НА РЕАКТОРЕ ИБР-2: РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ

© 2022 г. Г. Д. Бокучава<sup>*a*, \*</sup>, А. А. Круглов<sup>*a*</sup>, И. В. Папушкин<sup>*a*</sup>, В. В. Журавлев<sup>*a*</sup>, Т. Б. Петухова<sup>*a*</sup>, С. М. Мурашкевич<sup>*a*</sup>, Л. А. Трунтова<sup>*a*</sup>, Н. Д. Зернин<sup>*a*</sup>

> <sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия \*e-mail: Gizo.Bokuchava@jinr.ru

Поступила в редакцию 18.07.2021 г. После доработки 18.09.2021 г. Принята к публикации 25.09.2021 г.

Нейтронный фурье-дифрактометр FSS (Fourier Strain Scanner) использовался в 1990–2010 гг. на стационарном реакторе FRG-1 в научно-исследовательском центре GKSS (Геестахт, Германия) для исследования остаточных напряжений в конструкционных материалах и промышленных изделиях. В 2010 г. реактор FRG-1 был окончательно выведен из эксплуатации. В связи с этим дифрактометр FSS в 2014 г. был перевезен в Лабораторию нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ (Дубна, Россия) и размещен на канале № 13 импульсного реактора ИБР-2. Представлены результаты проведенной модернизации прибора и дальнейшие перспективы его развития.

**Ключевые слова:** дифракция нейтронов, фурье-дифрактометр, метод обратного времени пролета, остаточные напряжения, микродеформации.

DOI: 10.31857/S1028096022050077

## введение

Фурье-дифрактометр FSS (Fourier Strain Scanner) на стационарном реакторе FRG-1 в научноисследовательском центре GKSS (Геестахт, Германия) [1] изначально был создан и оптимизирован для исследования внутренних напряжений в конструкционных материалах и промышленных изделиях с помощью дифракции нейтронов высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 4 \times 10^{-3}$ , d – межплоскостное расстояние). После остановки реактора FRG-1 дифрактометр FSS был перевезен в Лабораторию нейтронной физики им. И.М. Франка (ЛНФ) ОИЯИ (Дубна, Россия) и установлен на канале № 13 импульсного реактора ИБР-2. В настоящее время помимо проведения научных исследований важным направлением научно-методической деятельности на FSS является дальнейшее развитие нейтронного корреляционного метода обратного времени пролета (RTOF-метода, RTOF – Reverse Time of Flight) для анализа упругого рассеяния нейтронов в кристаллах, а также разработка и тестирование новых детекторов, детекторной электроники и электроники накопления данных. На FSS возможно апробирование новых идей корреляционной нейтронной спектрометрии, которые можно в дальнейшем использовать на создаваемом Европейском импульсном источнике нейтронов ESS и новом нейтронном источнике ЛНФ. FSS по своему устройству аналогичен существующим на ИБР-2 фурье-дифрактометрам ФСД [2] и ФДВР [3]. Но в отличие от этих дифрактометров FSS изначально имел среднюю длину пролетной базы между фурье-прерывателем и детектором ( $L \approx 12.37$  м) и сравнительно низкую максимальную скорость вращения прерывателя ( $\Omega_{max} = 2000$  об./мин).

### АДАПТАЦИЯ И МОДЕРНИЗАЦИЯ ДИФРАКТОМЕТРА FSS НА РЕАКТОРЕ ИБР-2

За прошедшие несколько лет был проведен большой объем работ по строительству канала № 13, который ранее на реакторе ИБР-2 не использовался, развитию его инфраструктуры, созданию биологической защиты, а также по установке и адаптации основных узлов FSS к работе на импульсном источнике и выполнению первых тестовых экспериментов [4] (рис. 1). Основными узлами дифрактометра FSS являются стальной конический коллиматор, зеркальный нейтроновод, фурье-прерыватель, гониометр для установки образца, два 90°-детектора и электроника накопления и управления.



Рис. 1. Схема размещения дифрактометра FSS на канале № 13 реактора ИБР-2.



**Рис. 2.** Первый спектр высокого разрешения образца железа ARMCO, измеренный на FSS детектором Ost и обработанный методом Ритвельда (a). Функция разрешения FSS, измеренная детекторами Ost (*1*) и West (*2*) при максимальной скорости прерывателя  $\Omega_{\text{max}} = 2000$  об./мин (б).

#### Зеркальный нейтроновод

В закладную трубу канала № 13 перед зеркальным нейтроноводом установлен стальной коллиматор конической формы, который предназначен для уменьшения радиационной нагрузки на все последующие элементы установки. Для согласования с нейтроноводом входное и выходное отверстия коллиматора имеют прямоугольные сечения. Угловые размеры отверстий конического коллиматора таковы, что входное сечение нейтроновода полностью засвечено видимой поверхностью замедлителя. Нейтроновод расположен между фурье-прерывателем и образцом и предназначен для выведения из пучка быстрых нейтронов и у-лучей, а также снижения потерь при транспортировке потока тепловых нейтронов к образцу. На первом этапе для формирования падающего пучка тепловых нейтронов на FSS был установлен штатный зеркальный изогнутый нейтроновод с поперечным сечением 15 × 108 мм, радиусом кривизны 1900 м и зеркальным покрытием с критическим индексом m = 1. Однако данная конфигурация нейтроновода не позволяет выйти из прямой видимости пучка, что приводит к нежелательному фону на образце. Характеристическая длина волны нейтроновода составляет  $\lambda_c =$ = 2.34 Å, что приводит к потере дифракционных пиков в случае межплоскостных расстояний меньше 1 Å (рис. 2) и значительно усложняет работу с образцами конструкционных сталей и сплавов (основной сегмент исследований). Кроме того, длительная эксплуатация (более 30 лет) вблизи активной зоны стационарного реактора FRG-1 вызвала значительные радиационные повреждения зеркального покрытия нейтроновода и ухудшение его характеристик, что привело к большим потерям интенсивности на образце.

Поэтому с целью улучшения характеристик дифрактометра были выполнены расчеты и определены основные параметры нового зеркального



**Puc. 3.** Характеристическая длина волны  $\lambda_c$  в зависимости от радиуса изгиба *R* зеркального нейтроновода (а). Функция пропускания *T*( $\lambda$ ) в зависимости от длины волны нейтронов  $\lambda$  (б). Расчеты выполнены для ширин окна нейтроновода a = 20 (1, 4), 15 (2, 5), 10 мм (3, 6) и критических индексов зеркального покрытия m = 1 (1–3), 2 (4–6).

нейтроновода с более подходящими характеристиками (рис. 3). Новый зеркальный нейтроновод в стальном вакуумном кожухе, установленный на FSS, позволил увеличить поток нейтронов в области коротких длин волн в несколько раз, снизить фон, создаваемый быстрыми нейтронами и гамма-излучением, и заметно уменьшить характеристическую длину волны. Нейтроновод спроектирован плоскопараллельным в горизонтальной плоскости (ширина окна a = 10 мм) и линейно сходящимся в вертикальной плоскости (высота входного окна 126 мм, выходного – 50 мм). Общая длина нейтроновода 17.32 м, длина прямого конечного участка 2.8 м. Секции нового нейтроновода покрыты суперзеркальными стеклами на основе Ni/Ti с критическим индексом m = 2. Радиус кривизны нейтроновода составляет R = 1900 м, характеристическая длина волны  $\lambda_c =$ = 0.95 Å (рис. 4a). На выходе зеркального нейтроновода установлена автоматизированная диафрагма (JJ X-Ray, Дания) из карбида бора с регулируемой апертурой  $(0-30) \times (0-80)$  мм для формирования падающего пучка необходимых размеров на исследуемом образце. Сравнительный анализ спектральных распределений, измеренных со старым и новым нейтроноводами, показал существенный сдвиг спектра в область коротких длин волн  $(\Delta \lambda \approx 1.4 \text{ Å})$ , что значительно расширяет рабочий диапазон в этой области. При этом наблюдается значительное снижение фона, создаваемого быстрыми нейтронами и гамма-излучением (рис. 4б).

Кроме того, значительное увеличение интенсивности в коротковолновой области дифракционного спектра вследствие замены нейтроновода позволяет уверенно регистрировать до 14 дифракционных пиков в случае ферритной стали (рис. 5а). Уровень разрешающей способности дифрактометра с новым нейтроноводом, определенный по стандартному образцу, составил  $\Delta d/d \approx 5.6 \times 10^{-3}$ при d = 2 Å и  $\Omega_{\text{max}} = 2000$  об./мин, рабочий диапазон межплоскостных расстояний  $d_{hkl} = 0.5-3.5$  Å (рис. 56, 5в).

Следует отметить, что использование суперзеркальных (m = 2) отражающих покрытий стенок нового нейтроновода привело к небольшому увеличению расходимости падающего пучка нейтронов, вследствие чего геометрическая компонента функции разрешения  $\Delta d_G^2$  несколько увеличилась, и в ней появилась зависимость более высокого порядка ( $\sim d^4$ ) от межплоскостного расстояния:  $\Delta d_G^2 = \eta_G^2 d^2 + \eta_{G2}^2 d^4$ , где  $\eta_G \approx 3.1 \times 10^{-3}$ ,  $\eta_{G2} \approx 1.4 \times 10^{-3}$ . Это может несколько усиливать эффект уменьшения амплитуды дифракционного пика с увеличением скорости фурье-прерывателя [2].

#### Фурье-прерыватель

Штатный фурье-прерыватель FSS предназначен для быстрой модуляции первичного пучка нейтронов и состоит из диска ротора диаметром 570 мм, закрепленного на оси двигателя, и пластины статора, установленной неподвижно (рис. 6а). В ходе эксперимента скорость вращения диска меняется от 0 до 2000 об./мин по определенному закону (частотное окно). Диск прерывателя имеет 1024 щели шириной 0.75 мм. В качестве поглотителя нейтронов используют тонкие полоски металлического гадолиния размерами  $0.75 \times 75$  мм и толщиной около 0.25 мм, которые размещены в соответствующих углублениях в



**Рис. 4.** Вакуумный кожух и зеркальные секции нового зеркального нейтроновода FSS (a). Сравнение спектральных распределений, измеренных на образце ванадия на FSS со старым (*I*) ( $\lambda_c = 2.34$  Å) и новым (*2*) ( $\lambda_c = 0.95$  Å) нейтроноводами (б).



**Рис. 5.** Сравнение дифракционных RTOF-спектров, измеренных на FSS со старым (1) и новым (2) нейтроноводами (а). Функция разрешения FSS, измеренная с новым нейтроноводом при максимальной скорости прерывателя  $\Omega_{max} = 2000$  об./мин (квадраты – детектор Ost, кружки – детектор West) (б). Дифракционный RTOF-спектр высокого разрешения образца железа ARMCO, измеренный на FSS с новым нейтроноводом ( $\Omega_{max} = 2000$  об./мин) и обработанный методом Ритвельда (в).



**Рис. 6.** Старый фурье-прерыватель FSS, установленный в штатном положении в разрыве старого зеркального нейтроновода (а). Новый фурье-прерыватель FSS: б – вид спереди, защитный кожух диска снят; в – вид сзади.



**Рис. 7.** Сравнение дифракционных RTOF-спектров высокого разрешения, измеренных на стандартном образце железа со старым (*I*) ( $\Omega_{\text{max}} = 2000 \text{ об./мин}$ ) и новым (*2*) ( $\Omega_{\text{max}} = 6000 \text{ об./мин}$ ) фурье-прерывателями,  $d_{hkl}$ : a – 0.55–1.033; 6 – 1.15–2.05 Å.

диске и зафиксированы прижимным ободом. На оси двигателя установлен инкрементальный магнитный энкодер для измерения скорости и ускорения диска, сигнал которого поступает на RTOF-анализатор. Существенным недостатком данного прерывателя является низкая максимальная скорость вращения ( $\Omega_{max} = 2000$  об./мин), обусловленная его конструкцией. Поэтому для улучшения разрешающей способности FSS был установлен новый фурье-прерыватель с максимальной скоростью вращения  $\Omega_{max} = 6000$  об./мин, ранее использовавшийся на дифрактометре ФСД [5] и прошедший модернизацию (рис. 66). Новый прерыватель установлен на платформе прецизионного перемещения, что позволяет при необходимости дистанционно вводить прерыватель в пучок и выводить из пучка и оперативно переключаться между режимами TOF (высокая светосила) и RTOF (высокое разрешение).

Результаты тестовых дифракционных экспериментов на стандартном образце железа показали, что после замены фурье-прерывателя разрешающая способность FSS значительно улучшилась из-за уменьшения временной компоненты функции разрешения (рис. 7, 8). Фактор выигрыша для полной функции разрешения FSS дости-



**Рис. 8.** Сравнение квадратов ширин пиков  $\Delta d^2(d^2)$  (а) и функций разрешения  $\Delta d/d$  (б), измеренных детекторами Ost (1, 3) и West (2, 4) на стандартном образце железа со старым ( $\Omega_{max} = 2000$  об./мин) и новым ( $\Omega_{max} = 6000$  об./мин) прерывателями. Фактор выигрыша  $G = R_{(2000)}/R_{(6000)}$  для функции разрешения  $\Delta d/d$  детектора Ost на FSS при увеличении максимальной скорости прерывателя от 2000 до 6000 об./мин (в).

гает значений G = 2.6 при  $d_{hkl} = 0.5$  Å и G = 1.19 при  $d_{hkl} = 2.5$  Å при увеличении максимальной скорости прерывателя от 2000 до 6000 об./мин.

#### Детекторная система

На FSS установлены два нейтронных детектора Ost и West при углах рассеяния  $2\theta = \pm 90^{\circ}$ , которые позволяют регистрировать дифракционные спектры с двумя взаимно перпендикулярными векторами рассеяния. Детекторы Ost и West собраны из 12 и 15 фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) соответственно с наклеенными на них сцинтилляционными стеклами NE912 (<sup>6</sup>Li). Для обеспечения высокого уровня разрешающей способности дифрактометра элементы каждого детектора должны быть расположены в пространстве в соответствии с временной фокусировкой. Поэтому для новой геометрии дифрактометра

FSS были проведены расчеты оптимальных положений в пространстве отдельных ФЭУ детекторов Ost и West, а также выполнены сборка элементов и защиты детекторов, подключение и выбор рабочих режимов обоих детекторов (рис. 9). Диапазон углов  $\Delta(2\theta)$  в плоскости рассеяния составляет 8° для детектора Ost и 10° для детектора West. При необходимости перед детекторами могут устанавливать радиальные коллиматоры с фокусным расстоянием F = 230 мм и пространственным разрешением 1 или 2 мм, обеспечивающие выделение малого рассеивающего объема в глубине исследуемого образца. Радиальные коллиматоры установлены на платформах перемещения, которые позволяют дистанционно вводить их в рассеянный пучок и выводить из пучка, что позволяет формировать необходимым образом рассеянный пучок нейтронов в эксперименте.



**Рис. 9.** Детектор Ost из 12 ФЭУ с демонтированной защитой (а). Место образца на дифрактометре FSS (б), видны: окончание зеркального нейтроновода с диафрагмой, гониометр с исследуемым образцом, детекторы Ost и West с установленными перед ними радиальными коллиматорами. Схема эксперимента по изучению остаточных напряжений в объемном образце на FSS с помощью двух детекторов при углах рассеяния  $2\theta = \pm 90^{\circ}$  (в).

### Система накопления данных и окружение образца

Так же, как и на остальных фурье-дифрактометрах, на FSS для накопления данных используют RTOF-анализаторы MPD-32, работающие в режиме регистрации всех событий в списочном режиме, что позволяет задавать необходимые параметры шкалы времени пролета и обеспечивать высокую точность электронной фокусировки для отдельных элементов детекторов [6, 7]. В качестве системы управления дифрактометром используется программный комплекс Sonix+ на платформе Windows (PC), позволяющий посредством набора команд (скриптов) на языке программирования Python гибко формировать программу эксперимента. Табл. 1 содержит основные текущие параметры фурье-дифрактометра FSS.

В составе оборудования FSS имеется гониометр ( $X, Y, Z, \Omega$ ) для прецизионного позиционирования образца с нагрузочной способностью 60 кг и с дополнительной регулировкой по вертикали. Для контроля положения образца используют юстировочные линейные лазеры, визуализирующие направления падающего и рассеянного пучков нейтронов. Для фотофиксации положения образца при сканировании используют FullHD веб-камеру, которая автоматически сохраняет снимки перед стартом экспозиции нейтронного спектра при каждом изменении положения образца в эксперименте.

Таблица 1. Ос	сновные параме	ры дифракто	метра FSS н	а канале № 13	реактора ИБР-2
---------------	----------------	-------------	-------------	---------------	----------------

Изогнутый нейтроновод:	Зеркальный, покрытие Ni/Ti ( <i>m</i> = 2)	
— длина, м	17.32	
— радиус кривизны, м	1900	
Размер нейтронного пучка на месте образца (переменный), мм	$(0-10) \times (0-50)$	
Расстояние замедлитель-образец, м	27.2	
Расстояние прерыватель-образец, м	11.43	
Фурье-прерыватель (диск):	Высокопрочный Al сплав	
— внешний диаметр, мм	540	
— ширина щели, мм	0.7	
— число щелей	1024	
— максимальная скорость вращения, об./мин	6000	
<ul> <li>максимальная частота модуляции пучка, кГц</li> </ul>	102.4	
Ширина импульса тепловых нейтронов:		
– в режиме низкого разрешения, мкс	340	
– в режиме высокого разрешения, мкс	9.8	
Плотность потока нейтронов на образце (без прерывателя), см $^{-2} \cdot c^{-1}$	$1.2 \times 10^{6}$	
Детекторы ( $2\theta = \pm 90^{\circ}$ )	<sup>6</sup> Li, с временно́й фокусировкой	
Разрешение детекторов $\Delta d/d$ ( $d = 1-1.5$ Å)	$4 \times 10^{-3}$	
Диапазон $d_{hkl}$ , Å	0.5-3.5	

### РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проверки чувствительности прибора к сдвигам и уширению дифракционных пиков были проведены эксперименты по сканированию различных образцов со сварными швами. Малый измеряемый объем размером 2 × 2 × 10 мм в глубине материала образца выделялся с помощью радиальных коллиматоров, установленных перед детекторами Ost и West. В первом эксперименте было проведено сканирование образца стальной пластины EBW толщиной 10 мм поперек сварного шва, выполненного с помощью электронно-лучевой сварки (рис. 10а). По результатам измерений для образца стальной пластины EBW получены распределения среднеквадратичных микродеформаций кристаллической решетки  $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$ , оцененные из уширения дифракционных пиков по сравнению со стандартным образцом, а также распределения остаточных деформаций и напряжений, полученные из смещений пиков

Во втором эксперименте было измерено распределение среднеквадратичной микродеформации в образце-свидетеле для ударных тестов по Шарпи, восстановленном с помощью электронно-лучевой сварки. Сканирование образца осу-

(рис. 10б-10г).

ществляли поперек сварных швов. Вклад среднеквадратичной микродеформации кристаллической решетки  $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$  в общую ширину пика оценивали по модифицированным зависимостям Вильямсона—Холла  $\Delta d^2(d^2)$  с учетом анизотропного уширения пиков. Максимальные уровни микродеформации наблюдаются в центрах сварных швов ( $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \approx 3.4 \times 10^{-3}$  и  $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \approx 3.1 \times 10^{-3}$ ). На удалении от сварных швов уровень микродеформации спадает до величин, характерных для исходного стального материала ( $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \approx 1 \times 10^{-3}$ ) (рис. 11). Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами, ранее полученными на дифрактометре ФСД [8, 9].

В целом, достигнутые характеристики FSS (точность определения сдвигов и уширения дифракционных пиков) примерно соответствуют уровню дифрактометра  $\Phi$ CД [10]. Тем не менее следует отметить, что по светосиле FSS существенно уступает  $\Phi$ CД из-за меньшего телесного угла нейтронных детекторов, что приводит к более длительным экспозициям (примерно в четыре раза) при регистрации дифракционных спектров.



**Рис. 10.** Снимок веб-камеры образца стальной пластины EBW со сварным швом во время эксперимента на дифрактометре FSS (а): пересечение лучей лазеров указывает текущую точку измерения. Измеренные на образце EBW распределения: б – среднеквадратичных микродеформаций  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$  детекторами Ost (1), и West (2); в – остаточных деформаций  $\varepsilon_X(1)$ ,  $\varepsilon_Y(2)$ ,  $\varepsilon_Z(3)$ ; г – остаточных напряжений  $\sigma_X(1)$ ,  $\sigma_Y(2)$ ,  $\sigma_Z(3)$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основные работы по адаптации и модернизации дифрактометра FSS на канале № 13 ИБР-2 выполнены успешно. Дальнейшее развитие FSS включает в себя работы по увеличению светосилы дифрактометра, снижению уровня фона, улучшению параметров фурье-анализа и оснащению дифрактометра дополнительными устройствами (нагрузочными машинами, печами и другими устройствами) для задания внешних условий на образце. В частности, приоритетной является задача по развитию детекторной системы и увеличению светосилы дифрактометра. Одним из вариантов является создание широкоапертурной детекторной системы на основе сцинтиллятора ZnS(Ag) с комбинированным использованием электронной и временной фокусировок, аналогичной 90°-детекторам ASTRA на ФСД [11]. Данная схема позволяет относительно легко увеличить телесный угол детекторной системы при сохранении высокого разрешения по межплоскостному расстоянию. Одним из недостатков данного ва-



**Рис. 11.** Образец-свидетель для ударных тестов по Шарпи, восстановленный с помощью электронно-лучевой сварки (а), видны: два сварных шва и надрез в середине образца. Измеренное распределение среднеквадратичной микродеформации  $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$  при сканировании поперек сварных швов (б), вертикальные штрихпунктирные линии указывают центры сварных швов.

рианта является довольно большой вклад геометрической компоненты в функцию разрешения изза малого скользящего угла падения нейтронов на поверхность сцинтиллятора, что приводит к заметному влиянию эффекта уменьшения амплитуды пика с увеличением скорости прерывателя.

Альтернативным вариантом развития детекторной системы является создание сцинтилляционного (на основе ZnS(Ag) или <sup>6</sup>Li-стекла) позиционно-чувствительного детектора (ПЧД) высокого разрешения для накопления данных в RTOF-режиме, что представляет интерес для дальнейшего развития корреляционной фурьедифрактометрии с учетом перспектив использования RTOF-метода на новом нейтронном источнике ЛНФ. Предварительные оценки показывают, что летектор с позиционной чувствительностью около 2 мм при угле рассеяния  $2\theta = 90^{\circ}$  может улучшить разрешение фурье-дифрактометра примерно в два раза за счет соответствующего уменьшения геометрического вклада в функцию разрешения. Следует заметить, что применение подобного ПЧД потребует также разработки новой версии электроники корреляционного анализа в списочном режиме (блок MPD), которая будет обладать большим быстродействием, большим количеством детекторных входов и дополнительными возможностями по обработке детекторных сигналов. Помимо ожидаемого увеличения светосилы и разрешения дифрактометра детекторы такого типа также могут существенно расширить экспериментальные возможности фурье-дифрактометров (исследование монокристаллов, ориентационных эффектов в материалах). Один из первых прототипов такого детектора с пространственным разрешением около 0.45 мм и эффективностью регистрации тепловых нейтронов ( $\lambda = 2.5$  Å) около 10% предложен в [12]. Впоследствии подобные ПЧД на основе сцинтиллятора ZnS(Ag) со значительно улучшенными характеристиками были изготовлены и установлены на нейтронных дифрактометрах по времени пролета SENJU [13, 14] и TAKUMI [15] в научном центре J-PARC (Токай, Япония).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.П. Булкину А.А. Кустову, А.Н. Черникову за помощь в модернизации и наладке дифрактометра FSS.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schröder J., Kudryashev V.A., Keuter J.M. et al. // J. Neutron Res. 1994. V. 2. P. 129. https://doi.org/10.1080/10238169408200025
- 2. Bokuchava G. // Crystals. 2018. V. 8. P. 318. https://doi.org/10.3390/cryst8080318
- Балагуров А.М., Бобриков И.А., Бокучава Г.Д. и др. // ЭЧАЯ. 2015. Т. 46. № 3. С. 453. http://www1.jinr.ru/ Pepan/v-46-3/01\_balag.pdf

- 4. Bokuchava G., Kruglov A., Papushkin I. et al. Fourier Diffractometer FSS at the IBR-2 Pulsed Reactor // Proc. Eur. Conf. on Neutron Scattering (ECNS 2019). Saint Petersburg, 2019. Book of Abstracts. P. 442. http://ecns2019.com
- Balagurov A.M., Bokuchava G.D., Kuzmin E.S. et al. // Z. Kristallogr. 2006. Suppl. Iss. № 23. P. 217. https://doi.org/10.1524/9783486992526-038
- Bokuchava G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2020. V. 964. P. 163770. https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.163770
- Bokuchava G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2020. V. 983. P. 164612. https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164612
- Bokuchava G., Petrov P. // Metals. 2020. V. 10. Iss. 5. P. 632. https://doi.org/10.3390/met10050632
- 9. Бокучава Г.Д., Петров П., Папушкин И.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 11. С. 22. https://doi.org/10.7868/S0207352816110032

- 10. Bokuchava G.D., Papushkin I.V., Tamonov A.V. et al. // Rom. J. Phys. 2016. V. 61. № 3–4. P. 491. http:// www.nipne.ro/rjp/2016\_61\_3-4/0491\_0505.pdf
- Kuzmin E.S., Balagurov A.M., Bokuchava G.D. et al. // J. Neutron Res. 2002. V. 10. № 1. P. 31. https://doi.org/10.1080/10238160290027748
- Горин А., Герар Б., Киянаги Й. и др. Визуализация потоков нейтронов с помощью позиционно-чувствительного детектора на спектросмещающих волокнах. Препринт ИФВЭ 2002-41. Протвино, 2002.
   7 с. http://web.ihep.su/library/pubs/prep2002/02-41w.htm
- Kawasaki T., Nakamura T., Toh K. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2014. V. 735. P. 444. https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.09.057
- Nakamura T., Toh K., Ebine M. et al. A Large Area Position-Sensitive Scintillation Neutron Detector for Upgrading SENJU Diffractometer // Proc. IEEE Nuclear Science Symp. and Medical Imaging Conf. (NSS/MIC). Manchester, 2019. P. 1. https://doi.org/10.1109/NSS/MIC42101.2019.9059981
- Nakamura T., Kawasaki T., Toh K. et al. // JPS Conf. Proc. 2021. V. 33. P. 011097. https://doi.org/10.7566/JPSCP.33.011097

# Neutron Fourier Stress Diffractometer FSS at IBR-2 Reactor: Results of Upgrade and Further Development Prospects

G. D. Bokuchava<sup>1, \*</sup>, A. A. Kruglov<sup>1</sup>, I. V. Papushkin<sup>1</sup>, V. V. Zhuravlev<sup>1</sup>, T. B. Petukhova<sup>1</sup>, S. M. Murashkevich<sup>1</sup>, L. A. Truntova<sup>1</sup>, N. D. Zernin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia \*e-mail: Gizo.Bokuchava@jinr.ru

Neutron Fourier diffractometer FSS (Fourier Strain Scanner) was used in 1990–2010 at the stationary reactor FRG-1 at the GKSS research center (Geesthacht, Germany) to study residual stresses in structural materials and industrial products. In 2010, the FRG-1 reactor was finally decommissioned. In this regard, the FSS diffractometer in 2014 was transported to the Frank Laboratory of Neutron Physics of JINR (Dubna, Russia) and was located on beamline No. 13 of the pulsed reactor IBR-2. The results of the instrument upgrade and further prospects for its development are presented.

Keywords: neutron diffraction, Fourier diffractometer, reverse time-of-flight method, residual stress, microstrain. УДК 537.622

# ДИНАМИКА ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА ОБМЕННО-СВЯЗАННОГО С СИНТЕТИЧЕСКИМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОМ

© 2022 г. Ю. П. Кабанов<sup>*a*, *b*, \*, Robert D. Shull<sup>*b*</sup>, Chao Zheng<sup>*c*</sup>, Philip W. T. Pong<sup>*c*</sup>, Daniel B. Gopman<sup>*b*</sup>, И. В. Шашков<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия <sup>b</sup>Materials Science and Engineering Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899 USA <sup>c</sup>Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong, China \*e-mail: kayur@issp.ac.ru Поступила в редакцию 26.06.2021 г. После доработки 16.08.2021 г. Принята к публикации 25.08.2021 г.

Показана динамика процесса перемагничивания тонкой пленки сплава Гейслера  $Co_2FeSi$  в стеке многослойной структуры с туннельным магнитным переходом, имеющим туннельное магнитное сопротивление 149%. Методом магнитооптической индикаторной пленки визуализировали процесс перемагничивания этого слоя. Обнаружена анизотропия перемагничивания слоя  $Co_2FeSi$  под действием магнитных полей в плоскости. Изменение намагниченности под действием полей, приложенных перпендикулярно легкой оси наведенной анизотропии, указывает на плавное, когерентное вращение магнитного момента от легкой оси в сторону приложенного поля. При направлении внешнего поля вдоль легкой оси наблюдается возникновение сложной доменной структуры и ее асимметричное зарождение и движение. Зародившиеся домены распространяются изнутри пленки к краям при переходе намагниченности в  $Co_2FeSi$  в параллельное направление с намагниченностью в CoFeB в синтетическом антиферромагнетике. С другой стороны, домены зарождаются на краях пленки и распространяются внутрь при переходе свободного слоя в антипараллельное положение с закрепленным слоем.

Ключевые слова: магнитооптика, MO, антиферромагнетик, ферримагнетики, MRAM, Co<sub>2</sub>FeSi, сплав Гейслера, магнитосопротивление, туннельный эффект, магнитные домены. **DOI:** 10.31857/S1028096022050120

### введение

Магнитные туннельные переходы (MTJ) с туннельными барьерами из MgO занимают важное место в технологиях измерения магнитного поля и энергонезависимой магнитной памяти. Достижение все больших значений туннельного магнитосопротивления играет важную роль в повышении чувствительности датчиков магнитного поля и быстродействия ячеек машинной памяти. С этой целью успешная реализация высоких значений туннельного магнитного сопротивления (TMR) была достигнута с использованием различных сплавов CoFe и CoFeB, которые имеют практически полную спиновую поляризацию тока, блоховские состояния на уровне Ферми и когерентное туннелирование спина через тонкий барьер MgO. Сплавы Гейслера также рассматривались в качестве кандидатов на роль ферромагнитных электродов, покрывающих туннельный барьер из MgO. из-за их полуметаллического ферромагнитного поведения, которое приводит к относительно высокой спиновой поляризации при комнатной температуре. Сплав Гейслера Со<sub>2</sub>FeSi также обладает особенно большой намагниченностью насыщения (6µ<sub>Б</sub>/f.u.) и высокой температурой Кюри (1100 К) [1]. Пленки Co<sub>2</sub>FeSi, демонстрируют свойства и для интеграции в магнитные датчики и устройства электронной памяти, имеющие умеренную магнитную анизотропию, высокую обменную жесткость (31.5 пДж/м) и низкий коэффициент затухание Гильберта (0.0018) [2-4]. Обменная жесткость этого материала превышает обменную жесткость обычных ферромагнетиков, используемых для электродов



**Рис. 1.** Структура образца с индикаторной пленкой. Образец выращен методом магнетронного распыления при комнатной температуре на термически окисленном кремнии.

в магнитных туннельных переходах, включая Fe (20), Co (28.5) (в пДж/м) и сплавы на основе CoFe (28.4), что определяет высокую температуру Кюри [5]. А его коэффициент затухания Гилберта также конкурирует с большинством значений коэффициентов затухания ферромагетиков, применяемых в качестве электродов, включая Fe (0.0019), Co (0.011), Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (0.007), Co<sub>2</sub>MnSi (0.003), Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> (0.002) и Co<sub>2</sub>FeAl (0.001), обеспечивая быструю динамику намагничивания и снижение критического тока для передачи углового момента [4].

Магнитооптические исследования показали необычно большие квадратичные магнитооптические эффекты, указывающие на необычно большую спин-орбитальную связь [6]. Во многих предыдущих исследованиях изучались пленки сплава Гейслера, выращенные на монокристаллических подложках MgO (001). Мы продемонстрировали возможность наших образцов, выращенных на Si, интеграции их в кремниевую микроэлектронику, используя термически окисленные кремниевые подложки для создания структур MTJ, включающих сплав Гейслера (например, Co<sub>2</sub>FeSi/MgO/Co<sub>2</sub>FeSi) и смешанных CoFeB/Co<sub>2</sub>FeSi или CoFeB/MgO/Co<sub>2</sub>FeSi, Co<sub>2</sub>FeSi/ MgO/CoFeB) [7].

В нашей работе исследуется процесс перемагничивания слоя Co<sub>2</sub>FeSi, намагниченного в плоскости МТЈ, выращенного на термически окисленном кремнии. Магнитооптическая инликаторная пленка (МОИП) используется для наблюдения магнитных доменов в свободном Co<sub>2</sub>FeSi слое (СС) во время его перемагничивания под действием полей, приложенных в плоскости параллельно или перпендикулярно к вектору намагниченности закрепленного слоя (ЗС). В отличие от методов определения характеристик поверхности, таких как электронная микроскопия с поляризационным анализом и магнитооптический эффект Керра, метод МОИП позволяет проводить неразрушающий контроль магнитной структуры слоя Co<sub>2</sub>FeSi в микроскопической области, несмотря на то, что он может находиться под металлическими защитными слоями. Для полей, приложенных в плоскости и перпендикулярно направлению легкой оси, намагниченность слоя Со<sub>2</sub>FeSi когерентно вращается в направлении приложенного поля. проявляя магнитомягкие свойства, необходимые для магнитного зондирования. С другой стороны, поля, приложенные вдоль намагниченности в закрепленном слое, приводят к зарождению и распространению доменов.

#### МЕТОДИКА

Образец (рис. 1) выращивали на термически окисленной кремниевой подложке методом магнетронного распыления при комнатной температуре в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением 6.6  $\times$  10<sup>-7</sup> Па. Во время напыления слоев давление аргона поддерживали равным 0.24 Па. Структура образца была следующей: подложка из Si/Ta(5 нм)/IrMn(7.5 нм)/CoFe(4 нм)/ Ru(0.8 нм)/Co20Fe60B20(3.5 нм)/MgO(2 нм)/ Co<sub>2</sub>FeSi (4 нм)/Ta(5 нм)/Ru(10нм). Туннельный барьер из MgO наносили под воздействием высокочастотного поля, а другие слои осаждали с использованием постоянного тока. Слой Co<sub>2</sub>FeSi был выращен путем одновременного распыления мишеней Со, Fe и Si. Все остальные слои были выращены напылением из мишеней стехиометрических сплавов. Пленка была подвергнута последующему отжигу в вакууме при 360°С в течение одного часа в поле 0.5 Тл в плоскости для увеличения TMR и создания однонаправленной анизотропии.

На рис. 2 показана зависимость намагниченности от внешнего поля в широком диапазоне полей в плоскости структуры МТЈ, направленных вдоль легкой оси, которая включает в себя, перемагничивание пленки свободного слоя Co<sub>2</sub>FeSi в малых полях, также перемагничивание закрепленного слоя из синтетического антиферромагнетика CoFe/Ru/Co20Fe60B20 в больших полях.

Магнитооптическое исследование перемагничивания свободного слоя проводили при комнатной температуре и в магнитных полях, ориентированных вдоль легкой или трудной осей, с помощью метода магнитооптической индикаторной пленки [8, 9]. Этот метод использует фарадеевское вращение плоскости поляризации в магнитном поле и анизотропию в плоскости индикаторной пленки, размещенной непосредственно на поверхности образца МТЈ. Магнитооптический контраст (МО) формируется за счет локальных изменений фарадеевского вращения плоскости поляризации в пленке МОИП, вызванных неоднородностью полей рассеяния образца, что позволяет визуализировать магнитную структуру образца в реальном времени [10-12]. Изображение магнитной структуры возникает исключительно на ее неоднородностях (как на краях образца, так и на доменных стенках). Наличие отверстия в образце можно использовать для оценки среднего угла вектора намагниченности области, окружающей отверстие [13]. Магнитостатические поля рассеивания на каждой стороне отверстия соответствуют направлению намагниченности образца и в этом месте создают области белого и черного МО контраста на противоположных сторонах отверстия из-за противоположных углов вращения Фарадея. Наш образец имеет такое отверстие в тонкой пленке Гейслера на краю образца, что позволяет наблюдать вращение намагниченности во время его перемагничивания. Этот метод был особенно полезен для визуализации магнитных доменов в реальном времени как в поверхностных магнитных слоях, так и во внутренних слоях многослойных структур, спиновых вентилях [13-15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Петли гистерезиса намагниченности в зависимости от приложенного поля были получены с использованием вибрационного магнитометра в полях, приложенных вдоль плоскости образца, параллельных или перпендикулярных направлению наведенной анизотропии.

На рис. 3 показаны магнитооптические изображения изменения доменной структуры (правая и левая части рис. 3), петля гистерезиса намагниченности (в центре рисунка, в более крупном масштабе) при перемагничивании в малых полях вдоль легкой оси.

После увеличения приложенного поля от насыщенного состояния при H = -6.9 мТл доменные границы зарождаются на краях образца и распространяются в центр пленки при малых от-



**Рис. 2.** Петля магнитного гистерезиса в поле, приложенном вдоль легкой оси, показывающая перемагничивание свободного слоя и закрепленного слоя структуры MTJ.

рицательных полях (правая часть рис. 3). При нулевом поле намагниченность изменила направление на 180°, о чем свидетельствует изменение контраста на краю образца от темного к светлому (рис. 3а, 3г). Это соответствует минимуму магнитостатической энергии и антипараллельному расположению намагниченности свободного слоя Co<sub>2</sub>FeSi и закрепленного слоя CoFe/Ru/ Со<sub>20</sub>Fe<sub>60</sub>B<sub>20</sub>. После увеличения отрицательного поля от насышенного состояния намагниченности в свободном слое возникают домены противоположной намагниченности, как видно на рис. Зе, при величине поля -1.3 мТл. С зарождением доменов в центре пленки и распространением магнитных доменных стенок к ее краю связан переход намагниченности двух слоев к параллельной конфигурации. На рис. 3ж, 33 показано движение доменной стенки (темный контраст) вдоль края образца. Здесь темный контраст границы домена постепенно продвигается вдоль круглого периметра отверстия, при этом небольшая, противоположно намагниченная область остается вблизи края отверстия, где она в конечном итоге аннигилирует, и намагниченность переходит в насыщенное состояние (рис. 3a) при поле –6.9 мTл.

Асимметрия областей зарождения и распространения доменов в свободном слое коррелирует с относительной ориентацией намагниченности магнитостатически связанных слоев из-за полей рассеяния, подобный эффект был замечен во взаимодействующих магнитных слоях в многослойных структурах [14, 15, 19, 20]. В нашем образце с мягким свободным слоем ( $H_C < 1.5$  мТл) локальное зародышеобразование частично определяется внешними факторами, включая магни-



Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса слоя Co<sub>2</sub>FeSi в поле, приложенном вдоль легкого направления анизотропии (в центре). МОИП-изображения доменной структуры, соответствующие определенным участка петли (показаны стрелками): а–д – для полей, последовательно увеличивающихся от –6.9 до 6.9 мТл (справа); д–з – для полей, последовательно уменьшающихся с 6.9 до –6.9 мТл (слева).

тостатическую связь между свободным и закрепленным слоями. Переход свободного слоя в энергетически выгодное антипараллельное направление намагниченности с закрепленным слоем обеспечивается за счет магнитостатической энергии, которая максимальна на краях образца. При переходе в параллельную конфигурацию зарождение происходит во внутренней части пленки, где магнитостатическая энергия значительно меньше, чем на краях.

(д)

(e)

На рис. 4 показана макроскопическая петля гистерезиса и магнитооптические изображения намагниченности свободного слоя, когда поле приложено в плоскости образца и направлено перпендикулярно вектору однонаправленной анизотропии. В этом направлении свободный слой перемагничивается с почти нулевой коэрцитивной силой и полем насыщения около 7 мТл. Здесь пленка МОИП расположена у самого левого края образца, где в слое Co<sub>2</sub>FeS находится полукруглое отверстие. Ориентация намагниченности свободного слоя графически изображена стрелкой компаса, наложенной на каждый фрагмент рис. 3 и 4. В небольших полях, соответствующих насыще-

нию намагниченности свободного слоя на кривой намагничивания (M от H) на рис. 4a, намагниченность полностью повернута в вертикальное направление под действием приложенного магнитного поля 6.9 мТл, что можно увидеть по яркому и темному контрасту на противоположных сторонах полукруглого отверстия. Когда внешнее поле уменьшается и проходит через ноль до отрицательного насыщающего поля -6.9 мТл (рис. 4д), намагниченность вращается по часовой стрелке (если идти сверху вниз по кривой намагниченности), как видно на рисунке. При нулевом поле (рис. 4г) намагниченность почти горизонтальна, как показывает белый контраст на правой внутренней части периметра отверстия. При достижении поля значения -6.9 мТл (рис. 4д) белый и черный контраст меняются местами на соответствующих местах периметра отверстия без возникновения заметной доменной структуры. Это в основном согласуется с чрезвычайно низким гистерезисом на кривых намагничивания М от Н и описывает когерентное вращение вектора намагниченности в полях, направленных вдоль трудной оси анизотропии.



**Рис. 4.** Петля гистерезиса перемагничивания слоя Co<sub>2</sub>FeSi в поле, приложенном вдоль трудной оси анизотропии (в центре). Петля гистерезиса имеет почти линейный участок в малых полях. МОИП-изображения края образца с отверстием, соответствующие определенному направлению намагниченности (показано стрелкой компаса) и определенному участку петли (показаны сплошными стрелками): а–г – для полей, последовательно уменьшающихся с 6.9 до 0 мГл (справа), д–з – последовательно увеличивающихся от –6.9 до –2.1 мГл (слева).

При более внимательном рассмотрении МОизображения на рис. 4ж, 4з наблюдаются небольшие фрагменты доменных стенок, зарождающиеся по периметру отверстия и на краю образца. При этом стенки магнитных доменов не возникают в свободном слое вдали от края, что может объяснять отсутствие заметной коэрцитивной силы в макроскопической петле гистерезиса, хотя гистерезис явно мог бы наблюдаться на краях/дефектах в микроскопическом масштабе.

Таким образом, динамика изменения намагниченности может быть описана как комбинация преобладающего вращения намагниченности, когда магнитное поле циклически изменяется от -0.7 до -6.9 мТл (рис. 4), и зарождения, и движения незначительного количества доменов вблизи краев пленки. Вращение намагниченности при увеличении поля от -6.9 мТл демонстрирует вращение намагниченности против часовой стрелки, в отличие от процесса вращения намагничивания при уменьшении поля от 6.9 мТл, которое происходит по часовой стрелке, как было отмечено выше.

Анизотропия в предпочтительном вращении намагниченности требует нарушения симметрии в плоскости для создания четко определенной хиральности. Эта очевидная хиральность имеет сходство с феноменом вращательного гистерезиса, наблюдаемым в системах с обменным смещением [13, 16]. Кроме того, как и в случае двойных слоев с обменным смещением, этот образец так же демонстрирует однонаправленную анизотропию, так что намагниченность предпочитает лежать вдоль положительного (горизонтального) направления в нулевом поле (независимо от истории приложения поля). Хотя свободный слой не испытывает обменного смещения из-за прослойки MgO, он, тем не менее, испытывает влияние некоторого не скомпенсированного магнитостатического поля от слоя CoFeB в синтетическом антиферромагнетике. Кроме того, шероховатость на границах гетероперехода CoFeB/MgO/Co<sub>2</sub>FeSi может вызвать эффект типа "апельсиновой корки" между слоями, который, может вызвать эффективный межслойный обмен [17, 18]. Однако свободный слой в основном испытывает однонаправленную анизотропию, создаваемую закрепленным слоем за счет магнитостатической связи. Хотя величина поля однонаправленной анизотропии меньше, чем поле анизотропии обменного смещения, создаваемое закрепленным слоем, свободный слой достаточно мягкий, что мы наблюдаем по значительным изменениям намагниченности на МОИП-изображениях. Влияние магнитостатической связи между слоями проявляется также в процессах перемагничивания под действием полей. приложенных вдоль легкой (горизонтальной) оси.

Микроскопические механизмы перемагничивания, показанные здесь, отражают значительное влияние пленки Гейслера в этой структуре MTJ на характер перемагничивания. Значительное магнитостатическое взаимодействие между свободным и закрепленным слоями остается существенным препятствием для разработки мягкого, высокочувствительного датчика MTJ на основе Co<sub>2</sub>FeSi. Во-первых, краевые эффекты могут влиять на однонаправленную анизотропию, изменяя как поля зарождения доменов, так и процессы врашения намагниченности в полях, направленных вдоль трудной оси анизотропии. Это может отрицательно сказаться на способности датчиков MTJ работать в режиме только вращения, в котором "паразитное" зарождение доменных границ на краю может ухудшить шумовые характеристики датчика. Во-вторых, мы показываем, что магнитостатическая связь накладывает фиксированную хиральность на когерентное вращение намагниченности свободного слоя при перемагничивании в трудном направлении. Наконец, для полей. приложенных вдоль легкой оси. мы продемонстрировали асимметричное зарождение и движение доменов относительно ориентации свободного и закрепленного слоев. Изменение направления намагниченности свободного слоя инициируется зародышеобразованием внутри пленки, где магнитостатическая связь между слоями минимальна. С другой стороны, магнитостатическое взаимодействие между слоями способствует антипараллельному намагничиванию свободного слоя относительно намагниченности в закрепленном слое с зарождением доменов на краях пленки и последующим распространением доменной стенки внутрь образца, что подтверждается нашими МО-наблюдениями. Однако, некоторые несколько "вредные" свойства, наблюдаемые в этом конкретном МТЈ, вряд ли приведут к сильному ограничению интереса к таким датчикам. Действительно, уменьшение взаимодействия между слоями может быть практически достигнуто за счет разумной оптимизации синтетического антиферромагнитного слоя, а также за счет минимизации шероховатости на границе раздела трехслойного комплекса CoFeB/MgO/ Co<sub>2</sub>FeSi для уменьшения магнитной связи между слоями, вызванной шероховатостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метола МОИП было исслеловано перемагничивание тонкого слоя сплава Гейслера Co<sub>2</sub>FeSi в MTJ-структуре с туннельным магнитосопротивлением 149%. Показано, что синтетический антиферромагнитный закрепленный слой оказывает существенное влияние на перемагничивание свободного слоя, что проявляется в когерентном вращении намагниченности в пленке Co<sub>2</sub>FeSi под действием полей в плоскости, приложенных перпендикулярно оси однонаправленной анизотропии. Это поведение следует рассматривать наряду с влиянием анизотропии формы, чтобы реализовать сильный линейный отклик свободного слоя в устройствах измерения магнитного поля. Поле, приложенное параллельно легкой оси анизотропии, приводит к асимметричному поведению доменной стенки относительно направления намагниченности закрепленного слоя.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли повлиять на работу, и публикацию этой статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wurmehl S., Fecher G.H., Kandpal H.C., Ksenofontov V., Felser C., Lin H.J. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 032503. https://doi.org./10.1063/1.2166205
- Trudel S., Gaier O., Hamrle J., Hillebrands B. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 193001. https://doi.org./10.1088/0022-3727/43/19/193001
- Sterwerf C., Paul S., Khodadadi B., Meinert M., Schmalhorst J.-M., Buchmeuer M., Mewes C.K.A., Mewes T., Reiss G. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 083904. https://doi.org./10.1063/1.4960705
- Gaier O., Hamrle J., Trudel S., Hillebrands B., Schneider H., Jakob G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 232001.
  - https://doi.org./10.1088/0022-3727/42/23/ 232001
- Kubota T., Hamrle J., Sakuraba Y., Gaier O., Oogane M., Sakuma A., Hillebrands B., Takanashi K., Ando Y. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 113907. https://doi.org/10.1063/1.3265428
- Hamrle J., Blomeier S., Gaier O., Hillebrands B., Schneider H., Jakob G., Postava K., Felser C. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 1563. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/6/S09

- Chen P.J., Feng G., Shull R.D. // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. P. 4379. https://doi.org./10.1109/TMAG. 2013.2244584
- Bennett L.H., McMichael R.D., Swartzendruber L.J., Hua S., Lashmore D.S., Shapiro A.J., Gornakov V.S., Dedukh L.M., Nikitenko V.I. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 888. https://doi.org./10.1063/1.113421
- Dorosinskii L.A., Indenbom M.V., Nikitenko V.I., Ossip'yan Y.A., Polyanskii A.A., Vlasko-Vlasov V.K. // Physica C. 1992. V. 203. P. 149. https://doi.org./10.1016/0921-4534(92)90521-D
- 10. Gopman D.B., Kabanov Y.P., Cui J., Lynch C.S., Shull R.D. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 082407. https://doi.org./10.1063/1.4961881
- Staruch M., Bennett S.P., Matis B.R., Baldwin J.W., Bussmann K., Gopman D.B., Kabanov Y., Lau J.W., Shull R.D., Langlois E., Arrington C., Pillars J.R., Finkel P. // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11. P. 034028. https://doi.org./10.1103/PhysRevApplied.11.034028
- Staruch M., Gopman D.B., Iunin Y.L., Shull R.D., Cheng S.F., Bussmann K., Finkel P. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37429. https://doi.org./10.1038/srep37429
- Gornakov V.S., Kabanov Yu.P., Tikhomirov O.A., Nikitenko V.I., Urazhdin S.V., Yang F.Y., Chien C.L., Shapiro A.J., Shull R.D. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 184428. https://doi.org./10.1103/PhysRevB.73.184428

- Nikitenko V.I., Gornakov V.S., Dedukh L.M., Kabanov Yu.P., Khapikov A.F., Shapiro A.J., Shull R.D., Chaiken A., Michel R.P. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. R8111. https://doi.org./10.1103/PhysRevB.57.R8111
- Nikitenko V.I., Gornakov V.S., Shapiro A.J., Shull R.D., Liu Kai, Zhou S.M., Chien C.L. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 765. https://doi.org./10.1103/PhysRevLett.84.765
- Gao T.R., Yang D.Z., Zhou S.M., Chantrell R., Asselin P., Du J., Wu X.S. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 057201. https://doi.org./10.1103/PhysRevLett.99.057201
- Skowroński W., Stobiecki T., Wrona J., Rott K., Thomas A., Reiss G., van Dijken S. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 093917. https://doi.org/10.1063/1.3387992
- Shah F.A., Sankar V.K., Li P., Csaba G., Chen E., Bernstein G.H. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 17B902. https://doi.org./10.1063/1.4863935
- Gottwald M., Hehn M., Lacour D., Hauet T., Montaigne F., Mangin S., Fischer P., Im M.-Y., Berger A. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85 P. 064403. https://doi.org./10.1103/PhysRevB.85.064403
- Gopman D.B., Bedau D., Mangin S., Lambert C.H., Fullerton E.E., Katine J.A., Kent A.D. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 062404. https://doi.org./10.1063/1.3681792
- Kabanov Yu.P., Shull R.D., Zheng C., Pong P.W.T., Gopman D.B. // Applied Surface Science. 2021. V. 536. P. 147672. https://doi.org./10.1016/j.apsusc.2020.147672

# Magnetization Reversal Dynamics of Heusler Alloy Exchange-Coupled with Synthetic Antiferromagnet

Yu. P. Kabanov<sup>1, 2, \*</sup>, Robert D. Shull<sup>2</sup>, Chao Zheng<sup>3</sup>, Philip W. T. Pong<sup>3</sup>, Daniel B. Gopman<sup>2</sup>, I. V. Shashkov<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Materials Science and Engineering Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899 USA <sup>3</sup>Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Hong Kong, Hong Kong, China

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

This work shows the dynamics of the process of magnetization reversal of a thin film of the Heusler alloy  $Co_2FeSi$  in a stack of a multilayer structure with a tunnel magnetic junction having a tunnel magnetic resistance (TMR) of 149%. Using the method of magneto-optical indicator film, we visualized the process of magnetization reversal of this layer. Anisotropy of the magnetization reversal of the  $Co_2FeSi$  layer under the action of in-plane magnetic fields is found. While the behavior of the of the magnetization reversal under the action of fields applied perpendicular to the direction of the exchange bias indicates a smooth, coherent rotation of the magnetic moment from the easy axis towards the applied field, the emergence of a complex domain structure and its asymmetric nucleation are observed and movement depending on the direction of the field, when the external field is directed along the easy axis. For example, when the field is antiparallel to the direction of the free layer becomes antiparallel to the magnetization of the upper layer of the synthetic antiferromagnetic film (IrMn/CoFe/Ru/CoFeB). When the field is switched to the opposite direction, domains originate inside the film and propagate to its edges to transfer the magnetization of the free layer to a parallel position to the reference layer. These results are important for improving the quality of Heusler alloy based magnetic tunnel junction devices.

**Keywords:** Magneto-optics, MOIP, antiferromagnet, ferrimagnet, MRAM, Co<sub>2</sub>FeSi, Heusler alloy, magnetoresistance, tunnel junction, magnetic domains.

УДК 519.245

# ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ РЕНТГЕНОВСКИМ ПУЧКОМ

© 2022 г. В. В. Сафронов<sup>*a*</sup>, Е. А. Созонтов<sup>*b*</sup>, \*, \*\*

<sup>а</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия <sup>b</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Mockва, 123182 Россия \*e-mail: Sozontov\_EA@nrcki.ru \*\*e-mail: esozontov@yahoo.com Поступила в редакцию 14.07.2021 г. После доработки 25.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Рассматривается возможность применения наночастиц магнетита для увеличения эффективности подавления раковых новообразований при лечении опухоли методом рентгеновской брахитерапии. Предполагаемая роль наночастиц заключается в усилении дозы ионизирующего излучения, поглощаемой опухолью, в которую произведена инъекция раствора рассматриваемых частиц. Эти частицы обладают рядом свойств, которые делают их пригодными для направленной доставки лучевой энергии к раковой опухоли. Наночастицы магнетита биоразлагаемые, магнитные и могут испускать вторичное рентгеновское излучение при облучении внешним источником рассчитывается распределение дозы вокруг частицы магнетита диаметром 10 нм. помешенной в воду, являющуюся достаточно хорошим эквивалентом биологических тканей при проведении модельных расчетов, и облучаемой монохроматическим рентгеновским излучением с энергией фотонов в диапазоне от 4 до 60 кэВ. В результате расчетов методом Монте-Карло с использованием программного пакета Geant4 было показано, что при указанных условиях действительно происходит увеличение поглощаемой водой дозы за счет генерации флуоресцентного рентгеновского излучения, однако пространственная область, внутри которой указанное увеличение существенно, достаточно мала, поэтому для эффективного применения метода потребуется доставка таких наночастиц непосредственно в клеточное ядро.

**Ключевые слова**: монохроматическое рентгеновское излучение, фотоэлектроны, оже-электроны, магнитные наночастицы, распределение дозы, брахитерапия. **DOI:** 10.31857/S1028096022050168

### введение

Брахитерапия (внутренняя радиотерапия) – один из методов, применяемых наряду с хирургией и химиотерапией для лечения раковых новообразований [1]. Его значение возрастает в случае неприменимости других методов лечения по каким-либо причинам. Эффективность брахитерапии может быть увеличена путем инъекции в опухоль наночастиц, генерирующих вторичное излучение и таким образом увеличивающих дозу ионизирующего излучения, поглощаемую окружающими тканями [2, 3]. Из всех типов вторичных излучений, испускаемых такой частицей, наиболее сильным разрушающим действием на ДНК обладают оже-электроны [4, 5]. Это, по-видимому, объясняется частым взаимодействием таких электронов с веществом вдоль траектории движения, что связано с их небольшой энергией [6]. Интервалы между точками взаимодействия в таком случае соизмеримы с диаметром молекулы ДНК [7], что приводит к возникновению множественных разрывов двойной цепи [8]. Однако длина пробега оже-электронов очень мала, поэтому для достижения максимального эффекта требуется присутствие наночастицы в ядре клетки или рядом с ним. Чаще всего в качестве источника вторичного излучения используют наночастицы золота или гадолиния (как правило, в составе хелатов). Существуют эксперименты по внедрению наночастиц золота в ядро клетки [9], а также по синтезу наночастиц, содержащих гадолиний, непосредственно внутри живой клетки [10].

Другое направление усилий по усовершенствованию метода брахитерапии заключается в замене излучения традиционных радиоизотопных источников [11] излучением рентгеновской трубки. Известны два таких подхода. Первый заключается в разработке миниатюрной рентгеновской трубки, имплантируемой в составе иглы в опухоль [12]. Второй использует флуоресцентное излучение вторичной мишени, расположенной на конце полой иглы и облучаемой внешним источником с коллиматором [13]. Эффективность этих методов может быть увеличена с помощью инъекции наночастиц.

В настоящей работе исследована возможность применения для увеличения доставляемой в опухоль дозы ионизирующего излучения наночастиц альтернативного материала – магнетита [14]. Он обладает рядом важных для применения в медицине свойств, отсутствующих у наночастиц золота и хелатов гадолиния. Так, во-первых, наночастицы магнетита обладают способностью к биодеградации в живом организме [15]. Во-вторых, они способны к магнитному упорядочению при наложении внешнего магнитного поля, с помощью внешних полей их можно удерживать в локальной области. Они также могут быть источником вторичного излучения при облучении рентгеновским пучком из лабораторной трубки или синхротрона. Возможны два варианта генерации такого излучения: фотоэлектронные процессы и эффект Мессбауэра. В настоящей работе ионизирующее излучение получено в результате фотоэлектронных процессов при облучении внешним пучком. С помощью модельных подходов изучено распределение дозы ионизирующего излучения, поглощенной средой вокруг наночастицы магнетита. Возможность использования для указанной цели эффекта Мессбауэра рассматривается в [16, 17].

#### МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Расчеты проводили методом Монте-Карло с помощью пакета Geant4 [18] версии 10.00.р01. Использовали входящий в его состав набор данных G4EMLOW, включающий данные из библиотеки EPDL97 (Evaluated Photon Data Library from Livermore) и рекомендованный для медицинских расчетов [19].

В настоящей работе модельным объектом была частица магнетита диаметром 10 нм, помещенная в центр куба со стороной 100 нм. Спектры вторичного излучения частицы рассчитывали в пустом кубе. Для получения распределения поглощенных доз куб был "заполнен" водой, которая считается достаточно хорошим аналогом биологических тканей для подобных расчетов. Частицу облучали первичными пучками с сечениями двух типов. В первом случае использовался пучок круглого сечения с диаметром, равным диаметру частицы (узкий пучок), во втором - пучок квадратного сечения со стороной, равной стороне модельного куба (широкий пучок). Количество первичных фотонов в этих случаях было выбрано 10<sup>8</sup> и  $2 \times 10^9$  соответственно. Пространственное распределение поглощенной дозы в случае узкого пучка определялось как функция двух координат положения вдоль оси пучка и удаления от этой оси в радиальном направлении. В случае широкого пучка дозу рассчитывали, как функцию одной координаты – расстояния от центра частицы. Энергию, поглощенную веществом в результате пропускания указанного числа первичных фотонов, суммировали в пространственных ячейках соответствующей криволинейной формы с размером сторон 1 нм. Усиление дозы рассчитывали, как отношение значений энергии, накопленной в соответствующих ячейках модельного вещества с наночастицей, к значениям энергии, рассчитанным без нее.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала был проведен ряд предварительных расчетов с использованием первичного пучка того же диаметра, что и частица. При таком идеализированном модельном подходе сразу виден вклад излучения от самой частицы, слабо заметный на общем фоне при облучении всего объема воды широким пучком. На рис. 1 показано взаимодействие как первичного, так и вторичного излучений с окружающей частицу водной средой. Спектры вторичных электронов наночастицы в вакууме показаны на рис. 2. Распределение поглощенной водой дозы вокруг наночастицы на рис. 3.

Как и ожидалось, сильное взаимодействие низкоэнергетического излучения с водой делает эффект вторичного излучения частицей малозаметным. Поэтому при возможном терапевтическом применении будет необходимо отфильтровать низкоэнергетическую часть спектра рентгеновской трубки. При облучении частицы пучком с энергией выше *К*-края поглощения железа (7.1 кэВ) [20] заметно усиливается вторичное излучение частицы, включающее фотоны и элек-



**Рис. 1.** Вторичное излучение частицы магнетита диаметром 10 нм, находящейся в воде и облучаемой узким параллельным монохроматическим пучком фотонов с энергией: a - 4; 6 - 7; B - 8; r - 14.4 кэВ. Точками обозначено поглощение энергии веществом. Первичный пучок направлен слева направо. Число падающих фотонов для всех значений энергии равно  $10^5$ .

троны (фотоэлектроны и оже-электроны). Увеличение количества оже-электронов (с энергией 700 эВ и менее), обладающих наибольшим биологическим действием, отчетливо видно на рис. 2в. При дальнейшем увеличении энергии падающего пучка его взаимодействие как с частицей, так и с окружающей водой ослабевает.

На практике облучение будет производиться широким, почти параллельным пучком. Для этого случая были рассчитаны распределения поглощенных доз вокруг наночастицы при облучении параллельным пучком, покрывающим все сечение модельной ячейки, что потребовало увеличение числа входящих фотонов. Эти распределения доз практически сферически симметричны ввиду слабого поглощения и преломления первичного пучка одной частицей и отсутствия корреляции направлений распространения вторичных частиц с падающим пучком. Были проведены расчеты также в случае облучения аналогичного объема воды без частицы магнетита внутри. На рис. 4 показаны коэффициенты увеличения поглощенной дозы в зависимости от удаления от поверхности



**Рис. 2.** Спектры вторичных электронов, испускаемых наночастицей магнетита в вакууме при ее облучении фотонами различной энергии: a - 4; 6 - 7; B - 8; r - 14.4 кэВ. Число падающих фотонов для всех значений энергии равно  $10^8$ , ячейка гистограммы – 100 эВ.

частицы при различной энергии падающего пучка. Как видно из рисунка, наибольший эффект достигается при энергии падающих фотонов ~8 кэВ. Однако даже при этой энергии пространственной областью, поглотившей по крайней мере вдвое большую дозу, является сферический слой толщиной всего лишь 10 нм вокруг наночастицы. Поэтому для практического применения необходим механизм доставки таких наночастиц в область, находящуюся в непосредственной близости к ДНК клетки, т.е. в клеточное ядро. Для наночастиц золота такая методика была продемонстрирована в [3]. Вероятно, подобное возможно и для частиц магнетита.

Еще одним препятствием на пути использования исследуемых наночастиц для целей брахитерапии является малая глубина проникновения рентгеновского излучения с оптимальной энергией (8 кэВ) — всего порядка 1 мм, чего явно недостаточно для клинического применения метода. Применение же более жесткого первичного пучка для увеличения глубины его проникновения неэффективно из-за существенного умень-



**Рис.** 3. Распределение поглощенной водой дозы ионизирующего излучения вокруг наночастицы магнетита (показана черным) при облучении узким пучком фотонов с энергией: a - 4; 6 - 7; B - 8; r - 14.4 кэВ. Уровень дозы (в относительных единицах), соответствующей внешней изолинии, одинаков для всех значений энергии. От изолинии к изолинии поглощенная доза меняется в два раза. Число падающих фотонов для каждого значения энергии равно  $10^8$ . Первичный пучок направлен слева направо.



**Рис. 4.** Коэффициент усиления дозы поглощенного водой ионизирующего излучения вокруг наночастицы магнетита при облучении широким рентгеновским пучком в зависимости от удаления от поверхности частицы при разной энергии падающего пучка:  $\blacksquare -4; \blacklozenge -7; \blacklozenge -8; \blacktriangledown -14.4; \blacktriangle -59.3 кэB.$ 

шения "полезной области" — пространственной области значимого увеличения поглощенной дозы. Так, для энергии 59.3 кэВ, соответствующей  $K_{\alpha 1}$ -линии вольфрама, "полезная область" составит всего лишь около 3 нм (рис. 4). Поэтому потребуется применение одного из упомянутых выше методов доставки излучения к опухоли: миниатюрная рентгеновская трубка или полая игла с вторичной мишенью на ее конце.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частица магнетита при внешнем облучении рентгеновским пучком вызывает увеличение дозы ионизирующего излучения, поглощаемого окружающим ее веществом, что при успешном преодолении ряда трудностей может быть использовано для целей брахитерапии.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части проведения расчетов распределения дозы вокруг наночастицы магнетита с помощью пакета Geant4 и при финансовой поддержке НИЦ "Курчатовский институт" в части исследования и анализа дозовых характеристик, поглощенного водой ионизирующего излучения вокруг наночастицы магнетита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Каприн А.Д., Бирюков В.А., Черниченко А.В., Корякин А.В., Поляков В.А., Карякин О.Б., Галкин В.Н., Аполихин О.И., Иванов С.А., Сивков А.В., Ощепков В.Н., Алексеев Б.Я., Неледов Д.В., Гришин Г.Н., Лепилина О.Г., Обухов А.А. // Онкоурология. 2018. Т. 14. С. 94.

https://doi.org/10.17650/1726-9776-2018-14-1-94-99

- Hainfeld J.F., Slatkin D.N., Smilowitz H.M. // Phys. Med. Biol. 2004. V. 49. № 18. P. N309. https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/18/n03
- Hainfeld J.F., Dilmanian F.A., Slatkin D.N., Smilowitz H.M. // J. Pharm. Pharmacol. 2008. V. 60. № 8. P. 977. https://doi.org/10.1211/jpp.60.8.0005
- 4. *Panyutin I.G., Neumann R.D.* // Trends Biotechnol. 2005. V. 23. № 10. P. 492. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.08.001
- Hofer K.G. // Acta Oncologica. 2000. V. 39. № 6. P. 651. https://doi.org/10.1080/028418600750063686

- 2013. V. 58. P. 957. https://doi.org/10.1088/0031-9155/58/4/957
- 12. Rivard M.J., Davis S.D., DeWerd L.A., Rusch T.W., Axelrod S. // Med. Phys. 2006. V. 33. P. 4020. https://doi.org/10.1118/1.2357021
- 13. Liu Y., Sozontov E., Safronov V., Gutman G., Strumban E., Jiang Q., Li S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 250. P. 012069. https://doi.org/10.1088/1742-6596/250/1/012069

https://doi.org/10.1007/BF01328970

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НАНОЧАСТИЦЫ

7. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. Москва: Мир, 1987. 584 с.

6. Feinendegen L.E. // Rad. Environ. Biophys. 1975. V. 12.

8. Kim E.-H. // Nucl. Engin. Technol. 2008. V. 40. № 7. P. 551.

https://doi.org/10.5516/NET.2008.40.7.551

9. Dam D.H.M., Lee J.H., Sisco P.N., Co D.T., Zhang M.,

https://doi.org/10.1021/nn300296p

P. 85.

- 10. Cao C.-Y., Shen Y.-Y., Wang J.-D., Li L., Liang G.-L. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1024.
- 11. Enger S.A., Fisher D.R., Flynn R.T. // Phys. Med. Biol.

- https://doi.org/10.1038/srep01024
- Wasielewski M.R., Odom T.W. // ACS Nano, 2012. V. 6. № 4. P. 3318.

- 14. Онтоев Д.О. // Тр. минералогического музея. 1959. T. 9. C. 74.
- 15. Gabbasov R.R., Cherepanov V.M., Chuev M.A., Polikarpov M.A., Nikitin M.P., Devev S.M., Panchenko V.Y. // IEEE Trans. Magnetics. 2013. V. 49. № 1. P. 394. https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2226148
- 16. Габбасов Р.Р., Юреня А.Ю., Поликарпов М.А., Сафронов В.В., Созонтов Е.А., Черепанов В.М., Панченко В.Я. // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. T. 6. № 9–10. C. 512. https://doi.org/10.1134/S207956291505005X
- 17. Gabbasov R., Polikarpov M., Safronov V., Sozontov E., Yurenya A., Panchenko V. // Hyperfine Interactions. 2016. V. 237. P. 34. https://doi.org/10.1007/s10751-016-1267-8
- 18. Agostinelli S., Allison J., Amako K. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2003. V. 506. № 3. P. 250. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8

19. Rivard M.J., Coursev B.M., DeWerd L.A., Hanson W.F., Huq M.S., Ibbott G.S., Mitch M.G., Nath R., Wil*liamson J.F.* // Med. Phys. 2004. V. 31. № 3. P. 633. https://doi.org/10.1118/1.1646040

20. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 c.

# Photoelectronic Processes when Irradiating Magnetite Nanoparticle with a Monochromatic X-Ray Beam

V. V. Safronov<sup>1</sup>, E. A. Sozontov<sup>2, \*, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia <sup>2</sup>National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia \*e-mail: Sozontov EA@nrcki.ru,

\*\*e-mail: esozontov@vahoo.com

The possibility of application of magnetite nanoparticles for the purpose of improvement of the efficiency of cancer tumor suppression during X-ray brachytherapy treatment is considered. The proposed role of the nanoparticles is to enhance the dose of ionizing radiation, absorbed by the tumor, into which the injection of solution containing such particles was made. These particles possess several properties that make them useful for targeted delivery of radiation to tumors. Magnetite nanoparticles are biodegradable and magnetic and can emit secondary radiation when irradiated with an external source. In this work, the dose distribution around a magnetite particle of a 10 nm diameter, immersed into water and irradiated by monochromatic X-rays with energies in the range from 4 to 60 keV was calculated. In this case, water can be considered as a good enough equivalent of biological tissues for model computations. Using Mote-Carlo computations with Geant4 program package, it was shown that under such conditions, the dose enhancement originating by water from X-ray fluorescent radiation generation really takes place, however the spatial region, where such enhancement is high enough, is guite small. To utilize the method efficiently, one would need to deliver such nanoparticles directly into a cell nucleus.

УДК 537.534

# МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ВЫСОКОДОЗНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ УГЛЕРОДА

© 2022 г. А. М. Борисов<sup>а, b,</sup> \*, Е. А. Высотина<sup>с</sup>, Е. С. Машкова<sup>d</sup>, М. А. Овчинников<sup>d</sup>, М. А. Тимофеев<sup>d</sup>

<sup>а</sup> Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", Москва, 127055 Россия

<sup>с</sup>Главный научный центр "Исследовательский центр им. М.В. Келдыша", Москва. 125438 Россия

Москва, 125458 Госсия

<sup>d</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

> \*e-mail: anatoly\_borisov@mail.ru Поступила в редакцию 14.07.2021 г. После доработки 25.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

Приводятся и обсуждаются результаты воздействия высокодозного облучения (флуенс  $\sim 3 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup>) ионами C<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при температуре 250°C на структуру и морфологию поверхности углеродных волокон BMH-4 на основе полиакрилонитрила, армирующих композит КУП-BM. Растровая электронная микроскопия показала, что облучение углеродных волокон собственными ионами не приводит, как в случаях облучения ионами инертных газов и азота, к гофрированию поверхности волокна. Шероховатость поверхности композита остается сравнимой с необлученным образцом. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света облучение ионами углерода при температурах выше температуры динамического отжига радиационных нарушений приводит к образованию разупорядоченного графитоподобного слоя, как и в случаях облучения ионами инертных газов. Отсутствие гофрирования поверхности при облучении ионами углерода связывается с отсутствием в модифицированном слое градиента радиационных нарушений и характерной для оболочки углеродного волокна на основе полиакрилонитрила текстуры.

**Ключевые слова:** высокодозное облучение ионами, углеродное волокно из ПАН, ионы углерода, ионно-индуцированный рельеф, лазерная гониофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.31857/S1028096022050089

#### введение

Углеродные волокна из полиакрилонитрила (ПАН) широко используют в качестве армирующих наполнителей в углерод-углеродных композиционных материалах для ядерных реакторов, плазменного оборудования и аэрокосмической техники [1]. Для решения проблем совмещения волокна с матрицей в композитах углеродные волокна подвергают дополнительной обработке [2, 3]. Достичь необходимой связи матрицы с углеродным волокном можно с помощью ионно-лучевой обработки высокомодульных углеродных волокон из ПАН [4-8]. Особенностью углеродных волокон из ПАН является двухкомпонентная структура с турбостратным ядром и текстурированной оболочкой, в которой ось с графитовых кристаллитов направлена вдоль радиуса волокна [9]. Радиационное воздействие на графитоподобные материалы приводит к значительным изменениям физико-механических свойств (например, [1, 10]). При облучении ионными пучками в зависимости от уровня первичных радиационных нарушений, измеряемого числом смещений на атом (сна) и пропорционального флуенсу облучения, и температуры облучения Т изменяется как структура графитоподобных материалов, так и рельеф поверхности [11, 12]. При температурах Т ниже температуры Т<sub>а</sub> динамического отжига радиационных нарушений происходит аморфизация поверхностного слоя. Распыление поверхности приводит к образованию характерных ямок травления. При температурах облучения  $T > T_a \phi op$ мируется рельеф поверхности нескольких типов. В частности, в случае углеродных волокон из

ПАН образуется квазипериодический продольный [13] и поперечный (в виде гофрирования [4–8]) оси волокна рельеф. Установлена связь изменения топографии поверхности волокон с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами в виде двойникования кристаллитов и формой профиля первичных радиационных нарушений (зависимости числа смещений на атом v(x) от глубины x). Ключевая роль релаксации ионно-индуцированных напряжений через пластические процессы в графитоподобных материалах, приводящих к различным топографическим элементам, в том числе трехмерным, отмечалась также в [14, 15]. В большинстве работ проводили облучение ионами различных газов (гелия, неона, аргона, азота и других). Вместе с тем облучение углеродных материалов собственными ионами, т.е. ионами С+, может приводить к иному модифицированию структуры поверхностного слоя [16]. В этой связи в настоящей работе исследованы и проанализированы структурные и морфологические изменения при высокодозном облучении углеродных волокон из ПАН ионами углерода, проведено сравнение с облучением ионами инертных газов и азота.

# ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые мишени представляли собой прямоугольные пластинки однонаправленного композита КУП-ВМ, армированного углеродными волокнами ВМН-4 на основе волокна ПАН, с размерами 5  $\times$  40  $\times$  2 мм. Армирующие углеродные волокна были параллельны длинной стороне пластинок. Проводили облучение ионами углерода, а также аргона и азота по нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [17]. Температуру мишени варьировали от 100 до 600°С, контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на обучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Методика эксперимента была аналогична использованной в [4-8]. Плотность ионного тока составляла 0.2–0.4 мА/см<sup>2</sup> при поперечном сечении пучка 0.3 см<sup>2</sup>, флуенсы облучения  $3 \times 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Мониторинг ионного облучения проводили путем регистрации тока ионов и электронов для определения флуенса и коэффициента ионно-электронной эмиссии образцов. Морфологию образцов до и после облучения исследовали с помошью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и лазерной гониофотометрии (ЛГФ). На образец, установленный на гониометре стенда ЛГФ, направляли луч лазерного модуля S10 с длиной волны 532 нм (рис. 3 в [5]). Отраженный микрогранями шероховатой поверхности луч регистрировали полупроводниковым фотодиодом ФД 24К. Для анализа микроструктуры модифицированного слоя использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 514.5 нм на спектрометре Horiba Yvon T64000.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования топографии и структуры поверхности углеродных волокон на основе ПАН при высокодозном (10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> и более) облучении ионами молекулярного азота и инертных газов с энергией десятки кэВ показали, что при развитии рельефа поверхности количество смещений на атом в профиле первичных радиационных нарушений v(x) исчисляется десятками и сотнями [4— 8, 13]. По определению профиль  $v(x) = \Phi \sigma_{dam}(x)$ , где  $\Phi = \phi t$  (плотность потока облучения  $\phi$  и время облучения t) – флуенс облучения,  $\sigma_{dam}$  – сечение радиационного повреждения, которое часто используют для сравнения радиационного воздействия на материалы источников различной природы (электронов, ионов, гамма-излучения) [18]. Для сравнения результатов облучения ионами углерода и аргона при нормальном падении с энергией 30 кэВ расчеты профилей  $\sigma_{dam}(x)$  проводили с помощью программы SRIM [19]. Результаты приведены на рис. 1а в виде  $\sigma_{dam}n_0(x)$ , где  $n_0$  – атомная плотность. При моделировании пороговая энергия смещения атомов решетки  $E_d = 60 \Rightarrow B$ [18], остальные параметры соответствовали значениям для графита, заложенным в программу по умолчанию: поверхностная энергия связи  $E_s =$ = 7.41 эВ, объемная энергия связи  $E_{\text{latt}} = 3$  эВ, плотность  $\rho = 2.253 \ r/cm^3$ .

Программа SRIM хорошо оптимизирована для моделирования пробегов ионов, профилей потерь энергии и дефектообразования, однако отмечается, что в случае наклонного падения ионов, особенно при скользящей бомбардировке, программа SRIM существенно завышает коэффициент распыления [20]. При нормальном падении коэффициенты распыления при облучении ионами углерода и аргона с энергией 30 кэВ, рассчитанные в программе SRIM, составляют 0.2 и 0.8 соответственно.

При распылении поверхности и, соответственно, движении границы поверхности при облучении приведенное выше выражение  $v(x) = \Phi \sigma_{dam}(x)$  для профиля первичных радиационных нарушений можно использовать только при малых флуенсах облучения [11, 21, 22]. При больших флуенсах  $\Phi > R_d n_0/Y$ , где  $R_d$  – глубина образования дефектов, устанавливается стационарный профиль  $v_{cr}(x)$  (рис. 16, кривая *I*):

$$v_{\rm cr}(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_{\rm d}} \sigma_{\rm dam}(x') dx'.$$

Облучение ионами углерода в отличие от облучения ионами инертных газов и азота приводит к конденсации углерода в материале мишени и росту ее толщины при Y < 1. Увеличение толщины, в свою очередь, ограничивает рост числа смещений на атом в исходной мишени так, что при  $\Phi > R_d n_0/(1 - Y)$  (рис. 16, кривая 2):

$$v_{\rm cr}(x) = \frac{n_0}{1-Y} \int_x^{R_{\rm d}} \sigma_{\rm dam}(x') dx'.$$

Глубину образования дефектов  $R_d$ , определяющую верхний предел интегрирования, в расчетах принимали равной глубине, на которую в профилях  $\sigma_{dam}n_0(x)$  приходится 99% смещений (рис. 1a).

При облучении ионами C<sup>+</sup> максимальная величина  $v_{ct}(0)$  достигается при  $\Phi = R_d n_0/(1 - Y)$  и с последующим увеличением флуенса остается неизменной с ростом толщины  $d_{импл} = \Phi(1 - Y)/n_0$ , которая составляет в эксперименте порядка сотен нанометров (смещение границы поверхности на рис. 16 не показано). Максимальные уровни радиационных нарушений v  $\approx$  195 сна для аргона и v  $\approx$  110 сна для углерода превышают пороговые значения v гофрирования волокна [3, 13].

РЭМ-изображения волокон ВМН-4 после облучения ионами  $C^+$  и для сравнения ионами  $Ar^+$  с энергией 30 кэВ при температуре облучения ~250°С приведены на рис. 2. Видна кардинальная разница в морфологии поверхности — в отличие от облучения ионами аргона облучение ионами углерода не приводит к гофрированию поверхности, волокна остаются гладкими. Вместе с тем при облучении ионами углерода можно отметить наноразмерную пористость поверхности волокна, не свойственную необлученному углеродному ПАН-волокну.

Результаты измерений микрогеометрии поверхности углеродного волокна до и после облучения ионами аргона и углерода с помощью ЛГФ в виде распределений локальных углов наклона микрограней поверхности  $f(\beta)$  приведены на рис. 3. Гофрированная структура проявляется в максимумах распределений  $f(\beta)$  при  $\beta_1 \approx \beta_2 \approx 40^\circ$ . Наличие пика в распределениях при  $\beta = 0$  соответствует отражению от ровной поверхности. Изменение ширины пика при  $\beta = 0$  позволяет судить о меньшей или большей шероховатости поверхности. Такое увеличение шероховатости поверхности хорошо видно на распределениях  $f(\beta)$  при облучении ионами аргона и температурах ниже  $T_a$ . Из данных ЛГФ можно также видеть, что после облучения ионами углерода поверхность волокна стала более гладкой, чем до облучения.

Спектры КРС графитоподобных материалов содержат характерные пики: *G*-пик (пик графита) при смещениях частоты  $\Delta k \approx 1580 \text{ см}^{-1}$  и *D*-пик при  $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$ , обусловленный дефектностью



**Рис. 1.** Профили  $\sigma_{dam}n_0(x)$  (а) и v(x) (б) в графите в случае облучения ионами Ar<sup>+</sup> (*1*) и C<sup>+</sup> (*2*) с энергией 30 кэВ.

кристаллической структуры [23]. В разупорядоченных и нанокристаллических графитоподобных материалах спектры КРС могут содержать также пики при смещениях  $\Delta k \approx 1200$ , 1500 и 1620 см<sup>-1</sup>. Эти пики связывают 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 [23–25]. Спектроскопия КРС показала хорошее качество структуры поверхности исходных углеродных волокон (рис. 4, спектр *1*).

Ионное облучение может значительно, вплоть до аморфизации, разупорядочивать структуру углеродных материалов. Аморфизация поверхности оболочки углеродных волокон при температурах ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений ( $T < T_a$ ) приводит к качественному изменению спектров КРС. *D*- и *G*-пики перестают разделяться, образуя широкий ку-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ после облучения ионами  $C^+$  (а) и  $Ar^+$  (б) с энергией 30 кэВ при температуре  $T = 250^{\circ}$ С.

пол [4]. Увеличение температуры облучения приводит к разделению *G*- и *D*-полос КР-спектра, свидетельствуя о процессах динамического отжига радиационных нарушений. Приведенные на рис. 4 гауссовы разложения спектров КРС облученных образцов требуют введения кроме *G*- и *D*-пиков также аморфного пика (*A*) при  $\Delta k \approx$  $\approx 1500 \text{ см}^{-1}$ , учитывающего радиационные нару-



Рис. 3. Распределения локальных углов наклона микрограней  $f(\beta)$  на поверхности композита КУП-ВМ после облучения ионами Ar<sup>+</sup> при температурах 250 (1) и 125°С (2), ионами C<sup>+</sup> при температуре 250°С (3) и исходной поверхности (4).

шения структуры ближнего порядка [23, 25]. Несмотря на несколько большую интенсивность аморфного пика при  $\Delta k \approx 1500 \text{ см}^{-1}$  после облучения ионами аргона по сравнению с ионами углерода, можно говорить о схожей радиационно нарушенной графитоподобной структуре облученных слоев. После облучения волокон как углеродом, так и аргоном наблюдается значительное повышение интенсивности пиков в спектрах КРС в области  $\Delta k \sim 1200$ , 1500 см<sup>-1</sup>. В целом, в противоположность РЭМ и ЛГФ, спектроскопия КРС не показывает качественных различий в структуре



**Рис. 4.** Спектры КРС до (*1*) и после облучения ионами C<sup>+</sup> (*2*) и Ar<sup>+</sup> (*3*) с энергией 30 кэВ при температуре  $T = 250^{\circ}$ C.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ после облучения ионами  $C^+$  с энергией 30 кэВ и последующего их облучения ионами  $N_2^+$  с энергией 30 кэВ при температуре ~300°С в эпицентре облучения пучком ионов азота (а) и на периферии (б).

поверхности волокна после облучения ионами углерода и аргона.

Отсутствующее при облучении ионами углерода и характерное при облучении другими ионами гофрирование поверхности волокна [4-8, 13] можно связать с отсутствием или наличием процессов пластической деформации графита в результате двойникования при релаксации механических напряжений, возникающих в облучаемом поверхностном слое. Исследования [14] воздействия облучения ионами гелия и дейтерия на поверхность высокоориентированного пиролитического графита показали, что причиной механических напряжений является неоднородная по глубине усадка в базисной плоскости, обусловленная градиентом профиля радиационных нарушений v(x). Влияние формы профиля v(x) при ионном облучении углеродных волокон детально анализировали в [13]. Показано, что если максимум радиационных нарушений у находится на поверхности волокна, то базисная усадка в облучаемом поверхностном слое и возникающие при этом механические напряжения приводят сначала к формированию затравочных двойников кристаллов, которые с увеличением флуенса образуют на поверхности субмикронные призматические элементы с углами наклона от 30° до 50°. При облучении поверхности углеродного волокна ионами гелия с энергией 30 кэВ профиль v(x)немонотонный, с максимумом смещений на атом под поверхностью волокна, и наибольшая усадка происходит в глубине. Возникающие при этом механические напряжения компенсируются двойникованием в глубине оболочки волокна. Поверхность из-за усадки в глубине искривляется, последующее облучение увеличивает это искривление и наклон таких участков поверхности вплоть до скользящих условий облучения. Надмолекулярная ламеллярная структура оболочки определяет вытянутую вдоль оси волокна форму ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности. При достаточно больших флуенсах на поверхности образуются ориентированные вдоль оси волокна хребты с отвесными стенками.

Иная картина наблюдается при облучении углеродного волокна ионами углерода. Как отмечалось выше, уровень первичных радиационных нарушений v в растущем имплантированном углеродном слое один и тот же (~110 сна по результатам моделирования облучения графита ионами  $C^+$  с энергий 30 кэВ). В таких условиях механические напряжения из-за отсутствия градиента v возникать не могут, и не будет, следовательно, пластической деформации графита. Рельеф поверхности будет оставаться на микроскопическом уровне гладким.

Описанная причина, почему при облучении ионами углерода поверхность волокна остается гладкой, не единственная. Это показал специальный эксперимент с дополнительным облучением имплантированного углеродного слоя молекулярными ионами азота, которое приводит к эффективному гофрированию поверхности углеродных волокон из ПАН [6, 7, 12].

На рис. 5 приведены РЭМ-изображения облученного ионами азота с энергией 30 кэВ при температуре ~300°С композита КУП-ВМ, первоначально облученного ионами углерода с энергией 30 кэВ при температуре 250°С, в эпицентре облучения пучком ионов азота (рис. 5а) и на периферии (рис. 5б). Сравнение показывает, что процесс гофрирования происходит исключительно на поверхности оболочки волокна после распыления имплантированного слоя углерода. РЭМ-изображения периферии, где флуенс облучения ионами азота был недостаточным для распыления имплантированного углеродного слоя, характерны для травленой поверхности разупорядоченного углерода [26]. По-видимому, необходимая для ионно-индушированного гофрирования текстура в имплантированном углеродном слое в описанных условиях облучения не формируется.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение структуры и морфологии поверхности углеродных волокон, армирующих композит КУП-ВМ после высокодозного облучения ионами C<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при температуре ~250°С, с использованием растровой электронной микроскопии, лазерной гониофотометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Найдено, что высокодозное облучение углеродных волокон ионами углерода, в отличие от облучения ионами инертных газов и азота с той же энергией, не приводит к гофрированию поверхности волокна.

Отсутствие гофрирования поверхности углеродного волокна при облучении ионами углерода показывает, что для гофрирования необходимы градиент радиационных нарушений в модифицированном слое и характерная для оболочки углеродного волокна на основе полиакрилонитрила текстура.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P. // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. S33.
- 2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2005. 496 с.
- Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, ные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнспресс, 2007. 192 с.
- Андрианова Н.Н., Аникин В.А. Борисов А.М. и. др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 140.

- 5. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9. № 2. С. 122.
- Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 132.
- 7. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 20.
- Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и. др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 857.
- Guo X., Zhang K., Cheng J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 475. P. 571.
- 10. Burchell T.D. // MRS Bull. 1997. V. 22. № 4. P. 29.
- 11. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 1. С. 58.
- Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al. // Horizons in World Physics. Nova Science Publishers, 2013. V. 280. P. 171.
- Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al. // Vacuum. 2021. V. 188. P. 110177.
- Bacon D.J., Rao A.S. // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 178.
- Liu D., Cherns D., Johns S. et al. // Carbon. 2021. V. 173. P. 215.
- Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S. et al. // Vacuum. 2018. V. 148. P. 195.
- 17. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
- Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H. // Radiation Damage in Crystals. Encycl. Appl. Phys. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003. P. 429.
- 19. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM, 2013. http://www.srim.org
- 20. *Шульга В.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 109.
- Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 315. P. 117.
- Carter G., Webb R., Collins R. // Rad. Eff. 1978. V. 37. P. 21.
- Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
- 24. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 11. P. 1276.
- 25. Larouche N., Stansfield B.L. // Carbon. 2010. V. 48. № 3. P. 620.
- Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.C., Virgiliev Y.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 2778.

# Modification of the Carbon Fiber Surface under High-Fluence Irradiation with Carbon Ions

A. M. Borisov<sup>1, 2, \*</sup>, E. A. Vysotina<sup>3</sup>, E. S. Mashkova<sup>4</sup>, M. A. Ovchinnikov<sup>4</sup>, M. A. Timofeev<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia
 <sup>2</sup>Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia
 <sup>3</sup>Keldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia
 <sup>4</sup>Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: anatoly\_borisov@mail.ru

The results of the effect of high-fluence irradiation (fluence  $\sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) with 30 keV C<sup>+</sup> ions at a temperature of 250°C on the structure and surface morphology of polyacrylonitrile-based carbon fibers reinforcing the KUP-VM composite are presented and discussed. Scanning electron microscopy shows that the irradiation of carbon fibers with their own ions doesn't lead, as in the cases of irradiation with ions noble gases and nitrogen, to the corrugation of the fiber surface. The roughness of the composite surface remains comparable to the non-irradiated sample. According to Raman spectroscopy data, irradiation with carbon ions at temperatures above the temperature of dynamic annealing of radiation damage leads to the formation of a disordered graphite-like layer, as in the cases of irradiation with noble gas ions. The absence of corrugation of the carbon fiber surface under irradiation with carbon ions is associated with the absence of a gradient of radiation damage in modified layer and the texture characteristic of a carbon fiber shell based on polyacrylonitrile.

**Keywords:** high-fluence ion irradiation, PAN-based carbon fibers, carbon ions, ion-induced topography, laser goniophotometry, Raman spectroscopy.

УДК 666.762.81

# ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ЧЕТЫРЕХМЕРНЫХ КАРКАСОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. А. А. Антанович<sup>а,</sup> \*, С. А. Колесников<sup>b</sup>, Д. С. Максимова<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, *Троицк, 108840 Россия* <sup>b</sup>AO "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита", *Москва, 111524 Россия* \*e-mail: antanov@hppi.troitsk.ru Поступила в редакцию 28.05.2021 г. После доработки 14.06.2021 г. Принята к публикации 20.06.2021 г.

Исследована пористая структура четырехмерного углеродного стержневого каркаса на основе углеродных волокон, собранного по схеме 4D-L и используемого для получения углерод-углеродного композиционного материала. Определены или оценены размеры межстержневых и внутристержневых пор различных типов. Изучены некоторые особенности последовательной многократной пропитки каменноугольным пеком и последующей карбонизации сначала углеродного каркаса, а затем получаемых в результате уплотнения заготовок композита как при атмосферном, так и при высоком давлении. Показано, что в отсутствие внешнего давления капиллярные силы могут обеспечить заполнение только внутристержневых пор, тогда как для заполнения межстержневых пор необходимо использовать высокое давление до 10 МПа с достаточной длительностью его применения.

**Ключевые слова:** углерод-углеродные композиционные материалы, углеродная конструкционная нить, филаменты углеродного волокна, изостатическая карбонизация, каменноугольный пек, пористость, пропитка, высокие давления.

DOI: 10.31857/S102809602205003X

#### введение

Развитие технологий производства углерод-углеродных композиционных материалов открыло возможности обеспечения современных нужд промышленности конструкционными материалами с механическими характеристиками на уровне алюминиевых и титановых сплавов с жаростойкостью конструкционного графита. Как известно, механические характеристики таких материалов только повышаются при температурах более 1300 К, а их окисление на воздухе начинается не ранее 700 К. Для современных перспективных областей применения углерод-углеродных композиционных материалов, связанных с созданием элементов летательных аппаратов [1] или конструкций высокотемпературных ядерных реакторов [2], требуются блоки конструкционного материала с габаритами порядка 1 м.

Однако высоких прочностных характеристик углерод-углеродных композиционных материалов можно достичь только при высокой плотности, минимальном уровне пористости, что обеспечивает высокую степень реализации свойств углеродного волокна в углеродной матрице [3-5]. Углеродную матрицу в объеме порового пространства углеродных волокнистых структур получают карбонизацией высокомолекулярных жидких или газообразных углеводородных веществ. Часть углеводородных продуктов пиролиза на первом этапе карбонизации покидает объем будущего композиционного материала с образованием пор. Одной из важных технологических операций при изготовлении углерод-углеродных композиционных материалов является пропитка жидкими углеводородами сначала каркаса из углеродных волокон, а затем полученных после карбонизации заготовок до достижения требуемых плотности и пористости. Традиционные пиролитические технологии получения конструкционных углеродных материалов на основе жидких или газообразных углеводородных веществ [6] не обеспечивают необходимой монолитности углеродной матрицы композита. Для интенсификации процессов изготовления углерод-углеродных композиционных материалов применяют уплотнение пористых структур с использованием сверх-



**Рис. 1.** Схема 4D-*L* четырехмерного каркаса углеродуглеродного композиционного материала.

критических сред [7]. В таком процессе исходная пористая структура погружается в жидкий углеводород и индуктивно нагревается, с тем чтобы сформировавшиеся в результате разложения углеводороды разлагались далее до углеродных или пиролитических осадков при более высоком парциальном давлении. Углеродные осадки формируют углеродную матрицу в пористой структуре. В результате плотность композита может быть достигнута в течение нескольких часов процесса, однако дальнейшее повышение кажущейся плотности относительно замедляется из-за относительно малой доли углерода в газообразных или легкокипящих углеводородах. Более эффективным приемом формирования углеродной матрицы является использование высокомолекулярных углеводородных веществ синтетических смол, каменноугольных или нефтяных пеков для пропитки углеродных каркасов [8].

При таких пропитках без использования высокого избыточного давления рост плотности материала останавливается на уровне 1.6 г/см<sup>3</sup>. Для достижения плотности ~1.9 г/см<sup>3</sup>, при которой материал приобретает максимальные прочностные характеристики, необходимо применение высоких давлений [9]. Исследования пористой структуры и ее динамики в процессе создания углерод-углеродных композитов также весьма значимы для повышения эксплуатационных свойств материала [10], и они еще не завершены.

Целью настоящей работы было изучение пористой структуры четырехмерного армированного углерод-углеродного композиционного материала на всех этапах его изготовления и связанных с этих особенностей пропитки структуры жидкими углеводородами.



**Рис. 2.** Углеродное волокно: а – стержень армирования; б – прядь филаментов.

# ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА КАРКАСА

Рассмотрим углерод-углеродный композиционный материал на основе четырехмерного стержневого каркаса, собранного по схеме 4D-L, изображенной на рис. 1. В плоскостях, перпендикулярных оси Z, стержни послойно уложены, причем в каждом отдельном слое они ориентированы вдоль осей X, Y, R, углы между которыми в проекции на плоскость составляют 120°. Такая укладка армирующих стержней называется гексагональной трансверсально-изотропной [11], и она отличается от ортогональной 3D укладки большим разнообразием межстержневых пор. Составляющие каркас стержни диаметром ~1.22 мм, изготовленные методом пултрузии, включают в себя три углеродные конструкционные нити марки УКН-5000, содержащие по 5000 филаментов углеродного волокна диаметром ~8 мкм. На рис. 2 приведены изображения стержня армирования и пряди филаментов углеродного волокна. Из рисунка можно видеть, что расстояния между отдельными филаментами (поры) могут быть соизмеримы с диаметром филамента ~8 мкм. В объеме стержня можно также выделить поры между углеродными конструкционными нитями (межнитевые поры).

Таким образом, пористую структуру углеродуглеродного композиционного материала можно разделить на межстержневые и внутристержневые поры. Из рассмотрения геометрии 4D-L каркаса в различных сечениях были определены и оценены четыре типа межстержневых пор с поперечным сечением 0.2, 0.7, 1.0 и 2.0 мм. Размер трех продольных межнитевых пор оценен как 10-70 мкм, а размеры межфиламентных пор двух типов, рассчитанные из гексагональной схемы упаковки филаментов в нити, составили 0.7 и 2.0 мкм.

## ПРОПИТКА И УПЛОТНЕНИЕ КАРКАСА

В сложившейся практике производства углерод-углеродных композиционных материалов наиболее эффективным приемом является формирование углеродной матрицы композита после пропитки армирующего каркаса и последующих заготовок материала высокотемпературным или среднетемпературным каменноугольным пеком. Пропитку проводят при температуре минимальной вязкости пека, которая для высокотемпературного пека составляет ~340°С.

При пропитке каркасов и заготовок углеродуглеродных композиционных материалов каменноугольным пеком создается гидродинамический поток в поровом пространстве за счет капиллярного поднятия смачивающей жидкости и избыточного внешнего давления. Потенциальная высота столба пека *h* в объеме капилляров без поддержки внешним избыточным давлением сохраняется на уровне, определяемом из уравнения Жюрена [12]:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r\rho g},\tag{1}$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение пека,  $\theta$  — угол смачивания пеком поверхности углеродного волокна, *r* — радиус капиллярной поры,  $\rho$  — плотность пека, *g* — ускорение свободного падения.

При указанной выше температуре пропитки  $340^{\circ}$ C для высокотемпературного пека  $\sigma = 25 \times 10^{-3}$  H/м,  $\theta = 60^{\circ}$ ,  $\rho = 1.18$  г/см<sup>3</sup> [13]. В этих условиях для межстержневых пор высота столба пека составит 0.2–0.3 мм, что явно недостаточно для пропитки углеродного каркаса или заготовок высотой 200–300 мм, типичной для многих практических изделий из такого материала. До указанной высоты капиллярная пропитка за счет сил смачивания может осуществляться только по внутристержневым порам.

Численную оценку глубины пропитки *L* каменноугольным пеком каркасов и заготовок углерод-углеродного композиционного материала при воздействии внешнего избыточного давления без учета гидродинамических сопротивлений осуществляли согласно выражению:

$$L = \sqrt{\frac{r^2 \Delta \tau \left(\Delta P + \frac{2\sigma \cos\theta}{r}\right)}{8\eta}},$$
 (2)

где к физическим величинам, входящим в выражение (1), добавлены  $\Delta P$  – внешнее давление,  $\eta$  – динамическая вязкость пека при температуре пропитки (100 Па · с),  $\Delta \tau$  – время пропитки. Выражение (2) следует из уравнения Уошберна [14], если к внутреннему капиллярному лапласовскому давлению добавить внешнее давление  $\Delta P$ . Проведенные расчеты показали, что в отсутствие внешнего избыточного давления каменноугольным пеком не заполняются даже самые крупные межстержневые поры. Долевой вклад в пропитку за счет капиллярных сил ничтожен по сравнению с вкладом от воздействия избыточного давления. В реальном технологическом процессе поры между стержнями начнут заполняться только с повышением давления от 6 до 10 МПа. Только к



**Рис. 3.** Изменение микроструктуры углерод-углеродного композиционного материала в процессе его уплотнения: а – после первого цикла без внешнего давления; б – после завершения операций предварительного уплотнения; в – при уровне плотности ~1.800 г/см<sup>3</sup>; г – при уровне плотности ~1.920 г/см<sup>3</sup>.

девятому часу процесса пропитки все поры заполнятся с высокой степенью гарантии.

На рис. 3 показано изменение микроструктуры углерод-углеродного композиционного материала на разных этапах его уплотнения. Как видно из рис. За, после первого цикла "пропиткакарбонизация" при уровне плотности ~1 г/см<sup>3</sup> без внешнего избыточного давления в межстержневом объеме отсутствует углеродная матрица. При этом уже имеет место связывание филаментов в пучке стержня. Такая структура отражает отмеченную выше неэффективность процесса предварительного уплотнения без применения повышенного давления [15]. Структура углеродуглеродного композиционного материала, приведенная на рис. Зв, соответствует стопроцентной реализации модуля упругости, а структура на рис. Зг свидетельствует о достижении максимального уровня прочности композита.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пористой структуре каркаса четырехмерного армированного углерод-углеродного композиционного материала содержатся два крупных ареала пор, в целом различающихся между собой по размеру на два порядка величины. При их заполнении прекурсорами углеродных матриц – расплавом каменноугольных пеков – гидродинамика процессов принципиально различается. В объеме стержней из углеродных филаментов капиллярные силы достаточны для обеспечения основного массопереноса. В межстержневом объеме массоперенос расплава пека можно обеспечить только посредством гидродинамических потоков при избыточном внешнем давлении.

Бо́лышая часть объема пор каркаса-прекурсора приходится на межстержневую пористость. Поэтому основным содержанием технологических приемов оптимизации процесса создания промышленных образцов углерод-углеродных композитов является обеспечение на предварительном этапе уровня давления, достаточного для пропитки каркаса, с реальным временем ее осуществления не более нескольких часов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Зайцев В.Н., Рудаков В.Л. Конструкция и прочность самолетов. Киев: Вища школа, 1978. 488 с.
- Venugopalan R., Sathiyamoorthy D., Acharya R., Tyagi A.K. // BARC Newslett. 2012. № 325. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.06.021
- Антанович А.А., Колесников С.А., Максимова Д.С. Деформация и разрушение углерод-углеродных композиционных материалов // Матер. LXII Междунар. конф. "Актуальные проблемы прочности". Минск, 2020. С. 156.
- 4. *Колесников С.А., Максимова Д.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технолог. 2018. Т. 61. № 11. С. 50. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.14y
- 5. Соколкин Ю.В., Вотинов А.М., Ташкинов А.А., Постных А.М., Чекалкин А.А. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций. М.: Наука, Физматлит, 1996. 239 с.

- 6. Колесников С.А. // Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Ред. Тростянская Е.Б. М.: Химия, 1980. С. 213.
- Maill'e L., Le Petitcorps Y., Guette A., Vignoles G., Roger J. // J. Supercritical Fluids. 2017. V. 127. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.015
- Yang J.-Y., Park J.-H., Kuk Y.-S. Kim B.-S., Seo M.-K. // C J. Carbon Res. 2020. V. 6. Iss. 5. P. 1. https://doi.org/10.3390/c6010005
- Granda M., Patrick J.W., Walker A., Casal E., Bermejo J., Menendez R. // Carbon. 1998. V. 36. Iss. 7–8. P. 943. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00211-X
- Ehrburger P., Sanseigne E., Tahon B. // Carbon. 1996.
   V. 34. Iss. 12. P. 1493. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(96)00111-X
- Тарнопольский Ю.М., Жигун И.Г., Поляков В.А. Пространственно-армированные композиционные материалы. Справочник. М.: Машиностроение, 1987. 224 с.
- Ландсберг Г.С. Элементарный учебник физики. Т. 1. Механика. Теплота. Молекулярная физика. М.: Физматлит, 2004. 608 с.
- 13. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- Washburn E.W. // Phys. Rev. 1921. V. 17. Iss. 3. P. 273. https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273
- 15. Антанович А.А., Колесников С.А. Исследование особенностей процесса изостатической карбонизации каменноугольного пека при получении углерод-углеродных композиционных материалов // Матер. междунар. симп. "Перспективные материалы и технологии". Витебск, 2019. С. 50.

# Features of the Impregnation of Four-Dimensional Frames in the Manufacture of Carbon–Carbon Composite Materials

A. A. Antanovich<sup>1, \*</sup>, S. A. Kolesnikov<sup>2</sup>, D. S. Maksimova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vereshchagin Institute of High Pressure Physics, Moscow, 108840 Russia

<sup>2</sup>JSC "Research Institute of Graphite-Based Structural Materials", Moscow, 111524 Russia

\*e-mail: antanov@hppi.troitsk.ru

The porous structure of a four-dimensional carbon core frame based on carbon fibers, assembled according to the 4D-L scheme and used to produce a carbon-carbon composite material, has been investigated. The sizes of inter-core and intra-core pores of various types have been determined or estimated. Some features of sequential multiple impregnations with coal tar pitch and subsequent carbonization, first of the carbon frame, and then of the composite blanks obtained as a result of compaction, both at atmospheric and high pressures, have been studied. It is shown that, in the absence of external pressure, capillary forces can ensure filling only of the intra-core pores, while to fill the inter-core pores, it is necessary to use a high pressure of up to 10 MPa with a sufficient duration of its application.

**Keywords:** carbon–carbon composite materials, carbon structural thread, carbon fiber filaments, isostatic carbonation, coal pitch, porosity, impregnation, high pressures.
УДК 537.9 538.913

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТРЕХМЕРНЫХ СЛАБО РАЗБАВЛЕННЫХ СПИНОВЫХ СИСТЕМАХ

© 2022 г. А. К. Муртазаев<sup>*a*</sup>, А. Б. Бабаев<sup>*b*, \*</sup>

<sup>а</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Махачкала, 367010 Россия <sup>b</sup> Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, 367032 Россия

> \*e-mail: b\_albert 78@mail.ru Поступила в редакцию 16.06.2021 г. После доработки 27.08.2021 г. Принята к публикации 30.08.2021 г.

Проведено компьютерное моделирование фазовых переходов в трехмерной слабо разбавленной модели Поттса с числом состояний спина q = 5 на простой кубической решетке. Расчеты проводились для спиновых систем с периодическими граничными условиями при концентрации спинов p = 1.0и p = 0.90. При этом рассматривались системы с линейными размерами  $L \times L \times L = N$ , L = 10-80. Получены температурные зависимости теплоемкости, восприимчивости и намагниченности в зависимости от линейных размеров изучаемых систем L. Методом кумулянтов Биндера четвертого порядка и с применением гистограммного анализа данных показано, что наличие слабого беспорядка в виде немагнитных примесей порядка c = 10% (c = 1 - p, p – концентрация спинов) не сказывается на фазовом переходе первого рода.

**Ключевые слова:** беспорядок, дефекты, модель Поттса, кубическая решетка, кластерный алгоритм, метод Монте-Карло, компьютерное моделирование, фазовый переход, кумулянты Биндера, гисто-грамма, распределение энергии.

DOI: 10.31857/S1028096022050156

### введение

Фазовые переходы (ФП) и связанные с ними критические явления (КЯ) чрезвычайно широко распространены в конденсированных средах. При определенных условиях во всех конденсированных средах происходят один или несколько фазовых переходов. На разработку эффективной теории ФП и КЯ были затрачены значительные усилия, и к настоящему моменту времени в этом направлении достигнут существенный прогресс [1-3]. С другой стороны, следует отметить, что большинство результатов в этой области получены для однородных, идеализированных и сильно упрощенных моделей. В реальном мире мы имеем дело со спиновыми системами и материалами, которые существенно отличаются от идеализированных систем. Как с точки зрения практики, так и с точки зрения теории, всегда возникает вопрос о влиянии дефектов и случайных структур, присутствующих в реальных системах, на различные тепловые и магнитные характеристики. В этом плане особенный интерес представляет определение трикритической точки р<sub>с</sub>, отделяющей на фазовой диаграмме область ФП первого рода от области ФП второго рода [4, 5]. Кроме того, возникает вопрос уверены ли мы в том, что  $\Phi\Pi$  первого рода наблюдаются в присутствии разбавления? Точная величина  $p_c$  имеет большое значение при создании различных новых магнитных материалов, а также при изучении высоко температурной сверхпроводимости, возникающей при замещении небольшого количества магнитных атомов La немагнитными атомами стронция Sr в антиферромагнитном диэлектрике LaCuO<sub>4</sub> [6].

#### МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

В узлах *i* кубической решетки  $L \times L \times L$  с периодическими граничными условиями расположены спины  $S_i$ , которые могут находиться в одном из следующих состояний q = 1, 2, 3, 4, 5, и немагнитные примеси ( $S_i = 0$ ). Немагнитные примеси неподвижны. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если хотя бы в одном узле находится немагнитная примесь или, если взаимодействующие спины находятся в различных состояниях, и равна J, если оба узла заняты магнитными атомами, находящимися в одинаковых состояниях. Гамильтониан такой системы можно записать в следующем виде [7]:

$$H = -\frac{1}{2}J\sum_{i,j}\rho_i\rho_j\delta(S_i, S_j), \quad S_i = 1, 2, 3, 4, 5,$$
(1)

где  $\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, \text{ если } S_i = S_j, \\ 0, \text{ если } S_i \neq S_j, \end{cases} \rho_i = \begin{cases} 1, \text{ если в узле расположен спин} \\ 0, \text{ если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases}$ 

и J — параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших соседей (в дальнейшем считаем J = 1 и работаем с безразмерной температурой). Концентрация магнитных атомов определяется суммированием всех состояний атомов во всех узлах решетки:

$$p = \frac{\left(N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5\right)}{L^3},$$
 (2)

где  $N_{\alpha} = \{N_1, N_2, N_3, N_4, N_5\}, N_1$  – число спинов в состоянии с  $q = 1, N_2$  – число спинов в состоянии с  $q = 2, N_3$  – число спинов в состоянии с  $q = 3, N_4$  – число спинов в состоянии с  $q = 4, N_5$  – число спинов в состоянии с q = 5. При этом рассматривались системы с линейными размерами  $L \times L \times L = N, L = 10-80$ .

Исследования проводили на основе высокоэффективного кластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло (МК) [8]. Расчеты проводили для систем с периодическими граничными условиями при концентрациях спинов p = 1.00. 0.90. Начальные конфигурации задавались таким образом, чтобы все спины были упорядочены вдоль оси Z. Для вывода системы в равновесное состояние отсекался неравновесный участок длиной  $\tau_0$  для системы с линейными размерами *L*. Этот неравновесный участок отбрасывали. Затем усреднение проводилось по участку марковской цепи длиной  $\tau = 150\tau_0$ . Для самой большой системы L = 80,  $\tau_0 = 2.3 \times 10^3$  МК шагов/спин. Кроме того, проводилось усреднение по различным начальным конфигурациям. В случае p = 1.0 для усреднения использовалось 15 начальных конфигураций. Для слабо разбавленных систем с концентрацией спинов p = 0.90 осуществлялось конфигурационное усреднение по 2000 различным конфигурациям, причем для каждой примесной конфигурации выполнялось усреднение по длине

# РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

цепи  $\tau = 150\tau_0$ .

Наблюдение за температурным ходом поведения теплоемкости и восприимчивости осуществлялось с использованием флуктуационных соотношений [9]:

$$C = (NK^2) \left( \left\langle U^2 \right\rangle - \left\langle U \right\rangle^2 \right), \tag{3}$$

$$\chi = (NK) \left( \left\langle m_F^2 \right\rangle - \left\langle m_F \right\rangle^2 \right), \tag{4}$$

где  $K = |J|/k_{\rm B}T$ ,  $N = p^*L^3 -$  число магнитных узлов, U – внутренняя энергия,  $m_F$  – намагниченность системы, угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю. В качестве намагниченности  $m_F$ , для ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина q = 5 использовалось следующее выражение [10]

$$m_F = \frac{\left[q\left(\frac{N_{\max}}{N}\right) - 1\right]}{q - 1},\tag{5}$$

где  $N_{\text{max}} = \max\{N_1, N_2, N_3, N_4, N_5\}, N_i - число спинов в состоянии с <math>q = i$ .

На рис. 1, 2 представлены характерные зависимости восприимчивости χ и теплоемкости С от температуры Т для трехмерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина q = 5 на простой кубической решетке для систем с линейными размерами L =10-80 при концентрации спинов *p* = 0.90. Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превышает размеров символов, используемых для построения графиков. Отметим, что в зависимости восприимчивости  $\chi$  и теплоемкости C от температуры для всех исследуемых нами систем проявляются четко выраженные максимумы, и эти максимумы (в пределах погрешности) приходятся на одну температуру. Как видно из этих рисунков, представленные температурные зависимости восприимчивости и теплоемкости проявслабую размерную зависимость. Это ляют связано с тем, что на исследуемую разбавленную систему накладывались периодические граничные условия. Кроме того, в рассматриваемой неупорядоченной модели Поттса с q = 5 наблюдается слабо выраженный фазовый переход первого рода, при этом размерные эффекты ярко не проявляются.

На рис. 3 представлены температурные зависимости намагниченности  $m_F$  для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса при p = 0.90. Как видно из рис. 3, наблюдается монотонное уменьшение величины  $m_F$  с ростом температуры и заметное уменьшение высокотемпературных "хвостов" при увеличении линейного размера *L*.

В случае компьютерного моделирования фазовых переходов при определении температуры ФП



Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости χ для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса  $\tilde{c} q = 5.$ 



Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности *т*<sub>*F*</sub>для трехмерной слабо разбавленной модели Потт- $\operatorname{ca} \operatorname{c} q = 5.$ 

*Т*<sub>L</sub> наилучшим образом зарекомендовал метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [11]:

$$V_{L}(T, p) = 1 - \frac{\left\langle E^{4}(T, p; L) \right\rangle_{L}}{3 \left\langle E^{2}(T, p; L) \right\rangle_{L}^{2}},$$
 (6)

$$U_L(T,p) = 1 - \frac{\left\langle m^4(T,p;L) \right\rangle_L}{3\left\langle m^2(T,p;L) \right\rangle_L^2},\tag{7}$$

где E — энергия и m — намагниченность системы с линейным размером L. Выражения (6) и (7) поз-



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости С для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса с q = 5.



Рис. 4. Температурная зависимость кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса при p = 0.90.

воляют определить температуру  $\Phi \Pi T_L(p)$  с большой точностью в фазовых переходах первого и второго рода. Кроме того, изучение кумулянтов Биндера  $V_L(T, p)$  и  $U_L(T, p)$  очень полезно для определения рода ФП [12–16]. Характерные зависимости энергетических кумулянтов Биндера  $V_{L}(T, p)$  от температуры для слабо разбавленных систем с разными линейными размерами при концентрации спинов p = 0.90 приведены на рис. 4. Как следует из вставки на рис. 4, нетривиальная величина *V*\* не стремится к 2/3 в соответствии с выражением  $V(T, p) = V^* + bL^{-d}$  при  $L \to \infty$ . Такое

поведение, как известно, характерно для ФП пер-



**Рис. 5.** Температурная зависимость кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса при p = 0.90.



**Рис. 6.** Гистограмма распределения энергии для трехмерной слабо разбавленной модели Поттса с q = 5 при p = 0.90.

вого рода. Кроме того, для кумулянтов Биндера  $U_L(T, p)$  (рис. 5) в точке ФП не наблюдается четко выраженная точка пересечения, что также свидетельствует о ФП первого рода. Определенные методом кумулянтов Биндера температуры фазовых переходов  $T_L(p)$  в единицах  $|J|/k_B$  равны:  $T_L(1.00) =$ = 1.452 (1) и  $T_L(0.90) = 1.31(1)$ .

Параллельно с методом кумулянтов Биндера для анализа рода ФП нами использовался и гистограммный анализ данных метода Монте-Карло [17, 18]. Гистограммный анализ данных, проведенный нами для трехмерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина q = 5 на простой кубической решетке, также свидетельствует о наличии ФП первого рода. Это продемонстрировано на рис. 6. На данном рисунке представлена гистограмма распределения энергии вблизи точки фазового перехода  $T_L$  для систем с линейным размером L = 80при концентрации спинов p = 0.90. Как видно из вставки на рис. 6. наблюлается бимолальность в распределении энергии, характерная для ФП первого рода. Для этой модели при концентрации спинов p = 0.8 в работе [19] было выявлено распределение энергии с одним максимумом. Повидимому, трикритическая точка для трехмерной модели Поттса с q = 5 находится в интервале изменения концентраций спинов  $0.80 < p_c < 0.9$ . Определение точного значения трикритической точки р. требует отдельного рассмотрения. Значение *p<sub>c</sub>* также зависит от числа состояний спина *q* рассматриваемой модели Поттса. В частности, в трехмерной модели Поттса с числом состояний спина q = 3 наличие незначительных количества немагнитных примесей (порялка 5%) оказывается существенным, при этом происходит смена фазового перехода первого рода на фазовый переход второго рода [20].

Таким образом, полученные в результате наших исследований данные свидетельствуют о том, что в трехмерных структурах, описываемых ферромагнитной моделью Поттса с q = 5 на простой кубической решетке, слабый беспорядок, реализованный в виде немагнитных примесей концентрацией 10%, не оказывается существенным, и в рассматриваемой спиновой системе наблюдается фазовый переход первого рода, как и в случае однородной модели Поттса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с соблюдением единой методики исследованы фазовые переходы в трехмерной слабо разбавленной ферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина q = 5 на простой кубической решетке методами компьютерного моделирования. С использованием кумулянтов Биндера четвертого порядка определены температуры фазового перехода в зависимости от концентрации спинов р. Показано, что температурные зависимости для намагниченности, теплоемкости и восприимчивости не проявляют конечно-размерные эффекты. Полученные данные на основе вычислительного эксперимента свидетельствуют о том, что в рассматриваемой модели Поттса внесение небольшого беспорядка в виде немагнитных примесей в количестве c = 10% (c == 1 - p) каноническим способом не существенно для фазового перехода первого рода.

41

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Паташинский А.З., Покровский В.А. Флуктуационная теория фазовых переходов, М.: Наука, 1982. 154 с.
- 2. Прудников В.В., Вакилов А.Н., Прудников П.В. Фазовые переходы и методы их компьютерного моделирования, М.: Физматлит, 2009. 254 с.
- 3. *Henkel M., Pleimling M.*, Nonequilibrium Phase Transitions, Springer, 2010. P. 320.
- Cardy J., Jacobsen J.L. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 4063.
- Fernandez L.A., Gordillo-Guerrero A., Martin-Mayor V., Ruiz-Lorenzo J.J. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 184428. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184428
- Sen C., Alvarez G., Dagotto E. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 127202.
- 7. *Wu F.Y.* Exactly Solved Models. London: World Scientific, 2009.
- Wolff U. // Phys. Lett. 1989. V. 62. P. 361. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.361
- Peczac P., Ferrenberg A.M., Landau D.P. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6087
- Chatelain C., Berche B. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1670. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1670
- Eichhorn K., Binder K. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 5209. https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/28/005

- Murtazaev A.K., Babaev A.B. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V. 14. № 4. P. 727. https://doi.org/10.1134/S1027451020030350
- Murtazaev A.K., Babaev A.B. // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. № 5. P. 851. https://doi.org/10.1134/S1063783420050042
- Murtazaev A.K., Babaev A.B. // Materials Letters. 2020. V. 258. P. 126771. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126771
- 15. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* // Low Temperature Physics. 2020. V. 46. P. 688. https://doi.org/10.1063/10.0001365
- 16. *Murtazaev A.K., Babaev A.B., Ataeva G.Ya.* // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. № 7. P. 1228. https://doi.org/10.1134/S1063783420070185
- Alves N.A., Berg B.A., Villanova R. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 383. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.383
- Wang F., Landau D.P. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 056101. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.056101
- Murtazaev A.K., Babaev A.B. // J. Experimental and Theoretical Physics. 2021. V. 132. P. 917. https://doi.org/10.1134/S1063776121060054
- 20. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* // Low Temperature Physics. 2015. V. 41. P. 608. https://doi.org/10.1063/1.4929595

# Computer Simulation of Phase Transitions in Three-Dimensional Weakly Diluted Spin Systems

### A. K. Murtazaev<sup>1</sup>, A. B. Babaev<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>H. Amirkhanov Institute of Physics of the Daghestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367010 Russia

<sup>2</sup>Daghestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367032 Russia

\*e-mail: b\_albert78@mail.ru

A computer simulation of phase transitions in a three-dimensional weakly diluted 5-state Potts model on a simple cubic lattice is performed. Calculations were performed for spin systems with periodic boundary conditions at spin concentrations p = 1.0 and p = 0.90. Systems with linear dimensions  $L \times L \times L = N$ , L = 10-80 were considered. The temperature dependences of the specific heat, susceptibility, and magnetization as a function of the linear dimensions of the studied systems are obtained. Using the fourth-order Binder cumulants and using histogram data analysis, it is shown that the presence of a weak disorder in the form of non-magnetic impurities of the order c = 10% (c = 1 - p, p – spin concentration) does not affect the phase transition of the first-order.

**Keywords:** disorder, defects, Potts model, cubic lattice, cluster algorithm, Monte Carlo method, computer simulation, phase transition, Binder cumulants, histogram, energy distribution.

УДК 538.9

# ВЛИЯНИЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА

© 2022 г. А. К. Габова<sup>*a*</sup>, П. Н. Крылов<sup>*a*</sup>, \*, Р. М. Закирова<sup>*a*</sup>, И. В. Федотова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия \*e-mail: ftt@udsu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2021 г. После доработки 19.09.2021 г. Принята к публикации 25.09.2021 г.

Исследовано влияние температуры конденсации и ионно-лучевой обработки, чередующейся с высокочастотным магнетронным напылением, на структуру и оптические свойства тонких пленок оксида титана. Пленки однородные по составу и имеют зернистую структуру, ионно-лучевая обработка изменяет форму зерен с вытянутой на округлую. Рентгенодифракционные исследования показали, что фазовый состав пленок представлен двумя модификациями оксида титана — рутилом и анатазом. Установлено, что рост температуры конденсации и интенсивности ионно-лучевой обработки влияет на фазовый состав пленок и на показатель преломления. При низкой температуре конденсации преимущественная фаза — рутил, при увеличении температуры конденсации появляется фаза анатаза. Рост плотности тока ионно-лучевой обработки приводит к уменьшению доли анатаза. Уменьшение показателя преломления пленок оксида титана с ростом температуры конденсации связано с появлением фазы анатаза. Ионно-лучевая обработка также уменьшает ширину запрещенной зоны от 3.40 до 3.30 эВ.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, оксид титана, анатаз, рутил, реактивное магнетронное напыление, ионно-лучевая обработка.

DOI: 10.31857/S1028096022050090

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Пленки оксида титана играют ключевую роль в ряде электронных устройств, таких как мемристоры, фотовольтаические ячейки, накопители энергии, прозрачные электроды, газовые сенсоры и так далее [1]. Имеются работы по исследованию фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии с использованием диоксида титана [2, 3]. На основе оксида титана возможно создание фотокатализаторов для очистки воды и воздуха, так как согласно [4], на поверхности  $TiO_2$ практически любые органические соединения могут быть окислены до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Вопросы очистки воздуха и воды, а также возможного применения диоксида титана в безртутных УФ-источниках рассматривали в [5].

Диоксид титана относится к семейству оксидов переходных металлов. Широко известны три природные полиморфные модификации диоксида титана: анатаз, рутил и брукит [6]. Для фотокатализа, сенсорики, солнечной энергетики, прозрачной электроники, самоочищающихся покрытий требуются пленки с определенными свойствами. Например,  $TiO_2$  в форме брукита находит широкое применение в электрохимических электродах, конденсаторах и солнечных батареях [7]. Кристаллическая модификация анатаза наиболее активно применяется в качестве фотокатализаторов [8].

Целью настоящей работы было изучение структуры и оптических свойств тонких пленок оксида титана, полученных высокочастотным магнетронным распылением при разной температуре осаждения, а также влияния на структуру и свойства пленок  $TiO_2$  ионно-лучевой обработки, чередующейся с распылением при температуре осаждения  $300^{\circ}$ С.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки оксида титана получали высокочастотным магнетронным распылением мишени титана BT1-0 в среде аргона с кислородом на модернизированной установке УРМ 3.279.029. Выбор установки был обусловлен размещением на одном уровне двух смотровых окон, технологического окна и системы вращения держателей подложек. В одно из смотровых окон камеры, так чтобы центр плоскости распыляемой мишени совпадал с внутренней поверхностью камеры, был установлен планарный магнетрон. В противоположном смотровом окне камеры размещали пучковый источник ионов "Радикал М-100". Напуск рабочей газовой смеси (Ar + O<sub>2</sub>) проводили через ионный источник. Источники типа "Радикал" формируют не моноэнергетический пучок, средняя энергия ионов в котором составляет 25-50% от энергии, соответствующей напряжению разряда [9]. Для данного источника в зоне обработки диаметром 90 мм неравномерность травления составляет ±5%. Согласно [10] при напряжении разряда 1-3 кВ средняя энергия ионов составляет 300-500 эВ, что обеспечивает обработку большинства материалов без радиационных повреждений и аморфизации поверхности.

Перед осаждением проводили ионную очистку подложек в рабочей смеси при давлении 0.1 Па, напряжении ионного источника 1.5 кВ и токе разряда 100 мА. Предельный вакуум составлял 1 ×  $\times 10^{-3}$  Па. Давление газовой смеси при напылении пленок поддерживали 0.42 Па, мощность высокочастотного магнетронного разряда 520 Вт, температура подложек 100, 150, 200, 250 и 300°С. В качестве подложек использовали кварц, ситалл, стекло и пластины NaCl, отколотые от объемного кристалла.

Предварительные исследования влияния газовой среды на прозрачность пленок оксида титана показали, что оптимальным составом рабочей смеси для их получения является газовая среда с содержанием кислорода 7 об. %. При большем содержании  $O_2$  скорость напыления сильно падала, а при меньшем осажденные пленки становились непрозрачными.

С целью выявления влияния ионно-лучевой обработки на структуру и свойства пленок оксида титана были получены образцы при 300°С и токе ионного источника 10, 20, 30, 40 и 50 мА. Для данных значений тока разряда источника ионов плотность тока *j* составляла 5-70 мкА/см<sup>2</sup> (соответственно 5, 20, 35, 50 и 70 мкА/см<sup>2</sup>). В этом случае в процессе осаждения подложки поочередно проходили область распыления мишени и область воздействия ионного источника. Среднее увеличение толщины пленки TiO<sub>2</sub> за один проход без ионно-лучевой обработки составило ~7.2 Å. Ионная обработка может приводить к изменению энергии адатомов на подложке и растущей пленке, а также к частичному стравливанию растущей пленки, поэтому при плотностях тока 5 и 20 мкА/см<sup>2</sup> увеличивается скорость роста пленок до 8.0 Å на

обработку, а при плотностях тока  $35-70 \text{ мкA/см}^2$  скорость роста пленок уменьшается до 6.5 Å на обработку.

Структурные исследования пленок оксида титана проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение Fe $K_{\alpha}$ ) в диапазоне брэгговских углов 25°–90° с шагом 0.1° и временем набора импульсов в одном положении 40 с. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Селякова–Шеррера [11]. Для измерения толщины использовали микроинтерферометр МИИ-4.

Оптические свойства образцов исследовали на спектрофотометре СФ-56 в интервале длин волн 190–1100 нм. По методикам [12, 13] была определена дисперсия показателей преломления пленок. Сначала по огибающим были определены показатели преломления n и поглощения k, затем найденные значения были аппроксимированы функциями Коши  $n(\lambda)$  и  $k(\lambda)$ . По максимумам и минимумам спектров пропускания определили толщину пленок. Полученные значения подставили в уравнения для коэффициента пропускания системы пленка—подложка и скорректировали так, чтобы рассчитанные и экспериментальные спектры пропускания отличались менее, чем на 5%. Вычисляли функцию невязки:

$$\sum_{i} \{T^{\text{meas}}(\lambda_{i}) - T^{\text{theor}}(\lambda_{i}, d, n(\lambda_{i}), \alpha(\lambda_{i}))\}^{2},$$

где  $T^{\text{meas}}$  — пропускание экспериментального спектра,  $T^{\text{theor}}$  — рассчитанное пропускание,  $\lambda_i$  — длина волны, d — толщина пленки,  $n(\lambda_i)$  — показатель преломления,  $\alpha(\lambda_i)$  — коэффициент поглощения.

Во всех расчетах значение функции невязки было менее 0.3. Ширину запрещенной зоны определяли с использованием метода Тауца [14, 15]. Исследования морфологии пленок оксида титана проводили в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ЭМ-125К.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены толщины пленок TiO<sub>2</sub>, полученные при измерении на микроинтерферометре. Данные значения согласуются с толщинами пленок, рассчитанными по оптическим спектрам пропускания. Измерения толщины пленок оксида титана показали, что с увеличением температуры конденсации толщина пленок изменяется незначительно в пределах погрешности и составляет 370  $\pm$  20 нм (рис. 1а). С увеличением плотности тока ионного источника до 20 мкА/см<sup>2</sup> толщина пленок увеличивается от 380 до 445 нм,



**Рис. 1.** Зависимость толщины пленок  $TiO_2 T$  от температуры осаждения T (а) и плотности тока ионно-лучевой обработки *j* (б).

а при дальнейшем увеличении плотности тока ионной обработки уменьшается до 350 нм.

Изменение толщины пленок TiO<sub>2</sub>, осажденных при разных температурах подложек и плотности тока ионной обработки, можно связать с изменением энергии адатомов на подложке и растущей пленке. Согласно [16] при низких температурах преобладает механизм поверхностной диффузии, а при высоких – механизм диффузии в паровой фазе. В зависимости от механизма массопереноса использование одного и того же источника адсорбируемого вещества может приводить к различному распределению зародышей по размерам. Если реализуется механизм поверхностной диффузии на подложке, постоянный во времени источник атомов приведет к тому, что формируется мелкоблочная пленка с близкими размерами кристаллитов [17]. При механизме диффузии через газовую фазу и при постоянном источнике вещества островки будут успевать поглощать все вещество с подложки, пересыщение будет падать. Зародыши в этом случае будут расти преимущественно в высоту [17], плотность частиц во времени будет убывать [18]. Можно предположить, что ионно-лучевая обработка при небольшой плотности тока так же, как и повышение температуры конденсации, приводит к газофазному механизму переноса и к образованию "столбчатой" островковой структуры. Подобный механизм роста пленок BaSrTiO<sub>3</sub> наблюдали в [19]. А уменьшение толщины пленок TiO<sub>2</sub>, осажденных с более интенсивной ионно-лучевой обработкой, может быть связано с тем, что при данных режимах происходит стравливание пленки TiO<sub>2</sub>.

На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения пленок оксида титана, из которых видно, что пленки сплошные, однородные по составу и име-

ют зернистую структуру. В случае пленок TiO<sub>2</sub>, полученных при разных температурах конденсации и без ионно-лучевой обработки, зерна имеют вытянутую форму. Размеры зерен оценивали методом случайных секущих. Средний размер зерен пленок оксида титана, полученных без ионно-лучевой обработки, составлял 7 × 14 нм. Ионно-лучевая обработка приводит к округлению зерен. При малой плотности тока ионно-лучевой обработки зерна еще сохраняют вытянутую форму, которая становится округлой при больших плотностях тока. Размеры зерен пленок оксида титана, полученных при плотности тока 20 мкА/см<sup>2</sup>, составляли уже ~5 × 11 нм, а при 70 мк $A/cm^2$  ~8 × × 8 нм. То есть при ионно-лучевой обработке с малой плотностью тока и без нее пленки оксида титана имеют "столбчатую" структуру. С увеличением плотности тока возникает больше активных центров адсорбции и усиливается подвижность адатомов на растушей пленке. В результате зерна не успевают формироваться в "столбчатую" структуру, а размеры самих зерен уменьшаются.



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения тонких пленок TiO<sub>2</sub>, синтезированных при температуре конденсации 300°C без ионно-лучевой обработки (а), при плотности тока ионно-лучевой обработки 20 (б) и 70 мкА/см<sup>2</sup> (в). На вставках выделены области, содержащие зерна характерных форм.



**Рис. 3.** Дифрактограммы пленок TiO<sub>2</sub>, полученных: а – при разной температуре осаждения: 1 - 100, 2 - 150, 3 - 200, 4 - 250,  $5 - 300^{\circ}$ С; 6 - при разной плотности тока ионно-лучевой обработки: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 20; 4 - 35; 5 - 50; 6 - 70 мкА/см<sup>2</sup>. Снизу приведены штрих-диаграммы, характерные для фаз анатаза (*A*) и рутила (*R*).



**Рис. 4.** Зависимость отношения интенсивностей  $I_{A101}/I_{R110}$  пленок оксида титана, от температуры осаждения T (а) и плотности тока ионно-лучевой обработки j (б).

Рентгенодифракционные исследования показали, что синтезированные пленки оксида титана поликристаллические и содержат две модификации диоксида титана – анатаз (JCPDS № 21-1272) и рутил (JCPDS № 21-1276). При температуре конденсации 100 и 150°С состав пленок TiO<sub>2</sub> представлен фазой рутила. При температуре конденсации 200°С появляется фаза анатаза. С увеличением температуры до 300°С интенсивность дифракционных отражений, относящихся к анатазу, увеличивается, а к рутилу — уменьшается (рис. 3a, 4a).

Фазовый состав пленок диоксида титана, полученных с ионно-лучевой обработкой, представлен модификациями анатаза и рутила, причем рутил дает слабое дифракционное отражение, соответствующее межплоскостному расстоянию d = 3.25 Å. При плотности тока ионно-лучевой

Таблица 1. Средние размеры ОКР пленок оксида титана, полученных при разной температуре конденсации и разной плотности тока ионно-лучевой обработки

$T_{\rm конд},$ °С	$\langle D_A \rangle$ , нм	$\langle D_R \rangle$ , нм	<i>j</i> , мкА/см <sup>2</sup>	$\langle D_A \rangle$ , нм
100	_	10	5	41
150	15	13	20	34
200	36	16	35	13
250	50	20	50	12
300	50	33	70	12

обработки 5-20 мкА/см<sup>2</sup> интенсивности дифракционных отражений  $I_A$ , принадлежащих анатазу, большие. При увеличении плотности тока до 35-70 мкА/см<sup>2</sup> интенсивность дифракционных отражений, относящихся к анатазу, уменьшается (рис. 36, 46). Для качественной оценки содержания анатаза и рутила в пленках сравнивали наиболее интенсивные отражения анатаза 101 и рутила 110. Отношения интенсивностей  $I_{A101}/I_{R110}$  при небольшой плотности тока (5, 20 мкА/см<sup>2</sup>) больше, чем без ионно-лучевой обработки, а рост плотности тока (35, 50 и 70 мкА/см<sup>2</sup>) приводит к уменьшению  $I_{A101}/I_{R110}$ . Такое поведение коррелирует с изменением толщины пленок TiO<sub>2</sub>. Из дифрактограмм видно, что ионно-лучевая обработка приводит к уширению дифракционных линий анатаза и снижению их интенсивности, а ширина дифракционных линий рутила от плотности тока ионно-лучевой обработки не меняется.

Средние размеры ОКР  $\langle D \rangle$  оксида титана для пленок, осажденных при 100°С, составляют ~10 нм. С ростом температуры конденсации средний размер ОКР увеличивается. В пленках TiO<sub>2</sub>, полученных при разных температурах конденсации, средние размеры ОКР анатаза больше, чем у рутила (табл. 1). Ионно-лучевая обработка приводит к уменьшению размеров ОКР анатаза. Значительное уменьшение  $\langle D_A \rangle$  приходится на небольшие значения плотности тока ионно-лучевой обработки (20–35 мкA/см<sup>2</sup>), дальнейшее увеличение плотности тока ионного источника приводит уже к небольшому уменьшению размеров ОКР. Результаты коррелируют с анализом ПЭМ-изображений.

Согласно [20, 21] анатаз при повышении температуры до ~1000 К трансформируется в рутил (процесс рутилизации TiO<sub>2</sub>). В [22] указано, что анатаз и брукит метастабильны и переходят в рутил при температуре порядка 400°С. Ширина температурного перехода зависит от параметров образца, в том числе от размера кристаллитов и наличия примесей [23]. Авторы [24] также отмечают, что ключевую роль в стабилизации метастабильных фаз диоксида титана играет размерный фактор (величина избыточной поверхностной энергии). Наночастицы ТіО<sub>2</sub> с кристаллической структурой анатаза и/или брукита трансформируются в рутил после достижения определенных размеров [25]. Чем меньше исходный размер частиц анатаза, тем ниже температура перехода. Анатаз обладает большей термодинамической стабильностью по сравнению с рутилом, когда размер частиц TiO<sub>2</sub> не превышает 35 нм [24]. А фаза рутила становится стабильнее фазы анатаза при достижении размера частиц более 14 нм [25].

Авторами [6] выявлено формирование рутила при 220°С (493 K) в тонких пленках оксида титана, синтезированных из паровой фазы в результате реакции TiCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O на стеклянной подложке методом молекулярного наслаивания в газовой фазе. Вероятную причину формирования рутила при такой температуре авторы объясняют резко неравновесными условиями. Таким образом, формирование фазы рутила при низких температурах в рассматриваемом случае можно связать с сильно неравновесными условиями осаждения оксида титана.

Спектрофотометрический анализ показал, что полученные пленки  $TiO_2$  прозрачны в диапазоне 400—1100 нм, коэффициент пропускания составляет в среднем ~75—80%. Во всех спектрах наблюдаются интерференционные полосы, что указывает на равномерное распределение пленок по толщине [26]. На рис. 5 показана дисперсия показателей преломления пленок. Согласно [27] методы характеризации оптических свойств, основанные на анализе коэффициентов отражения/пропускания, чувствительны к морфологии поверхности образца и технологии его изготовления.

Ширина запрещенной зоны пленок, полученных при различных температурах, соответствует 3.40  $\pm$  0.02 эВ. Ширина запрещенной зоны пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой, уменьшается с увеличением плотности тока обработки от 3.40  $\pm$  0.02 до 3.30  $\pm$  0.02 эВ. В табл. 2 приведены ширины запрещенной зоны различных модификаций оксида титана, полученных в [28–30]. Справочные значения ширины запрещенной зоны справедливы для относительно



Рис. 5. Дисперсия показателя преломления n пленок TiO<sub>2</sub>, полученных при разных температурах осаждения (a) (1 - 1100; 2 – 250; 3 – 300°С) и разной плотности тока ионно-лучевой обработки (б) (1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 50 мкА/см<sup>2</sup>).

больших кристаллов, а в случае наноструктур вследствие квантово-размерных эффектов ширина запрещенной зоны изменяется [31, 32]. Согласно [33] в случае фазы анатаза при размерах частиц около 10 нм сильно возрастает эффективная масса электрона в зоне проводимости, что приводит к уширению запрещенной зоны примерно на 0.1 эВ. В фазе рутила квантово-размерные эффекты менее значимы вследствие больших значений эффективных масс носителей заряда [32].

В рассматриваемом случае ширина запрещенной зоны пленок, полученных при различных температурах, практически не меняется. Пленки представлены фазой рутила (температура конденсации 100 и 150°С) с незначительной долей анатаза (температура конденсации 200°С). И хотя при температуре конденсации 300°С интенсивность дифракционных отражений, относящихся к анатазу, увеличилась, но выросли и размеры ОКР. Изменение ширины запрещенной зоны пленок при увеличении плотности тока ионной обработки связаны с уменьшением доли фазы анатаза и увеличением доли фазы рутила.

При указании значений показателя преломления фаз оксида титана в литературе часто не указываются длины волн. Например, согласно [28] показатель преломления анатаза 2.54 и 2.49, показатель преломления рутила 2.79 и 2.903. В [34] индекс преломления *n* и коэффициент поглощения k пленок, полученных с использованием радиочастотного процесса плазмо-стимулированного химического осаждения из паровой фазы, для 550 нм составил 2.239 и 6.99 × 10<sup>-5</sup> соответственно. В [35] в зависимости от технологии получения показатель преломления пленок для длины волны 550 нм менялся от 2.39 до 2.25, коэффициент поглощения  $1.63 \times 10^{-4} - 1.99 \times 10^{-6}$ . В работе также показано увеличение показателя преломления с увеличением скорости потока кислорода. Согласно [36] в зависимости от температуры подложки показатель преломления пленок TiO<sub>2</sub> может изменяться в пределах 1.9-2.5  $(\lambda = 550 \text{ нм})$ . В обзорной работе [37] представлены зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения на длине волны 630 нм от потока О2 при реактивном магнетронном нанесении пленок TiO<sub>2</sub>. Согласно представленным результатам пленки с составом, близким к стехиометрическому, получены при содержании кислорода в смеси рабочих газов Ar/O<sub>2</sub> более 24%. Показатель преломления пленок достигал значения 2.45. Увеличение содержания кислорода в смеси рабочих газов более 30% вело к снижению показателя преломления и резкому увеличению поглощения пленок. Авторами показано, что ме-

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны различных модификаций оксида титана

Ширина з	Литературный			
Анатаз	Рутил	Брукит	источник	
3.23-3.59	3.02-3.24	_	[28]	
3.2	3.0	3.2	[29]	
3.60	3.39	3.30	[30]	

2022

тодом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении возможно воспроизводимое нанесение слоев оксида титана с коэффициентом преломления 2.34-2.38 и коэффициентом поглощения 0.006-0.02. Показатель премассивного поликристаллического ломления анатаза равен 2.5 на длине волны 632.8 нм [38]. Показатель преломления пленок, полученных в настоящей работе, был меньше 2.4. Такое различие авторы связали с рядом причин, в том числе с наличием переходного дефектного слоя, формируемого в начале роста пленки, с шероховатостью самой подложки и с пористостью самих пленок. Авторы подытожили, что вся сумма факторов может приводить к наблюдаемой зависимости показателя преломления от толщины пленки, так как их вклад оказывается наиболее существенным в случае тонких пленок, где наблюдаются значительные изменения показателя преломления с толшиной.

Наиболее часто в литературе встречаются значения показателя преломления, определенные при длине волны 550 нм. Также можно отметить, что показатель преломления рутила выше показателя преломления анатаза. В настоящей работе показатели преломления на длине волны 550 нм пленок, полученных при температурах конденсации 100-200, 250 и 300°С, равны, соответственно,  $2.52 \pm 0.02$ ,  $2.48 \pm 0.02$  и  $2.43 \pm 0.02$ . Уменьшение показателя преломления пленок может свидетельствовать о появлении фазы анатаза. Коэффициент поглощения пленок с увеличением температуры конденсации сначала увеличивается от  $6.64 \times 10^{-5}$  до  $8.50 \times 10^{-5}$ , затем уменьшается до  $7.94 \times 10^{-5}$ . Это можно связать с изменением коэффициента светорассеяния.

Определенных тенденций в изменении показателя преломления на длине волны 550 нм пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой, не выявлено. Вначале показатель преломления уменьшается от 2.48  $\pm$  0.02 (плотность тока 5 мкA/см<sup>2</sup>) до 2.44  $\pm$  0.02 (плотность тока 20 мкA/см<sup>2</sup>), затем увеличивается до 2.50  $\pm$  0.02 (плотность тока 35–70 мкA/см<sup>2</sup>). Коэффициент поглощения пленок уменьшается от 6.70  $\times$  10<sup>-5</sup> до 13.10  $\times$  10<sup>-5</sup>, т.е. у этих пленок увеличивается коэффициент светорассеяния.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе тонкие пленки оксида титана осаждали высокочастотным магнетронным распылением при разной температуре. Кроме того, были получены пленки при температуре конденсации 300°С и распылении, чередующемся с ионно-лучевой обработкой.

Просвечивающая электронная микроскопия показала однородность состава и зернистую структуру пленок. Пленки, полученные при разной температуре конденсации, состоят из вытянутых зерен. Введение ионно-лучевой обработки приводит к округлению зерен.

При температуре конденсации 100 и 150°C преимущественная фаза в пленках — рутил. Увеличение температуры конденсации до 200°C и выше приводит к появлению фазы анатаза.

Фазовый состав пленок диоксида титана, полученных с ионно-лучевой обработкой, представлен модификациями анатаза и рутила. Увеличение плотности тока ионно-лучевой обработки приводит к увеличению доли фазы рутила и уменьшению доли фазы анатаза.

Изменения ширины запрещенной зоны, показателя преломления и коэффициента поглощения связаны с изменениями фазового состава, размера нанокристаллитов и коэффициента светорассеяния.

Ширина запрещенной зоны пленок, полученных при различных температурах конденсации, равна 3.4  $\pm$  0.02 эВ. Ширина запрещенной зоны пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой, уменьшается с увеличением плотности тока обработки от 3.40  $\pm$  0.02 до 3.30  $\pm$  0.02 эВ.

Показатели преломления пленок, полученных при температурах конденсации 100–200, 250 и 300°С, на длине волны 550 нм равны, соответственно,  $2.52 \pm 0.02$ ,  $2.48 \pm 0.02$  и  $2.43 \pm 0.02$ . Показатели преломления пленок, полученных с ионно-лучевой обработкой с плотностями тока 5, 20 и 30–70 мкА/см<sup>2</sup>, составляют  $2.48 \pm 0.02$ ,  $2.44 \pm \pm 0.02$  и  $2.50 \pm 0.02$  соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Калыгина В.М., Егорова И.М., Прудаев И.А., Толбанов О.П. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 8. С. 1036. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43427
- Fujishima A., Honda K. // Nature. 1972. V. 238. № 5358. P. 37. https://doi.org/10.1038/238037a0
- Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919. https://doi.org/10.1021/cr5001892
- 4. Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные

системы: сб. науч. трудов / Ред. Замараев К.И., Пармон В.Н. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7.

- Ochiai T., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13. № 4. P. 247. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001
- Беляев А.П., Малыгин А.А., Антипов В.В., Рубец В.П. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 465. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2146
- MacWan D.P., Dave P.N., Chaturvedi S. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. № 11. P. 3669. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y
- Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919. https://doi.org/10.1021/cr5001892
- 9. Виноградов М.И., Маишев Ю.П. Вакуумные процессы и оборудование ионно- и электронно-лучевой технологии. М.: Машиностроение, 1989. 56 с.
- Майшев Ю.П. // Электронная промышленность. 1990. № 5. С. 15.
- 11. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
- Manifacier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. // J. Phys. E. 1976. V. 9. № 11. P. 1002. https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032
- Swanepoel R. // J. Phys. E. 1983. V. 16. P. 1214. http:// iopscience.iop.org/0022-3735/16/12/023
- Ganjoo A., Golovchak R. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2008. V. 10. № 6. P. 1328. https://www.researchgate.net/publication/265989649
- 15. Венгер Е.Ф., Мельчук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. Киев: Академпериодика, 2007. 242 с.
- Кукушкин С.А., Слезов В.В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел. Механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). СПб.: Наука, 1996. 304 с.
- Тумаркин А.В., Серенков И.Т., Сахаров В.И. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 12. С. 2397. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2068
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 1999.
   V. 86. № 3. P. 1370. https://doi.org/10.1063/1.370896
- Тумаркин А.В., Серенков И.Т., Сахаров В.И., Афросимов В.В., Одинец А.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. Bsg. 2. С. 354. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42723
- 20. Тихонов В.А., Лановецкий С.В., Ткачева В.Э. // Вестн. технолог. ун-та. 2016. Т. 19. № 9. С. 148.
- Amores J.M.G., Escribano V.S., Busca G. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. P. 1245. https://doi.org/10.1039/JM9950501245
- 22. *Diebold U.* // Surf. Sci. Rep. 2003. V. 48. № 5–8. P. 53. https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0

- 23. O'Regan B., Grätzel M. // Nature. 1991. V. 353.
   № 6346. P. 737. https://doi.org/10.1038/353737a0
- Zhang H., Banfield J.F. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. № 9. P. 2073. https://doi.org/10.1039/a802619j
- Gribb A.A., Banfield J.F. // Am. Mineral. 1997. V. 82. № 7-8. P. 717. https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809
- Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Ховив А.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 113. http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\_12\_2\_2010\_003.pdf
- 27. Биленко Д.И., Сагайдачный А.А., Галушка В.В., Полянская В.П. // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 10. С. 89. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10130
- 28. Hanaor D., Sorrell C. // J. Mater. Sci. 2011. T. 46. № 4. P. 855. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0
- Логачева В.А., Лукин А.Н., Афонин Н.Н., Сербин О.В. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 6. С. 751. https://doi.org/10.21883/OS.2019.06.47769.32-19
- Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. № 19. P. 195503. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503
- Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 2. P. 525. https://doi.org/10.1021/j100155a009
- Lee H.-S., Woo C.-S., Youn B.-K., Kim S.-Y., Oh S.-T., Sung Y.-E., Lee H.-I. // Topics in Catalysis. 2005. V. 35. № 3–4. P. 255. https://doi.org/10.1007/s11244-005-3832-2
- 33. *Reddy K.M., Manorama S.V., Reddy A.R.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. № 1. P. 239. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7
- 34. *Хороших В.М., Белоус В.А.* // ФІП ФИП РЅЕ. 2009. Т. 7. № 3. С. 223. http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7978/07-Khoroshikh.pdf? sequence=1
- Kowalski J., Sobczyk-Guzenda A., Szymanowski H., Gazicki-Lipman M. // J. Achiv. Mater. Manufact. Engin. 2009. V. 37. № 2. P. 298. http://jamme.acmsse.h2.pl/papers\_vol37\_2/37212.pdf
- Гоев А.И., Крючков В.Г., Потелов В.В., Сеник Б.Н., Герасюк А.К. // Прикладная физика. 2007. № 1. С. 152. https://www.elibrary.ru/download/elibrary\_ 12880432\_96154458.pdf
- 37. Золотухин Д.Б., Бурдовицин В.А., Тюньков А.В., Юшков Ю.Г., Окс Е.М., Голосов Д.А., Завадский С.М. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 5. С. 442. http://advance.orion-ir.ru/UPF-17/5/UPF-5-5-442.pdf
- Гончаров А.А., Добровольский А.Н., Костин Е.Г., Петрик И.С., Фролова Е.К. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 6. С. 98. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/ 27261

## Influence of Ion Beam Processing on the Structure and Properties of Titanium Oxide Films

A. K. Gabova<sup>1</sup>, P. N. Krylov<sup>1, \*</sup>, R. M. Zakirova<sup>1</sup>, I. V. Fedotova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia \*e-mail: ftt@udsu.ru

The effect of the temperature of condensation and ion-beam treatment, alternating with high-frequency magnetron sputtering, on the structure and optical properties of thin films of titanium oxide is studied. The films are homogeneous in composition and have a granular structure; ion-beam treatment changes the shape of the grains from elongated to round. X-ray diffraction studies show that the phase composition of the films is represented by two modifications of titanium oxide – rutile and anatase. It is found that an increase in the condensation temperature and the intensity of ion-beam treatment affects the phase composition of the films and the refractive index. At a low condensation temperature, the predominant phase is rutile; with an increase in the condensation temperature, the anatase phase appears. An increase in the current density of ion-beam treatment leads to a decrease in the proportion of anatase. A decrease in the refractive index of titanium oxide films with an increase in the condensation temperature is associated with the appearance of the anatase phase. Ion beam treatment reduces the band gap from 3.40 to 3.30 eV.

Keywords: thin films of titanium oxide, anatase, rutile, reactive magnetron sputtering, ion beam treatment.

УДК 537.213:537.218:53.097:621.317.329

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ С<sub>60</sub>F<sub>18</sub> НА ХИМИЧЕСКИ НЕАКТИВНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2022 г. А. В. Горячевский<sup>а, \*</sup>, Л. П. Суханов<sup>а, b, \*\*</sup>, А. М. Лебедев<sup>а</sup>, Н. Ю. Свечников<sup>а</sup>, К. А. Меньшиков<sup>а</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>а</sup>, В. Г. Станкевич<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия <sup>b</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141700 Россия

> \*e-mail: goryachevsky94@gmail.com \*\*e-mail: sukhanov1955@mail.ru Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 27.08.2021 г. Принята к публикации 30.08.2021 г.

Изучены электрические свойства молекул фторида фуллерена С<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, обладающих высоким электрическим дипольным моментом, при их физической адсорбции на различных поверхностях с целью исследования возможности создания переходных слоев с заданными физико-химическими характеристиками и управления их свойствами. Были получены пространственные карты электростатического потенциала и напряженности электрического поля отдельной молекулы. Методами теории функционала плотности промоделировано распределение электростатического потенциала однослойных и многослойных, плотноупакованных и разреженных, а также упорядоченных и разупорядоченных ансамблей молекул фторфуллерена C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, наблюдавшихся ранее в экспериментах, и их воздействие на подложку. Расчеты подтвердили экспериментально установленное расщепление F1s-уровней в электрическом поле, направленном вдоль оси симметрии молекулы (линейный эффект Штарка). По характеру взаимодействия молекул адсорбата с подложкой и друг с другом, влиянию коллективных электростатических эффектов на структуру монослоя и сдвигу остовных электронных уровней сделаны выводы о присутствии локальных электрических полей над островковой пленкой и в приповерхностной области подложки, процессе роста пленки. Результаты настоящего исследования могут быть использованы для интерпретации распределений электростатического потенциала, полученных методом сканирующей микроскопии квантовой точки.

Ключевые слова: фторид фуллерена, островковая структура, дипольные молекулы, электрический дипольный момент, физическая адсорбция, самоорганизация, теория функционала плотности. **DOI:** 10.31857/S1028096022050107

#### введение

В последние два десятилетия возрос исследовательский интерес к процессам адсорбции молекул на различных поверхностях. На подложке возможно образование самоорганизованных монослоев полярных органических молекул, т.е. молекулярных ансамблей, формирующих двумерные упорядоченные домены разной протяженности. Они представляют собой новый класс перспективных наноматериалов с широким спектром всевозможных применений в нелинейной оптике, биосенсорах, биосовместимых материалах и особенно в молекулярной электронике (например, [1]). В этой связи макромолекулы типа  $C_{60}F_{18}$ , обладающие высоким электрическим дипольным моментом от 10 до 11 Д [2], могут в значительной мере изменять электронные свойства переходных слоев молекула—металл.

Последовательный теоретический анализ систем с самоорганизованными монослоями на поверхности подложки возможен на уровне расчетов их электронного строения методами теории функционала плотности (ТФП) [3] с оптимизацией геометрии и наложением периодических граничных условий (например, [4–13]).

Для изучения процессов адсорбции и самоорганизации полярных молекул C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности разных подложек прежде всего требуется информация об электронных и электрических свойствах самой молекулы, включая ее электрический дипольный момент, распределение электростатического потенциала, напряженности электрического поля и электронной плотности. До недавнего времени такая информация была либо ограниченной, либо совсем отсутствовала [14, 15]. Например, разброс рассчитанных значений электрического дипольного момента молекулы составлял от 12.4 до 15.7 Д. Чтобы восполнить пробел, мы впервые [2] рассчитали эти свойства с контролируемой точностью с помощью различных приближений ТФП [3]. Было показано, что известное приближение точечного диполя, используемое в электростатических моделях описания электрических характеристик самоорганизованных монослоев полярных органических молекул на поверхности подложки (например, [8, 16]), выполняется лишь с точностью 30% только на расстояниях, вдвое больших размера молекулы. Это приближение не применимо к описанию обнаруженных в [17] методом сканирующей туннельной микроскопии гексагональных плотноупакованных слоев молекул C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на поверхности Au(111), когда межмолекулярное расстояние практически совпадает с размером молекулы.

В отличие от бесконечных периодических структур, рассмотренных в [8], экспериментально установлен [18] принципиально иной тип самоорганизации пленки C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, а именно непериодическое покрытие поверхности подложки молекулами в виде трехмерных островков с упорядочением молекул внутри них. Такой тип самоорганизации пленки согласуется с ее островковым ростом по механизму Вольмера-Вебера [19, 20], когда энергия взаимодействия молекул с подложкой много меньше энергии межмолекулярного взаимодействия. В свете вышеизложенного при моделировании распределения электрического поля ансамбля молекул типа C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> необходим был оригинальный подход к теоретическому исследованию, отличный от описанных выше в литературе.

Предлагаемый подход приобретает особую актуальность в связи с развитием сканирующей микроскопии квантовой точки (СМКТ) – нового бесконтактного метода измерения распределения электростатического потенциала вдоль поверхности с субнанометровым разрешением [21-26]. СМКТ включает в себя присоединение одной органической молекулы – квантовой точки – к кончику иглы атомно-силового микроскопа. Таким образом, квантовая точка становится зондом вместо кончика иглы прибора, поднимая тем самым боковое разрешение до субнанометровых масштабов. Существует множество областей применения СМКТ, например, в исследовании больших биомолекулярных структур. Новая микроскопия нуждается в теоретическом дополнении исследования электрических свойств макромолекул, которые пока еще редко рассчитывают методами квантовой химии. Поскольку метод СМКТ измеряет распределение электростатического потенциала, значительная часть усилий будет сосредоточена на построении пространственных карт распределения электростатического потенциала молекулярных кластеров  $(C_{60}F_{18})_n$ .

Настоящая работа посвящена моделированию электрических свойств молекул фторида фуллерена  $C_{60}F_{18}$ , обладающих высоким дипольным моментом и формирующих самоорганизованные пленки при их адсорбции на различных химически неактивных поверхностях, с целью исследования возможности создания переходных слоев с заданными физико-химическими характеристиками и управления их свойствами. Молекулы в самоорганизованных пленках проявляют новые свойства, которых нет у одиночных молекул. Данные свойства, обнаруженные в эксперименте, могут быть использованы при изготовлении электронных приборов.

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТНОЙ МЕТОДИКИ

При учете специфического характера самоорганизации молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности в виде островков, а также результатов [2] в настоящей работе предложен оригинальный подход к теоретическому исследованию электрических свойств островковых пленок молекул  $C_{60}F_{18}$ . Применяемое в литературе приближение точечного диполя для описания электрических характеристик самоорганизованных монослоев полярных органических молекул на поверхности подложки (например, [8, 16]) – лишь частный случай предлагаемого подхода. Электростатический потенциал  $\phi(\mathbf{r})$ молекулы (в атомных единицах) определяется электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$  и зарядами ядер  $Z_a$ :

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \sum_{a} \frac{Z_{a}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a}|},\tag{1}$$

где сумма берется по всем ядрам молекулы, a – номер ядра,  $Z_a$  – его заряд,  $\mathbf{r}_a$  – положение ядра. Зная электростатический потенциал отдельной молекулы, можно рассчитать результирующее поле ансамбля, исходя из принципа суперпозиции полей отдельных молекул. Это обусловлено слабым перекрыванием распределений электронов  $\rho(\mathbf{r})$  отдельных молекул в ансамбле [27]. Известно, что молекулы  $C_{60}F_{18}$  образуют ван-дер-ваальсовый кристалл с моноклинной решеткой [14, 15, 28]. Поэтому можно ожидать, что и в адсорбированной пленке молекулы будут взаимодействовать друг с другом подобным же образом.

Полученную экспериментально геометрию молекулы  $C_{60}F_{18}$  [14, 15, 28] приводили к конфигурации, обладающей симметрией  $C_{3\nu}$ , путем усреднения по всем конфигурациям, применяя все преобразования симметрии группы  $C_{3\nu}$  к исходной геометрии с использованием языка Руthon [29] и модуля NumPy [30], который позволяет проводить матричные вычисления.

Квантово-химическое моделирование молекулы осуществляли в приближении ТФП [3] с помощью программного пакета GAUSSIAN09 [31]. Использовали функционал плотности B3LYP (трехпараметрический обменный функционал Беке [32, 33] с корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра [34]) с применением базисного набора Попла 6-31G\* [31]. Базисный набор выбирали на основании сравнения теоретических и экспериментальных данных для модельной системы FCH<sub>3</sub> [2]. Расчеты проводили в отсутствие и в присутствии электрического поля, направленного вдоль оси симметрии третьего порядка молекулы.

На основе расчетов в отсутствие внешнего поля было построено трехмерное распределение электростатического потенциала и напряженности электрического поля отдельной молекулы. Для построения поля отдельной молекулы использовали результаты квантово-химического моделирования. С помощью программы GAUSSIAN09 были вычислены электрический дипольный момент и напряженность поля внутри куба размером  $50 \times 50 \times 50$  Å с центром, совпадаюшим с электростатическим центром молекулы. и с шагом 0.5 Å. Электростатический центр — это точка М трехмерного пространства, для которой справедливо следующее равенство [31]:

$$\left(\sum_{a} Z_{a}\right)\mathbf{r}_{M} = \sum_{a} Z_{a}\mathbf{r}_{a},\tag{2}$$

где сумма берется по всем ядрам молекулы, a – номер ядра,  $Z_a$  – его заряд,  $\mathbf{r}_a$  – радиус-вектор ядра,  $\mathbf{r}_M$  – радиус-вектор электростатического центра. Далее по этим данным были построены карты электрических свойств. Для определения электрических свойств вне этого куба использовано дипольное приближение, т.е. электростатический потенциал и напряженность поля рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \frac{(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r})}{r^3}, \quad \mathbf{E} = \frac{3(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{n})\mathbf{n} - \boldsymbol{\mu}}{r^3}, \quad (3)$$

где **µ** – вычисленный с помощью GAUSSIAN09 дипольный момент молекулы,  $\varphi$  – электростатический потенциал диполя **µ**, **E** – напряженность электрического поля диполя **µ**, **r** – радиус-вектор точки наблюдения, *r* – длина вектора **r**, **n** = **r**/*r*. Корректность данной вычислительной схемы была проверена в [2], где показана справедливость дипольного приближения на данных расстояниях.

Для определения электростатического потенциала между узлами сетки использовали трилинейную интерполяцию [35]. Суть ее заключается в следующем. Если известны значения функции в вершинах единичного куба, то значения функции внутри него можно вычислить по формуле:

$$f(x, y, z) = (1 - x)(1 - y)(1 - z) f(0, 0, 0) + + (1 - x)(1 - y) z f(0, 0, 1) + + (1 - x) y(1 - z) f(0, 1, 0) + + (1 - x) yz f(0, 1, 1) + x(1 - y)(1 - z) f(1, 0, 0) + + x(1 - y) z f(1, 0, 1) + + xy(1 - z) f(1, 1, 0) + xyz f(1, 1, 1).$$
(4)

С помощью этого метода было рассчитано поле по ранее найденным с помощью GAUSSIAN09 значениям потенциала на сетке внутри куба  $50 \times 50 \times 50 \text{ Å}$ .

Электростатический потенциал островковых структур рассчитывали по принципу суперпозиции на основании информации об электростатическом потенциале отдельной молекулы с помощью технологии программирования CUDA (Compute Unified Device Architecture) [36] и языков Python [29] и C++ [37]. Технология CUDA позволяет проводить параллельные вычисления на персональном компьютере с установленной на нем видеокартой. Так как требуемая вычислительная задача имеет высокую степень распараллеливания, то с помощью CUDA можно существенно снизить время ее выполнения. Карты распределения электростатического потенциала строили с помощью программы Gnuplot [38], которая позволяет автоматизировать процесс построения карт электрических свойств.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед проведением численного эксперимента необходимо оценить, как ведет себя электрическое поле кластера  $(C_{60}F_{18})_n$  при увеличении его размеров *n*. Для этого была разработана теоретическая схема, позволяющая оценить поле больших кластеров и сравнить его с полем бесконечных структур.

#### Насыщение электрических свойств при увеличении размеров кластера

Проведем теоретические оценки насыщения электрических свойств кластера при увеличении количества молекул в нем. Рассмотрим три случая — одномерный, двумерный и трехмерный.

В одномерном случае рассмотрим бесконечную цепочку диполей, выстроенных в одну линию на равных расстояниях друг от друга. Их дипольные моменты перпендикулярны данной линии и сонаправлены. Тогда на каждый диполь будет действовать электрическое поле остальных диполей, которое равно:

$$E = -2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m}{r_m^3} = -2\frac{\mu}{R^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} = -\frac{2\mu}{R^3} \zeta(3), \qquad (5)$$

где  $\mu_m = \mu$  — дипольный момент *m*-й молекулы,  $r_m$  — расстояние до *m*-го диполя, *R* — расстояние между соседними диполями,  $\zeta(x)$  — дзета-функция Римана,  $\zeta(3) \approx 1.20205...$  — постоянная Апери. Если кластер состоит из 2n + 1 диполей, то поле, действующее на центральный диполь, будет отличаться от поля бесконечной системы из формулы (5) на величину

$$\Delta E = -2\frac{\mu}{R^3} \sum_{m=n+1}^{\infty} \frac{1}{m^3} \sim -2\frac{\mu}{R^3} \int_{n+1}^{\infty} \frac{dx}{x^3} = -\frac{\mu}{R^3} \frac{1}{(n+1)^2},$$
(6)

которая стремится к нулю при  $n \to \infty$ . Характерная напряженность поля ансамбля сравнима с

 $E_0 = \frac{\mu}{R^3}$ . Если потребовать выполнение условия  $\frac{\Delta E}{E_0} \sim 0.01$ , то это достигается при  $n \sim 10$ .

В двумерном случае рассмотрим квадратную решетку из полярных молекул, дипольные моменты которых сонаправлены и перпендикулярны плоскости решетки. Тогда на каждый диполь будет действовать электрическое поле остальных диполей, которое равно:

$$E = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} -\frac{\mu}{r_{ij}^{3}} = -\frac{\mu}{R^{3}} \sum_{\substack{i,j=-\infty\\i^{2}+j^{2}\neq 0}}^{\infty} \frac{1}{(i^{2}+j^{2})^{3/2}} = -\frac{\mu}{R^{3}}k,(7)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние до диполя с номерами i и j, R — постоянная квадратной решетки молекул,  $k \approx 9.033$  — решеточная сумма в случае квадратной двумерной решетки (значение взято из [8]). Здесь суммирование проводится по паре целых индексов, которые одновременно не обращаются в нуль. Для сравнения также рассмотрим квадратный кластер из  $(2n + 1) \times (2n + 1)$  молекул. Введем систему координат с началом в центральном диполе и единичными векторами, направленными параллельно сторонам квадратного кластера. Найдем, на какую величину отличается напряженность поля, действующего со стороны кластера на его центральную молекулу, от напряженности поля бесконечной системы из формулы (7):

$$\Delta E = -\frac{\mu}{R^3} \left( \sum_{\substack{i,j = -\infty \\ i^2 + j^2 \neq 0}}^{\infty} \frac{1}{(i^2 + j^2)^{\frac{3}{2}}} - \sum_{\substack{i,j = -n \\ i^2 + j^2 \neq 0}}^{n} \frac{1}{(i^2 + j^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \sim (8)$$
$$\sim -\frac{\mu}{R^3} \iint_D \frac{dxdy}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}} = -\frac{\mu}{R^3} Q(n),$$

где D — множество точек плоскости, не принадлежащих квадрату  $-n \le x \le n$ ,  $-n \le y \le n$ , а Q(n) интеграл по множеству D, который можно оценить сверху и снизу. Впишем в квадрат  $(-n, n) \times (-n, n)$  и опишем около этого квадрата две окружности с радиусами n и  $n\sqrt{2}$  соответственно. Интегрируя в

полярных координатах функцию  $\frac{1}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}}$  по тем

областям плоскости, которые лежат вне данных окружностей, получаем неравенства для Q(n):

$$2\pi \int_{n\sqrt{2}}^{\infty} dr \frac{r}{r^{3}} < Q(n) < 2\pi \int_{n}^{\infty} dr \frac{r}{r^{3}}, \quad \frac{\pi\sqrt{2}}{n} < Q(n) < \frac{2\pi}{n}.(9)$$

Данное выражение тоже стремится к нулю при  $n \to \infty$ . Если потребовать выполнение условия  $\frac{\Delta E}{E_0} \sim 0.1$ , то это достигается при  $n \sim 50$ .

Наконец, исследуем трехмерный случай. Рассмотрим кубическую решетку диполей с постоянной решетки *а*. Введем систему координат с началом отсчета в одной из молекул, а оси координат направим вдоль базисных векторов решетки. Выберем систему, состоящую из всех диполей, расположенных в полупространстве  $z \le 0$ . Пусть дипольный момент каждой молекулы направлен вдоль оси *z*.

Рассмотрим два случая — внутри и вне массива диполей. В обоих случаях в силу осевой симметрии *х*- и *у*-компоненты напряженности электрического поля равны нулю, так что осталось вычислить *z*-компоненту. Тогда, пользуясь формулой (3), получим значение *z*-компоненты напряженности электрического поля:

$$E_z = \frac{3(\mu, \mathbf{n})n_z - \mu_z}{r^3} = \frac{\mu(3n_z^2 - 1)}{r^3}.$$
 (10)

Вычислим поле внутри массива дипольных молекул. Так как расположение диполей в пространстве изотропно, из этого можно найти среднее значение *z*-компоненты напряженности электрического поля, усредняя вектор **n** по сфере. Так как  $\langle n_z^2 \rangle = 1/3$ , используя формулу (10), получим, что  $\langle E_z \rangle = 0$ . Вычисляя напряженность поля на поверхности, рассмотрим поле только диполей, находящихся на расстояниях *r* от точки наблюдения, для которых  $l \le r \le L$ . Тогда, заменяя суммирование полей интегрированием, находим поле на поверхности:

$$E_{z} \approx \iint_{\substack{z \leq 0, \\ l \leq r \leq L}} \frac{dxdydz}{a^{3}} \frac{\mu(3n_{z}^{2}-1)}{r^{3}} =$$

$$= \int_{0}^{2\pi} d\phi \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} d\theta \sin \theta \int_{l}^{L} \frac{r^{2}dr}{a^{3}} \frac{\mu(3\cos^{2}\theta-1)}{r^{3}} =$$

$$= \frac{2\pi\mu}{a^{3}} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} d(-\cos\theta)(3\cos^{2}\theta-1) \int_{l}^{L} \frac{dr}{r} =$$

$$= \frac{2\pi\mu}{a^{3}} \ln \frac{L}{l} \int_{0}^{1} dt(3t^{2}-1) = 0.$$
(11)

Полученный результат демонстрирует, что поле дальних молекул в случае изотропного расположения диполей слабо влияет на результирующее поле, и основной вклад в напряженность поля вносят локальные поля кластера  $(C_{60}F_{18})_n$ . Это указывает на недостаточность дипольного приближения для расчета электрического поля больших трехмерных кластеров полярных молекул и говорит о необходимости учета реального поля молекулы.

Далее будут описаны результаты смоделированного электростатического потенциала для различных кластеров - монослойных и многослойных, плотноупакованных и разреженных, упорядоченных и разупорядоченных. Все эти кластеры небольшие, в них порядка нескольких десятков молекул. Данный размер интересен тем, что именно с таких кластеров начинается рост островковой пленки [18], и крайне необходимо вычислить электростатический потенциал структур в зоне ее роста. Острова формируются из одиночных молекул. Отдельные молекулы адсорбируются на поверхности и создают на ней электростатический потенциал. Далее на нее осаждаются другие молекулы, испытывая притяжение за счет неоднородностей потенциала, вызванных отдельными малыми фрагментами островковой пленки на подложке. Электростатический потенциал реальных молекул не выражается в аналитическом виде, поэтому наряду с теоретическими оценками потенциала бесконечных структур целесообразно провести компьютерный расчет электрических свойств малых кластеров.

#### Трехмерное пространственное распределение электростатического потенциала и напряженности электрического поля отдельной молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>

Ранее был проведен квантово-химический расчет электронной структуры молекулы  $C_{60}F_{18}$  [2]. Геометрия молекулы была взята из результатов эксперимента по рентгеновской дифракции на

кристаллах фторфуллерена С<sub>60</sub>F<sub>18</sub> [28]. В настоящей работе она была приведена к симметрии  $C_{3\nu}$ путем усреднения по всем элементам данной группы симметрии. В [2] была показана анизотропия поля вблизи и внутри каркаса молекулы С<sub>60</sub>F<sub>18</sub>, которая выражается в несимметричности поля при отражении относительно плоскости уг. (рис. 1а) и неэквивалентности осей х и v. Это vказало на необходимость расчета полей в широкой области пространства и с более детальным разрешением, чем это было сделано в [2]. В настоящей работе построено трехмерное распределение электростатического потенциала. На рис. 1 показано распределение электростатического потеншиала в плоскостях. перпенликулярных вектору электрического дипольного момента молекулы (рис. 1б) и расположенных на 6 Å выше (рис. 1в) и ниже (рис. 1г) электростатического центра ядерной подсистемы молекулы. Распределение на далеких расстояниях с большой точностью соответствует полю точечного диполя [2], а при приближении к молекуле начинают проявляться отклонения от дипольного приближения (рис. 1в, 1г). Ввиду указанных особенностей дипольное приближение было использовано вдали от молекулы при оптимизации расчета поля островковых структур. Вблизи же молекулярного каркаса в распределении потенциала присутствуют особенности, связанные со структурой расположения атомов в молекуле. Распределение электростатического потенциала, наводимого в области подложки при адсорбции молекулы на поверхности атомами фтора, немонотонно и создает для электронов подложки сложный потенциальный рельеф, похожий на мексиканскую шляпу (рис. 1г). Адсорбированная молекула формирует в подложке соответствующее электростатическое изображение, которое является потенциальной ямой для электронов. Это может быть использовано для деформирования распределения электронной плотности на границе раздела и формирования на ней областей с разным типом проводимости за счет адсорбции островковых структур и возникновения эффекта поля. Также подобные самоорганизующиеся адсорбированные пленки можно использовать в качестве переходных слоев, выравнивающих зонные структуры двух материалов для обеспечения транспорта зарядов между ними [39, 40].

Двумерные срезы трехмерной карты электрических свойств кластеров молекул фторфуллерена: использование дипольного приближения и квантово-химического расчета электрического поля

В результате моделирования были получены двумерные срезы трехмерной карты электростатического потенциала кластеров молекул фтор-



(B)



**Рис. 1.** Молекула фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  в кубе размером  $16 \times 16 \times 16$  Å: а – пространственная структура, вид сверху; б – вид сбоку на структуру, стрелкой показан вектор электрического дипольного момента молекулы, горизонтальными линиями отмечены расстояния, на которых вычисляли электростатический потенциал; в, г – двумерные срезы пространственной карты электростатического потенциала в плоскости z = 6, -6 Å соответственно.

фуллерена. Проведен расчет кластеров разных размеров и конфигураций. Рассматривали монослойные и многослойные, плотноупакованные и разреженные кластеры.

Следует пояснить, что электростатические модели применимы только в тех областях пространства, где нет сильного перекрывания распределений электронов взаимодействующих молекул [27]. Внутри молекулы имеется существенная электронная плотность, что позволяет говорить о взаимодействии электронов соседних молекул, проявляющемся в самоорганизации молекулярных островов. Здесь и далее рассматриваются распределения электрических свойств, рассчитанные на существенном удалении от углеродно-фторного каркаса молекулы, потому что в этой области корректно применять электростатические модели и рассматривать суперпозицию электрических полей. Однако для исследования взаимодействия соседних молекул важно знать распределение этих характеристик и внутри молекулярного каркаса, чтобы оценить вклад во взаимодействие молекул за рамками дипольного приближения. Такая оценка, использующая квантово-химические расчеты для отдельной молекулы, корректна, потому что молекулы при адсорбции не испытывают деформаций и не меняют свою внутреннюю структуру, что подтверждается экспериментально [18]. В физсорбированном ансамбле не происходят химические реакции молекул друг с другом и с подложкой, что позволяет использовать данные расчетов электронной структуры и структуры поля вблизи и внутри отдельной молекулы. Поэтому представленные ниже результаты описывают электрические поля вблизи и внутри островковых и доменных структур, и рассчитанные электронные свойства самой молекулы могут быть использованы для интерпретации экспериментальных результатов и определения напряженности электрического поля в пленке.

На рис. 2а показана структура монослойного кластера, состоящего из 19 молекул фторфуллерена, в котором расстояния между центрами молекул равны 12 Å, что чуть больше удвоенного бокового радиуса молекулы r = 5.3 Å [2]. Данное расстояние было выбрано с учетом исследований пленок методом сканирующей туннельной микроскопии в [17], где наблюдалась их гексагональная плотноупакованная структура на поверхности Au(111), существованию которой можно дать следующее объяснение. Отталкивательный участок кривой U(R) потенциала межмолекулярных взаимодействий проходит через нулевое значение. В узком диапазоне расстояний *R* между центрами молекул значение U(R) близко к нулю, что при наличии стабилизирующих взаимодействий молекул с их электрическими образами [8] благодаря подложке золота обеспечивает устойчивость системы в целом.

Электростатические центры всех молекул лежат в плоскости рис. 2а и отмечены крестиками, а векторы дипольного момента молекул перпендикулярны плоскости рисунка и выходят из нее. На рис. 26 представлена структура кластера (вид сбоку на одну из сторон шестиугольного кластера). Горизонтальными линиями обозначены плоскости, в которых проводился расчет электрических свойств. Здесь было выбрано расстояние 15 Å от монослоя, сравнимое с расстоянием между молекулами в кластере и почти в два раза превышающее размер молекулы в направлении оси z. На рис. 2в, 2г представлены двумерные графики электростатического потенциала в зависимости от координат х и у. Распределение похоже на распределение в случае отдельной молекулы (рис. 1в, 1г) с той лишь разницей, что здесь не наблюдается немонотонность потенциала, характерная для поля отдельной молекулы. По сути, электростатический потенциал отвечает полю объединенного диполя, распределенному в плоскости молекулярного кластера. При приближении к монослою

начиная с расстояния 8 Å проявляются осцилляции электростатического потенциала кластера, вызванные вкладами отдельных молекул (рис. 2д, 2е).

Вблизи монослоя отчетливо видна структура поля отдельных молекул, которые формируют сложный немонотонный потенциальный рельеф (рис. 2ж, 23). Присутствуют сильные осцилляции поля, что существенно отличается от распределения электростатического потенциала вдали от монослоя (рис. 2в–2е). Дальнейшее погружение в зону высокой электронной плотности приводит к неограниченному росту электростатического потенциала. Область неограниченно растущего электростатического потенциала (острые пики) расположена внутри и на расстояниях не более 2 Å вокруг каркаса молекулы  $C_{60}F_{18}$ . Эта область лежит в пределах  $-5 \le z \le 5.5$  Å. Острые пики электростатического потенциала вызваны вкладами потенциала ядер молекулы (1) и проявляются на масштабах 1 Å, что существенно меньше размера самой молекулы (~10 Å). Электростатический потенциал в этой области пространства не может быть измерен зондовыми методами, например СМКТ [21–26]. Следовательно, его нельзя сравнить с экспериментом, так как радиус закругления кончика иглы зондового микроскопа составляет от единиц до десятков нанометров, а размер квантовой точки — порядка нанометра [25]. Также в данной области пространства отсутствуют атомы подложки и другие адсорбированные молекулы, не принадлежащие данному кластеру. Поэтому в рамках приближения неперекрывающихся распределений электронов моделирование электростатического потенциала в точках  $-5 \le z \le 5.5$  Å может дать качественную информацию о взаимодействии молекул в кластере. Зная расположение ядер и распределение электронной плотности внутри молекулы, можно оценить электростатический потенциал внутри молекулярного кластера.

В качестве следующей модельной системы был взят трехслойный кластер, состоящий из 50 молекул (рис. 3а), так как острова, наблюдаемые при малом покрытии поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) молекулами  $C_{60}F_{18}$ , не превышают 100 нм в поперечнике и состоят из двух-трех монослоев [18]. Первый и третий слои кластера (темные крестики) состоят из 19 молекул и повторяют их расположение на рис. 2а. Второй слой (светлые крестики) состоит из 12 молекул, которые расположены между молекулами первого и третьего слоев. Выбрано расстояние 8 Å между соседними слоями, что слегка больше 7 Å, т.е. размера молекулы вдоль ее оси симметрии. На рис. Зб показана схема кластера (вид сбоку на одну из сторон шестиугольника). Горизонтальными линиями, проходящими через молекулы, показаны их электро-



**Рис. 2.** Монослойный плотноупакованный кластер из 19 молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  в кубе размером 80 × 80 × 80 Å: а – пространственное расположение молекул в кластере, вид сверху (крестиками показаны положения электростатических центров молекул, вектор электрического дипольного момента каждой молекулы перпендикулярен плоскости рисунка и направлен из рисунка наружу); б – вид сбоку (горизонтальными линиями отмечены расстояния, на которых вычисляли электростатический потенциал); в-з – двумерные срезы пространственной карты электростатического потенциала в плоскости z = 15, -15, 8, -8, 5.5, -5 Å соответственно.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2022

статические центры, взятые за начало координат на рис. 16. Горизонтальными линиями вне молекул показаны точки, в которых рассчитывали электростатический потенциал. Они находятся на том же расстоянии 15 Å от электростатических центров молекул  $C_{60}F_{18}$ , что и на рис. 26. На рис. Зв, г показаны карты электростатического потенциала на данных расстояниях от молекул, которые аналогичны распределениям на рис. 2в, 2г с той лишь разницей, что величины электростатического потенциала почти в два раза больше. Это объясняется аддитивностью потенциала – вкладом всех трех слоев кластера. Более глубокие слои дают меньший вклад в потенциал, чем поверхностный слой, потому что в этих слоях меньше молекул и они располагаются дальше от точки наблюдения, что отражается в меньших значениях потенциала.

На рис. 3д, 3е показаны значения электростатического потенциала для того же кластера, но здесь точки наблюдения располагаются гораздо ближе к молекулам (на расстояниях 5.5 и 5 Å сверху и снизу кластера, соответственно, как и на рис. 2ж, 2з). Электростатический потенциал аналогичен потенциалу на рис. 2ж, 2з, хотя осцилляции, отвечающие отдельным молекулам, искажены добавкой потенциала более глубоких слоев кластера. Можно сказать, что электростатический потенциал нижележащих слоев деформирует потенциал верхнего монослоя молекул.

По результатам моделирования электростатического потенциала можно заключить. что осцилляции потенциала кластера заметно проявляются, начиная с расстояний 8 Å от плоскостей, проходящих через электростатические центры молекул фторфуллерена. Поле вдали островковых структур достаточно гладкое и не имеет немонотонностей. Электростатический потенциал многослойных структур существенно зависит от количества слоев и возрастает при добавлении новых слоев. Этот факт может иметь значение при воздействии электрического поля на подложку и влиять на форму и размеры островов на поверхности, а также на свойства отдельной молекулы в пленке, что будет показано в следующих разделах.

На рис. 4а показана структура монослойного разреженного кластера, состоящего из 19 молекул фторфуллерена (вид сбоку на одну из сторон шестиугольного кластера), в котором расстояния между центрами молекул равны 20 Å. Это расстояние было выбрано с учетом данных рентгенодифракционных исследований о структуре молекулярных кристаллов фторфуллерена [28]. На рисунке горизонтальными линиями обозначены плоскости, в которых проводился расчет электрических свойств. Было выбрано расстояние 15 Å от монослоя (рис. 2, плотноупакованный кластер), которое сравнимо с расстоянием между молекулами в данном кластере и почти вдвое больше размера молекулы в направлении оси z. На рис. 4в, 4г представлены двумерные графики электростатического потенциала в зависимости от координат x и y.

На рис. 4д, 4е изображен потенциал вблизи монослоя в точках, указанных на рис. 46. Видно, что при приближении к монослою на расстояние 8 Å усиливаются осцилляции электростатического потенциала отдельных молекул. На рис. 4ж, 43 изображен потенциал вблизи монослоя в точках, указанных на рис. 46. Вблизи монослоя отчетливо проявляется структура поля отдельных молекул, которые формируют сложный немонотонный рельеф потенциала. На рис. 4ж, 43 присутствуют сильные осцилляции поля, что существенно отличается от распределения электростатического потенциала вдали от монослоя (рис. 4в-4е). Дальнейшее приближение к зоне высокой электронной плотности приводит к неограниченному росту потенциала за счет ядер молекулы.

Сравнивая данные о разреженных кластерах с данными о плотноупакованных кластерах, можно заключить, что электростатический потенциал разреженного кластера начинает осциллировать на более далеких расстояниях, чем потенциал плотноупакованного кластера (рис. 2в, 2г, 4в, 4г). Кроме того, значения электростатического потенциала вдали от кластера существенно зависят от плотности упаковки молекул в кластере. Чем больше плотность упаковки, тем выше потенциал (рис. 2в, 2г, 4в, 4г). Вблизи кластера потенциал растет с ростом плотности упаковки и зависит преимущественно от расстояния до плоскости наблюдения (рис. 2ж, 2з, 4ж, 4з). В случае разреженных кластеров область неоднородности электростатического потенциала существенно больше, чем в случае плотноупакованных кластеров (рис. 2, 4). Более того, модель разреженного кластера отвечает ситуации, когда на подложке адсорбированы отдельные молекулы, являющиеся зародышами островов, или разрозненные острова. Они эквивалентны распределенным диполям, что было показано при их моделировании. Увеличение расстояний между неоднородностями в данном случае может способствовать адсорбции дополнительных молекул и, как следствие, стимулировать рост островковой пленки. Также это помогает молекулам объединяться и формировать многослойные кластеры.

#### Электрические свойства разупорядоченных структур

Было изучено влияние разупорядочения молекул в островковых структурах на электрические свойства в пространстве. Исследовали монослойные кластеры, моделирующие плоские пленки, и



**Рис. 3.** Многослойный плотноупакованный кластер из 50 молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  в кубе размером 80 × 80 × 80 Å: а – пространственное расположение молекул в кластере, вид сверху (темными крестиками показаны положения электростатических центров молекул в первом и третьем слоях, светлыми – во втором слое, вектор электрического дипольного момента каждой молекулы перпендикулярен плоскости рисунка и направлен из рисунка наружу); б – вид сбоку (горизонтальными линиями отмечены расстояния, на которых вычисляли электростатический потенциал); в – е – двумерные срезы пространственной карты электростатического потенциала в плоскости z = 15, -15, 5.5, -5 Å соответственно.



**Рис. 4.** Монослойный разреженный кластер из 19 молекул фторфуллерена  $C_{60}F_{18}$  в кубе размером  $160 \times 160 \times 160$  Å: а – пространственное расположение молекул в кластере, вид сверху (крестиками показаны положения электростатических центров молекул, вектор электрического дипольного момента каждой молекулы перпендикулярен плоскости рисунка и направлен из рисунка наружу); б – вид сбоку (горизонтальными линиями отмечены расстояния, на которых вычисляли электростатический потенциал); в-з – двумерные срезы пространственной карты электростатического потенциала в плоскости *z* = 15, -15, 8, -8, 5.5, -5 Å соответственно.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2022

многослойные кластеры, моделирующие пространственные структуры. Молекулы при моделировании поворачивались случайным образом на малые углы в пределах ~10° как в двумерных, так и трехмерных кластерах. Электрические дипольные моменты молекул становились разупорядоченными, что моделирует расположение молекул в реальных островах на поверхности подложки. В экспериментально наблюдаемых структурах присутствует воздействие электростатического потенциала монослоя, которое приводит к возмущению положений и ориентации молекул. Такое возмущение заведомо нерегулярно в силу конечного размера кластеров, поэтому целесообразно моделировать его при помощи случайного возмущения кластера. Это моделирование не претендует на точность воспроизведения экспериментальных данных в силу того, что точные положения молекул в трехмерном пространстве не могут быть найдены никакими приборами. Можно определить только структуру электронного облака молекулярного адсорбированного кластера, т.е. примерное расположение молекул относительно подложки с точностью не выше нескольких ангстрем [41, 42]. Поэтому в настоящей работе рассмотрены кластеры с молекулами, повернутыми на малые случайные углы. Эти кластеры позволяют понять характер флуктуаций электростатического потенциала, которые неизбежно возникают в реальных структурах. В силу непериодичности таких структур классические дифракционные методы неприменимы для их исследования. В настоящее время существуют фазочувствительные рентгеновские методы [43-48], которые позволяют получить изображение электронной плотности сложных молекулярных структур. Но в связи с трудностями применения такого рода методов к адсорбированным нерегулярным структурам имеет смысл численно промоделировать электростатический потенциал наблюдаемых островков и оценить их влияние друг на друга. Результаты такого расчета говорят о том, что при разупорядочении теряется регулярная структура поля и симметрия, характерная для невозмущенного кластера. Это выражается в изменении амплитуды осцилляций и положений пиков и впадин потенциала. Пики становятся нерегулярными и неидентичными.

#### Оценки электрического поля, действующего на молекулу в пленке со стороны окружающих молекул

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пленок фторфуллерена, адсорбированных на ВОПГ [18], помимо основного пика F1s при энергии связи 686.9 эВ выявлен дополнительный пик (8% интенсивности относительно основного пика), сдвинутый на 2 эВ в область

больших энергий связи. Для установления вида адсорбции молекул фторфуллерена на подложке были проведены квантово-химические расчеты кластера  $H_3CF-C_6H_6$ , моделирующего взаимодействие одиночной связи C-F с графитовой подложкой, которые показали отсутствие химической адсорбции между молекулой и подложкой, а также отсутствие сдвига F1s-орбиталей. Это указывает на коллективные электростатические эффекты, вызванные самоорганизованной адсорбцией дипольных молекул [18].

По данным расчета методом B3LYP в базисе 6-31G\* симметричной геометрии молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> было промоделировано действие электрического поля на ее электронную структуру. Поле направляли по оси симметрии молекулы, причем не только вдоль ее дипольного момента, но и против него. Были построены зависимости энергии низших 18 заполненных орбиталей молекулы, отвечающих 1s-орбиталям всех 18 атомов фтора, от напряженности электрического поля (рис. 5). Из рисунка видно, что зависимости укладываются в четыре прямые (линейный эффект Штарка). Каждая из прямых соответствует группе симметрично расположенных атомов фтора с нумерацией согласно рис. 1. По экспериментальному сдвигу уровней оценена напряженность электрического поля, создаваемая молекулами ансамбля в исследуемой системе. Из данных расчетов можно сделать вывод, что расщеплению F1s-уровней молекулы с углублением низшего уровня на ~2 эВ относительно отмеченного горизонтальной линией на рис. 5 среднего значения в отсутствие поля отвечает напряженность поля  $\sim 1.5 \times 10^8$  B/см. направленного против электрического дипольного момента молекулы. Заметим, что по формуле (7) в двумерном случае можно оценить создаваемое молекулами поле по порядку величины:

$$E \sim k \frac{\mu}{R^3} \sim 10 \frac{10 \,\mathrm{J}}{(1\,\mathrm{HM})^3} = 3 \times 10^7 \,\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{cm}}.$$
 (12)

В поле с напряженностью  $1.5 \times 10^8$  В/см статистическое среднее 15 низших орбиталей составляет – 673.87 эВ, статистическое среднее трех высших орбиталей составляет –672.03 эВ, тогда расщепление между ними равно 1.84 эВ, что близко к экспериментальной полуширине дополнительного пика 1.6 эВ [18]. В целом, полученные теоретические результаты позволяют интерпретировать дополнительный пик в спектрах F1s пленки C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> на ВОПГ [18] как проявление электрического поля ансамбля молекул. Это подтверждает предположение о том, что на молекулу действует поле остальных молекул островковой структуры и поле их изображений.



Рис. 5. Зависимость энергии 18 F1s-орбиталей молекулы  $C_{60}F_{18}$  от напряженности электрического поля  $E_z$ , приложенного вдоль оси симметрии третьего порядка молекулы. Вертикальной линией показаны точки с нулевым значением напряженности электрического поля, горизонтальной – средняя энергия F1sорбиталей молекулы в отсутствие электрического поля. Каждая прямая обозначена номерами соответствующих ей симметрично расположенных атомов фтора (рис. 1).

# Сканирующая микроскопия квантовой точки и ее связь с настоящими исследованиями

В связи с появившимся методом СМКТ [21-26], позволяющим измерять электростатический потенциал наноструктур, настоящее исследование представляет интерес как источник теоретических данных, с помощью которого наряду с экспериментальными данными можно проводить сравнительный анализ электрических свойств адсорбированных структур. Метод СМКТ дает возможность измерять с субнанометровым разрешением электростатический потенциал вблизи молекулярного каркаса, где электронная плотность низка и применимо мультипольное разложение электростатического потенциала молекулы. Предлагаемый теоретический подход предназначен для определения электрических свойств именно в этой области пространства, но имеет гораздо более высокое разрешение по сравнению с экспериментом и поэтому может служить в качестве дополнения к экспериментальной методике СМКТ. В совокупности теоретические и экспериментальные методы позволяют получить качественное и количественное распределение электростатического потенциала адсорбированных структур, а

также с помощью рассчитанного потенциала молекулы определить ее ориентацию относительно подложки и других молекул в адсорбированном кластере.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы электрические свойства молекулярных кластеров ( $C_{60}F_{18}$ )<sub>n</sub>, адсорбированных на подложке. Молекулярные структуры создают сложный профиль электростатического потенциала в области подложки и над островковой пленкой, который с недавнего времени можно измерять зондовыми методами [21-26]. Созданное на поверхности подложки электрическое поле изменяет электронную структуру молекулярных кластеров, т.е. энергию орбиталей молекул и электронную плотность. С одной стороны, это отражается в рентгеновских фотоэлектронных спектрах исследуемых систем. С другой стороны, сами структуры создают вокруг себя электрическое поле со сложным профилем. Это поле меняет проводимость приповерхностного слоя подложки и деформирует его зонную структуру, что создает области проводимости различных типов без внесения легирующих примесей в тело подложки.

Была разработана теоретическая схема, позволяющая оценить поле больших кластеров ( $C_{60}F_{18}$ )<sub>n</sub> и сравнить его с полем бесконечных структур. Показано, что насыщение электрических свойств кластера при увеличении количества *п* молекул в нем существенно зависит от размерности кластерной модели. Теоретические оценки электрических свойств кластеров разных размерностей демонстрируют, что поле дальних молекул в случае изотропного расположения диполей слабо влияет на результирующее поле, и основной вклад в поле вносят локальные поля кластера  $(C_{60}F_{18})_n$ . Это указывает на недостаточность дипольного приближения для расчета электростатического потенциала и напряженности электрического поля больших трехмерных кластеров полярных молекул и на необходимость учета реального поля молекулы.

Методом ТФП B3LYP построено трехмерное распределение электростатического потенциала и напряженности электрического поля отдельной молекулы. Распределение на далеких расстояниях с большой точностью соответствует полю точечного диполя, а при приближении к молекуле начинают проявляться отклонения от дипольного приближения. Ввиду указанных особенностей дипольное приближение было использовано вдали от молекулы при оптимизации расчета поля островковых структур. В результате моделирования были получены двумерные срезы трехмерной карты электростатического потенциала кластеров молекул фторфуллерена. Проведен расчет гексагональных кластеров разных размеров и конфигураций: монослойных и многослойных, плотноупакованных и разреженных, а также разупорядоченных структур. Можно заключить, что осцилляции электростатического потенциала кластера проявляются, начиная с расстояний 8 Å от плоскостей, проходящих через электростатические центры молекул фторфуллерена. Поле вдали от островковых структур гладкое и не имеет осцилляций. Электростатический потенциал многослойных структур существенно зависит от количества слоев и возрастает при добавлении новых слоев. Этот факт может иметь значение при воздействии электрического поля на подложку и влиять на форму и размеры островов на поверхности, а также на свойства отдельной молекулы в пленке. Электростатический потенциал разупорядоченных структур теряет свою регулярную структуру и симметрию: проявляются нерегулярность, разные амплитуды осцилляций и положения пиков и впадин потенциала.

С помощью расчетов методом ВЗLYP в базисе 6-31G\* симметричной геометрии молекулы C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> было промоделировано действие электрического поля на ее электронную структуру. Были построены зависимости энергии низших 18 заполненных орбиталей молекулы, отвечающих 1s-орбиталям всех 18 атомов фтора, от напряженности электрического поля. По данным квантово-химического расчета кластера было установлено, что расщеплению F1s-уровней молекулы с углублением низшего уровня на ~2 эВ (С<sub>60</sub>F<sub>18</sub>/ВОПГ) отвечает поле с напряженностью ~ $1.5 \times 10^8$  B/см, направленное против электрического дипольного момента молекулы. Это подтверждает предположение о том, что на молекулу действует поле остальных молекул островковой структуры и поле их изображений.

Теоретически объяснена возможная причина существования гексагональных плотноупакованных слоев молекул  $C_{60}F_{18}$  на поверхности Au(111), обнаруженных методом сканирующей туннельной микроскопии [17], за счет баланса сил межмолекулярных взаимодействий и сил взаимодействия молекул с подложкой в узком диапазоне межмолекулярных расстояний.

Выявленные в работе электрические поля предоставляют уникальную возможность создания наноразмерных потенциальных барьеров и ям. Размерами и формой потенциальных ям можно управлять, меняя расстояния между структурами, создающими поле. Создавая большие по абсолютной величине электрические поля в локальной области пространства, можно влиять на механизмы адсорбции и самоорганизации молекулярных пленок. Информация об электронных и электрических свойствах отдельных молекул позволяет лучше понять причины адсорбции молекулярных ансамблей на различных поверхностях и взаимодействие молекул в ансамблях. Остается открытым вопрос об управлении положением молекул на поверхности. Самоорганизация различных молекулярных структур на поверхности подложки открывает огромные возможности для записи информации с помощью молекулярной электроники.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90246).

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Battaglini N., Repain V., Lang P., Horowitz G., Rousset S. //* Langmuir. 2008. V. 24. № 5. P. 2042. https://doi.org/10.1021/la7031994
- Суханов Л.П., Чумаков Р.Г., Горячевский А.В., Лебедев А.М., Меньшиков К.А., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 30. https://doi.org/10.1134/s0207352818080176
- Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. № 4. P. A1133. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133
- 4. Rusu P.C., Brocks G. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 073414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.073414
- Rusu P.C., Brocks G. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 22628.

https://doi.org/10.1021/jp0642847

- 6. *Rusu P.C.* Charge Transfer and Dipole Formation at Metal-Organic Interfaces: Dissertation to obtain the doctor's degree at the University of Twente. GILDE-PRINT, Enschede, 2007. 123 p.
- Rusu P.C., Giovannetti G., Brocks G. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 39. P. 14448. https://doi.org/10.1021/jp073420k
- Kokalj A. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045418. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045418
- 9. Egger D.A., Zojer E. // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3521. https://doi.org/10.1021/jz401721r
- Rojas G., Simpson S., Chen X., Kunkel D.A., Nitz J., Xiao J., Dowben P.A. Zurek E., Enders A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 4971. https://doi.org/10.1039/c2cp40254h
- De Renzi V., Rousseau R., Marchetto D., Biagi R., Scandolo S., Del Pennino U. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 046804. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.046804
- Vázquez H., Flores F., Oszwaldowski R., Ortega J., Pérez R., Kahn A. // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 234. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.084

- Vázquez H., Oszwaldowski R., Pou P., Ortega J., Pérez R., Flores F., Kahn A. // Europhys. Lett. 2004. V. 65. № 6. P. 802. https://doi.org/10.1209/ep1/i2003-10131-2
- 14. Neretin I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Slovokhotov Y.L. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 5. P. 754. https://doi.org/10.1023/A:1016012228913
- Neretin I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Slovokhotov Y.L., Boltalina O.V., Troshin P.A., Lukonin A.Yu., Sidorov L.N., Taylor R. // Angew. Chemie Int. Ed. 2000. V. 39. № 18. P. 3273. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000915)39:18< 3273::AID-ANIE3273>3.0.CO;2-F
- Natan A., Kronik L., Haick H., Tung R.T. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 4103. https://doi.org/10.1002/adma.200701681
- Bairagi K., Bellec A., Chumakov R.G., Menshikov K.A., Lagoute J., Chacon C., Girard Y., Rousset S., Repain V., Lebedev A.M., Sukhanov L.P., Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G. // Surf. Sci. 2015. V. 641. P. 248. https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.05.020
- Горячевский А.В., Суханов Л.П., Лебедев А.М., Меньшиков К.А., Свечников Н.Ю., Чумаков Р.Г., Станкевич В.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 52. https://doi.org/10.1134/s0207352819100123
- Gao Y. // Mater. Sci. Eng. R: Rep. 2010. V. 68. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.01.001
- Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. Surface Science–An Introduction. Heidelberg– New York: Springer, 2003. 452 p.
- Wagner C., Green M.F.B., Maiworm M., Leinen P., Esat T., Ferri N., Friedrich N., Findeisen R., Tkatchenko A., Temirov R., Tautz F.S. // Nat. Mater. 2019. V. 18. P. 853. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0382-8
- Green M.F.B., Wagner C., Leinen P., Deilmann T., Krüger P., Rohlfing M., Tautz F.S., Temirov R. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 08NA04. https://doi.org/10.7567/JJAP.55.08NA04
- Wagner C., Fournier N., Tautz F.S., Temirov R. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 076102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.076102
- Fournier N., Wagner C., Weiss C., Temirov R., Tautz F.S. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035435. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035435
- Wagner C., Green M.F., Leinen P., Deilmann T., Krüger P., Rohlfing M., Temirov R., Tautz F.S. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 026101. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.026101
- 26. Wagner C., Tautz F.S. // J. Phys. Condens. Matter. 2019. V. 31. P. 475901. https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab2d09
- Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 397 с.
- Goldt I.V., Boltalina O.V., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I. // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 1395. https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00027-4

- 29. Python. https://en.wikipedia.org/wiki/Python\_ (programming\_language)
- 30. Numpy. https://numpy.org/
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 32. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098
- 33. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1372. https://doi.org/10.1063/1.464304
- Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785
- 35. Trilinear Interpolation. URL: https://en.wikipedia. org/wiki/Trilinear\_interpolation
- 36. CUDA. https://en.wikipedia.org/wiki/CUDA
- 37. C++. https://en.wikipedia.org/wiki/C%2B%2B
- 38. *Williams T., Kelley C., Campbell J. et al.* Gnuplot 4.6. Manual. 2012. 238 p.
- Taucher T.C., Hehn I., Hofmann O.T., Zharnikov M., Zojer E. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 3428. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12387
- Abu-Husein T., Schuster S., Egger D.A., Kind M., Santowski T., Wiesner A., Chiechi R., Zojer E., Terfort A., Zharnikov M. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 3943. https://doi.org/10.1002/adfm.201500899
- 41. Feuchtwang T.E., Cutler P.H., Miskovsky N.M. // Phys. Lett. A. 1983. V. 99. № 4. P. 167. https://doi.org/10.1016/0375-9601(83)90969-6
- 42. *Tersoff J., Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 805. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805
- 43. *Barton J.J.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. № 22. P. 3106. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3106
- Gog T., Len P.M., Materlik G., Bahr D., Fadley C.S., Sanchez-Hanke C. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 17. P. 3132. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.3132
- 45. *Lider V.V.* // Physics-Uspekhi. 2015. V. 58. № 4. P. 365. https://doi.org/10.3367/ufne.0185.201504d.0393
- 46. *Tegze M., Faigel G.* // Nature. 1996. V. 380. P. 49. https://doi.org/10.1038/380049a0
- Tamai A., Seitsonen A.P., Greber T., Osterwalder J. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 085407. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085407
- 48. Fasel R., Aebi P., Agostino R.G., Naumović D., Osterwalder J., Santaniello A., Schlapbach L. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 25. P. 4733. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4733

## Modeling of the Electrical Properties of Self-Assembled Island-Type Films of Polar C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> Molecules on Chemically Inactive Surfaces

A. V. Goryachevskiy<sup>1, \*</sup>, L. P. Sukhanov<sup>1, 2, \*\*</sup>, A. M. Lebedev<sup>1</sup>, N. Yu. Svechnikov<sup>1</sup>, K. A. Menshikov<sup>1</sup>, R. G. Chumakov<sup>1</sup>, V. G. Stankevich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia <sup>2</sup>Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700 Russia \*e-mail: goryachevsky94@gmail.com \*\*e-mail: sukhanov1955@mail.ru

The electrical properties of  $C_{60}F_{18}$  fluorofullerene molecules with a high electric dipole moment during their physical adsorption on various surfaces were studied in order to investigate the possibility of creating interfaces with specified physical and chemical characteristics and controlling their properties. Spatial maps of the electrostatic potential and electric field strength of a single molecule were obtained. The distribution of the electrostatic potential of single-layer and multilayer, close-packed and sparse, as well as ordered and disordered ensembles of fluorofullerene molecules  $C_{60}F_{18}$  earlier observed in experiments, and their effect on the substrate were modeled using the density functional theory. The calculations confirmed the experimentally established splitting of the F1s level in an electric field directed along the axis of symmetry of the molecule (linear Stark effect). Based on the nature of the interaction of the adsorbate molecules with the substrate and with each other, the influence of collective electrostatic effects on the monolayer structure and the shift of the core electronic levels, conclusions were drawn about the presence of local electric fields above the island film and in the near-surface region of the substrate, and the film growth process. The results of this study can be used to interpret the electrostatic potential distributions obtained by scanning quantum dot microscopy.

**Keywords:** fluorofullerene, island-type structure, dipolar molecules, electric dipole moment, physical adsorption, self-assembling, density functional theory.

УДК 53.086

# К ВОПРОСУ ОБ АСМ-ИЗМЕРЕНИЯХ ВЕКТОРА СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОСРЕДСТВОМ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ, ОПТИЧЕСКОГО РЫЧАГА И ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНОГО МЕТОДА

© 2022 г. А. В. Анкудинов\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия \*e-mail: alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru Поступила в редакцию 25.08.2021 г. После доработки 22.09.2021 г. Принята к публикации 30.09.2021 г.

В атомно-силовой микроскопии взаимодействие зонда с образцом, как правило, контролируют методом оптического рычага по углу изгиба кантилевера в выбранной на нем точке. Такой контроль не рассчитан на регистрацию всех трех компонент вектора силы взаимодействия. Выявить эти компоненты и результат действия силы — вектор смещения "недеформируемого" зонда "идеального" кантилевера — можно, проведя дополнительные измерения деформации (пьезорезистивным методом) или величины изгиба (методом интерферометрии) в выбранной точке, либо угла изгиба еще в одной точке на кантилевере. Представлены результаты аналитического расчета оптимального расположения этих точек на кантилевере для шести комбинаций трех названных методов, сводящего ошибку измерений компонент векторов силы и смещения к минимуму.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, кантилевер, пространственные компоненты силы взаимодействия, пьезорезистивный метод, интерферометрия, оптический рычаг.

DOI: 10.31857/S1028096022050028

#### введение

В основе атомно-силовой микроскопии (АСМ) [1] лежит измерение силы взаимодействия зондобразец. Когда зонд АСМ-кантилевера находится в контакте с образцом, можно, подняв образец на известную высоту, определить угол изгиба кантилевера, линейно связанный с вертикальной компонентой силы [2]. Часто важны все три компоненты силы, например, для манипуляций слабо закрепленными на подложке частицами [3, 4], измерений формы трехмерных объектов [5], исследований пьезоотклика сегнетоэлектрических образцов [6, 7], точных наномеханических экспериментов [8-10]. Приложенная к зонду сила вызывает реакцию кантилевера, которую можно контролировать, регистрируя в выбранной на нем точке механические напряжения пьезорезистивным методом [11-13], углы изгиба и кручения методом оптического рычага [14], вертикальное смещение методом интерферометрии [15]. Комбинируя методы интерферометрии и оптического рычага, можно по смещению и углу изгиба кантилевера определить компоненты силы в плоскости изгиба, а по углу кручения - компоненту, перпендикулярную этой плоскости. Все проекции силы поддаются измерению также при помощи комбинации метода оптического рычага и пьезорезистивного метода.

Метод интерферометрии и пьезорезистивный метод не чувствительны к компоненте силы, перпендикулярной плоскости изгиба. Автономно определить вектор силы целиком позволяет только метод оптического рычага, примененный в двух точках на кантилевере. В [16, 17] обсуждали оптимальное положение этих точек для минимальной ошибки измерений. Было доказано [17], что первое положение совпадает с проекцией вершины зонда на консоль, другое зависит от направления и амплитуды проекции силы на плоскость изгиба консоли и рассчитывается аналитически.

Для практики важно существование зафиксированных на кантилевере оптимальных положений точек для определения компонент произвольно направленной силы. В этой связи в настоящем исследовании при использовании подхода [17] сопоставлены разные комбинации методов пьезорезистивного, оптического рычага, интерферо-



**Рис. 1.** Изгиб "идеального" кантилевера (а): "недеформируемый" зонд (1), высота  $l_T$ ; консоль (2), длина  $l_C$ ; держатель (3); сила  $\mathbf{F}_{YZ}$ , изгибая консоль (2'), смещает на  $\mathbf{r}_{YZ}^C$  зонд (1'). Системы координат кантилевера *XYZ*, сканера *XLN* (ось *N* соответствует вертикали, ось *X* направлена на читателя); угол установки держателя кантилевера  $\alpha_0 \approx 20^\circ$  в приборах НТ-МДТ СИ (Россия) и  $\approx 10^\circ$  в Bruker (США);  $\alpha$  – локальный угол изгиба;  $\alpha^{\mathbf{F}}$  и  $\alpha^{\mathbf{r}}$  – полярные углы векторов  $\mathbf{F}_{YZ}$  и

 $\mathbf{r}_{YZ}^C$ . Пример профилей (эпюр) Z'' (кривизны), Z' (угла изгиба), Z (смещения, изгиба консоли), связанных параметрами *a* и *b* из соотношений (2), (3а) и (3б) (б).

метрии. Специально для этого рассчитаны и проанализированы положения оптимальных точек на кантилевере — одной при сочетании двух методов и двух при использовании одного метода как функции направления и амплитуды приложенной к зонду силы.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

АСМ-кантилевер — это консоль длиной  $l_C$  с зондом высотой  $l_T$  (рис. 1а). Если к кончику зонда приложить силу **F**, то ее компоненты  $F_Y$  и  $F_Z$ изогнут, а компонента  $F_X$  закрутит консоль [18]. Форма слабого изгиба [19] консоли в плоскости *YZ* подчиняется уравнению Эйлера—Бернулли:

$$EIZ''(Y) = F_Y l_T + F_Z (l_C - Y).$$
(1)

Левая часть (1) — это произведение модуля Юнга *E* материала консоли, момента инерции  $I = wt^3/12$  ее прямоугольного сечения шириной *w* и толщиной *t*, локальной кривизны Z''(Y); правая часть — распределение момента сил, линейная функция координаты *Y* вдоль консоли (рис. 1а).

Пьезорезистивным методом (ПР) регистрируется связанная с механическим напряжением локальная деформация консоли, следовательно, ее кривизна, пропорциональная моменту сил и при малых изгибах приближенно равная второй производной смещения; методом оптического рычага (OP) — первообразная кривизны, угол изгиба α; методом интерферометрии (И) — первообразная угла, смещение (величина изгиба) консоли (рис. 16). Можно записать:

$$\begin{cases} z''(x) = \Pi^{-1}(\Delta R_0(x)/R_0)(wt^2/2k_C l_C^2), & \Pi P \\ z'(x) = tg(\alpha(x)) \cong \alpha(x), & OP \\ z(x) = Z(x)/l_C, & U. \end{cases}$$
(2)

Переменная z и координата  $x = Y/l_C$ ,  $x \in [0; 1]$ , безразмерны. Использованы жесткость  $k_C = Ewt^3/(4l_C^3)$  прямоугольной консоли, пьезорезистивный коэффициент П, вариация  $\Delta R_0(x)/R_0$  сопротивления пьезодатчика [11].

Из (1) и (2), также из рис. 1, следует:

$$\begin{cases} z''(x) = a^{F} - b^{F}x \\ z'(x) = a^{F}x - (b^{F}/2)x^{2} \\ z(x) = (a^{F}/2)x^{2} - (b^{F}/6)x^{3} \\ a^{F} = (3F_{Z} + 3\lambda F_{Y})/(k_{C}l_{C}) = \\ = 3|\mathbf{F}_{YZ}|(\sin\alpha^{F} + \lambda\cos\alpha^{F})/(k_{C}l_{C}) \\ b^{F} = 3F_{Z}/(k_{C}l_{C}) = 3|\mathbf{F}_{YZ}|\sin\alpha^{F}/(k_{C}l_{C}) \\ \lambda = l_{T}/l_{C}. \end{cases}$$
(3a)

 $|\mathbf{F}_{YZ}|$  и  $\alpha^{\mathbf{F}}$  — это амплитуда и полярный угол проекции приложенной силы в плоскости изгиба консоли *YZ*. Если пренебречь деформацией зонда,

можно в (3а) заменить  $F_Y$  и  $F_Z$  на  $Y^C$  и  $Z^C$ , компоненты смещения "идеального" кантилевера  $\mathbf{r}^C$  [20]:

$$\begin{cases} z''(x) = a^{r} - b^{r}x \\ z'(x) = a^{r}x - (b^{r}/2)x^{2} \\ z(x) = (a^{r}/2)x^{2} - (b^{r}/6)x^{3} \\ a^{r} = 6Z^{C}/l_{C} - 2Y^{C}/l_{T} = \\ = 2|\mathbf{r}_{YZ}^{C}|(3\lambda\sin\alpha^{r} - \cos\alpha^{r})/l_{T} \\ b^{r} = 12Z^{C}/l_{C} - 6Y^{C}/l_{T} = \\ = 6|\mathbf{r}_{YZ}^{C}|(2\lambda\sin\alpha^{r} - \cos\alpha^{r})/l_{T} , \end{cases}$$
(36)

где  $|\mathbf{r}_{YZ}^{C}|$  и  $\alpha^{\mathbf{r}}$  — это амплитуда и полярный угол проекции вектора смещения "идеального" кантилевера на плоскость изгиба консоли (рис. 1а).

В (3а)  $a^{F}$  и  $b^{F}$  зависят от силы, а в (3б)  $a^{r}$  и  $b^{r}$  – от смещения, но  $a = a^{F} = a^{r}$  и  $b = b^{F} = b^{r}$ . Чтобы рассчитать a и b, достаточно из трех величин z, z', z'' определить две в одной точке либо одну в двух точках на консоли. Положения таких точек можно выбрать оптимальным образом.

Найдем в качестве примера две оптимальные точки определения z'' пьезорезистивным методом. Обозначив z''(x) = p, выразим параметры aи b через измеряемые величины  $x_i$  и  $p_i$ :

$$\begin{cases} p_1 = a - bx_1 \\ p_2 = a - bx_2 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} a = (x_2 p_1 - x_1 p_2)/(x_2 - x_1) \\ b = (p_1 - p_2)/(x_2 - x_1). \end{cases}$$
(4)

Ошибки определения, дисперсии *a* и *b*,  $\sigma_a^2$  и  $\sigma_b^2$ , зависят от дисперсий  $x_i$  и  $p_i$ . Используя (4), минимизируем линейную комбинацию  $\sigma_a^2$  и  $\sigma_b^2$  в области  $x_1, x_2 \in [0; 1]$ :

$$M(x_{1}, x_{2}) = \sigma_{a}^{2} \cos^{2} \theta + \sigma_{b}^{2} \sin^{2} \theta =$$

$$= \left[ \left( (a_{x_{1}}^{2} + a_{x_{2}}^{2}) \cos^{2} \theta + (b_{x_{1}}^{2} + b_{x_{2}}^{2}) \sin^{2} \theta \right) + k^{2} \left( (a_{p_{1}}^{2} + a_{p_{2}}^{2}) \cos^{2} \theta + (b_{p_{1}}^{2} + b_{p_{2}}^{2}) \sin^{2} \theta \right) \right] \sigma_{x}^{2},$$

$$a_{x_{i}}^{2} = (da/dx_{i})^{2} \quad \text{M} \quad b_{x_{i}}^{2} = (db/dx_{i})^{2},$$

$$a_{p_{i}}^{2} = (da/dp_{i})^{2} \quad \text{M} \quad b_{p_{i}}^{2} = (db/dp_{i})^{2},$$

$$\sigma_{x_{i}}^{2} = \sigma_{x}^{2} \quad \text{M} \quad \sigma_{p_{i}}^{2} = \sigma_{p}^{2}.$$
(5)

Введены  $k = \sigma_p / \sigma_x$  — отношение ошибок измерений нормированных локальной кривизны консоли p = z'' и координаты *x* (рис. 1а), служебный параметр  $\theta$ . В зависимости от величины  $\theta$  значимы, например, только  $\sigma_a^2$  при  $\cos \theta = 1$ , только  $\sigma_b^2$  при  $\sin \theta = 1$ , обе ошибки при  $\cos \theta = \sin \theta$  [17].

Из (4) и (5) получаем:

$$M(x_{1}, x_{2}) =$$

$$= (b^{2} + k^{2}) \left( \frac{(x_{2}^{2} + x_{1}^{2})\cos^{2}\theta + \sin^{2}\theta}{(x_{2} - x_{1})^{2}} \right) \sigma_{x}^{2}.$$
(6)

Введя переменные  $g, h \in [0; 1], g = (2x_1x_2)^{1/2}$  и  $h = x_1 - x_2$ , перепишем (6):

$$\frac{M(g,h)}{\sigma_x^2} = (b^2 + k^2) \frac{(g^2 + h^2)\cos^2\theta + \sin^2\theta}{h^2}.$$
 (7)

M(g, h) для любого фиксированного  $h \in (0; 1]$ как возрастающая функция *g* минимальна при g = 0. M(g, h) для любого фиксированного  $g \in [0; 1]$  как убывающая функция *h* минимальна при h = 1. Поэтому M(g, h) имеет минимум в точке g = 0, h = 1, а  $M(x_1, x_2) - B x_1 = 1, x_2 = 0$ . Важно, что решение не зависит от  $k, b, a, \theta$ . С учетом (3а) и (3б) это означает независимость от направления, амплитуды силы (или вектора смещения) и точности измерений x и z''.

Стоит подчеркнуть, что приведенный выше результат строго обоснован: точнее всего коэффициенты зависимости p = a - bx определяются, если измерить p на краях отрезка [0; 1]. Благодаря этому для оптимизации пьезорезистивного метода есть универсальное решение: один пьезодатчик следует расположить там, где консоль закреплена, а другой – на свободном конце, т.е. в  $x_{2extr} = 0$ и  $x_{1extr} = 1$  (рис. 2г, 3г).

В [17] для метода оптического рычага было доказано: при любых k, b, a,  $\theta$  одна из координат минимума  $M(x_1, x_2)$  – это  $x_{1\text{extr}} = 1$ . Это верно также для метода интерферометрии, что доказывается аналогично [17]. Вторая координата  $x_{2\text{extr}}$  в случае методов интерферометрии и оптического рычага и координата  $x_{\text{extr}}$  для комбинаций И + OP,  $И + \Pi P$ ,  $OP + \Pi P$  определяется по корню полинома из табл. 1. В [17] представлен подробный аналитический вывод коэффициентов такого полинома и продемонстрировано согласие результатов расчетов для метода оптического рычага с ACM-измерениями.

На рис. 2 для различных комбинаций методов показаны угловые диаграммы оптимальных точек минимума ошибки измерений компонент **F**. В отличие от диаграммы  $x_{1\text{extr}}(\alpha^{\text{F}}) = 1$  форма диаграмм  $x_{2\text{extr}}(\alpha^{\text{F}})$  и  $x_{\text{extr}}(\alpha^{\text{F}})$  зависит от безразмерного параметра  $C^{\text{F}} = kk_{C}l_{C}/|\mathbf{F}_{YZ}|$  (подробно о параметре написано в [17]).

Рассмотрим на рис. 2а диаграммы метода интерферометрии. Две концентрические окружности  $x_{1\text{extr}} = 1, 3, \text{ и } x_{2\text{extr}} \approx 0.63 \text{ с } C^{\text{F}} \rightarrow \infty$  (кривая 2) –



**Рис. 2.** Оптимизация измерений  $F_Y$ ,  $F_Z$ : методы интерферометрии (a) и оптического рычага (б): диаграммы  $x_{2extr}(\alpha^F)$  с  $C^F = 0$  (*I*); окружности  $x_{2extr} \approx 0.63$  и 0.46 с  $1/C^F = 0$  (*2*),  $x_{1extr} = 1$  (*3*); в – диаграмма  $x_{extr}(\alpha^F)$  с  $C^F = 0$  (*I*) и окружность  $x_{extr} = 1$  с  $1/C^F = 0$  (*2*) для комбинаций методов И + ПР, И + ОР, ОР + ПР; г – пьезорезистивный метод: окружность  $x_{1extr} = 1$  (*I*), точка  $x_{2extr} = 0$  (*2*). На (а–в) пунктирные диаметры **n** под углом 110° к горизонтальной оси обозначают вертикальное направление. Расчеты для прямоугольного кантилевера с  $\lambda = 0.2$  проводили в Mathcad 15 (РТС, США).

это изотропные диаграммы, а диаграмма  $x_{2extr}(\alpha^{F})$ (кривая *I*) рассчитана для  $C^{F} = 0$  и анизотропна. Так как в эксперименте  $C^{F} \sim 1$  [17], диаграмма  $x_{2extr}$ для оптимизации ACM-измерений лежит в закрашенных областях между *I* и *2* и тоже будет анизотропной. Пунктирный диаметр на рис. 2а под углом  $\alpha^{F} = 110^{\circ}$  соответствует вертикальной оси *N* на рис. 1а, вдоль которой реакция опоры (т.е. сила со стороны плоского образца в отсутствие трения) действует на зонд. В этом случае оптимальные измерения будут в  $x_{1extr} = 1$  и  $x_{2extr} \in [0.56; 0.63]$ (рис. 2а, участки диаметра **n** в закрашенных областях между анизотропной и изотропной диаграммами 2 и 1).

Таким же путем по пересечениям диаметра **n** с диаграммами 2 и 1 на рис. 26 для метода оптического рычага получим более широкий диапазон  $x_{2\text{extr}} \in [0.46; 0.88]$ , а диаграмма для комбинаций методов (рис. 2в) в случае реакции опоры дает не зависящее от  $C^{\text{F}}$ , фиксированное значение  $x_{\text{extr}} = 1$ . Аналогично ищутся оптимальные точки измерений для других направлений силы.

На практике измерять вектор произвольно направленной силы удобней, имея изотропные диа-

Способ измерения	Полином, по корню которого на отрезке <i>x</i> ∈ [0; 1] определяется положение оптимальной точки измерений на консоли
И в двух точках	$[(b-2a)^{2}+4k^{2}]\cos^{2}\theta x^{6} + \{[(b-2a)^{2}+4k^{2}]\sin^{2}\theta + b^{2}\}x^{5} - 6abx^{4} + 2a(4a+b)x^{3} - 4a^{2}x^{2} + 12k^{2}x - 8k^{2}; k = \sigma_{z}/\sigma_{x}$
ОР в двух точках	$[k^{2} + (b - a)^{2}]\cos^{2}\theta x^{4} + \{[k^{2} + (b - a)^{2}]\sin^{2}\theta + b^{2}\}x^{3} - 3abx^{2} + (2k^{2} + ab + 2a^{2})x - (k^{2} + a^{2}); k = \sigma_{z}/\sigma_{x}$
И + ОР в одной точке	$ab\cos^2\theta x^5 - (k^2 + 4a^2)\cos^2\theta x^4 - 2[(k^2 + a^2)\sin^2\theta - 9k^2\cos^2\theta]x^2 - 12k^2\sin^2\theta; k = \sigma_z/\sigma_x, \sigma_z = \sigma_z$
И + ПР в одной точке	$12ab\cos^2\theta x^5 - [36a^2\cos^2\theta + k^2\sin^2\theta]x^4 - 8[a^2\sin^2\theta + 9k^2\cos^2\theta]x^2 - 12k^2\sin^2\theta;$ $k = \sigma_z/\sigma_x, \ \sigma_{z'} = \sigma_z$
ОР + ПР в одной точке	$2ab\cos^2\theta x^3 - [4(k^2 + a^2)\cos^2\theta + k^2\sin^2\theta]x^2 - 2(k^2 + a^2)\sin^2\theta; \ k = \sigma_{z'}/\sigma_x, \ \sigma_{z''} = \sigma_{z'}$

**Таблица 1.** Оптимальные точки на прямоугольной консоли для измерений вектора силы взаимодействия ACM-зонд-образец и соответствующего вектора смещения "идеального" кантилевера

Примечание. И – метод интерферометрии, OP – метод оптического рычага, ПP – пьезорезистивный метод.  $a: = a^{\mathbf{F}} = 3|\mathbf{F}_{YZ}|(\sin\alpha^{\mathbf{F}} + \lambda\cos\alpha^{\mathbf{F}})/(k_{C}l_{C}), b: = b^{\mathbf{F}} = 3|\mathbf{F}_{YZ}|\sin\alpha^{\mathbf{F}}/(k_{C}l_{C}), \theta: = \theta^{\mathbf{F}} \mathbf{u}\cos^{2}\theta^{\mathbf{F}} = 1/(2 + \lambda^{2}); a: = a^{\mathbf{r}} = 2|\mathbf{r}_{YZ}^{C}|(3\lambda\sin\alpha^{\mathbf{r}} - \cos\alpha^{\mathbf{r}})/l_{T}, b: = b^{\mathbf{r}} = 6|\mathbf{r}_{YZ}^{C}|(2\lambda\sin\alpha^{\mathbf{r}} - \cos\alpha^{\mathbf{r}})/l_{T}, \theta: = \theta^{\mathbf{r}} \mathbf{u}\cos^{2}\theta^{\mathbf{r}} = (36 + 9\lambda^{2})/(45 + 10\lambda^{2})$  (выражения (3а) и (36), [17]).

граммы оптимальных точек, как на рис. 2г в пьезорезистивном методе. На рис. 2в диаграмма 2 с  $C^{\rm F} \rightarrow \infty$  — это окружность  $x_{\rm extr} = 1$ . Диаграмма с конечным  $C^{F} \ge 0$  отличается от этой окружности только в двух диаметрально противоположных узких диапазонах  $\alpha^{F}$  шириной ≈ 0.5° (OP + ПР), 1.3° (И + ПР), 2.1° (И + ОР). Общие границы диапазонов дает условие a = 0 в (3a) ( $F_Z = -\lambda F_Y$ ):  $\alpha^F \approx$ ≈  $-11.3^{\circ}$  и 168.7° для  $\lambda = 0.2$ . На границе  $x_{\text{extr}} = 1$ , если  $C^{\rm F} > 0$ , и  $x_{\rm extr}$  не определено, если  $C^{\rm F} = 0$  (выколотая точка в центре координат на рис. 2в). Комбинации методов упорядочиваются с учетом широты угловых диапазонов, где x<sub>extr</sub> зависит от С<sup>F</sup>, и площади областей между диаграммами на рис. 2а, 2б, где от  $C^{F}$  зависит  $x_{2extr}$ . В итоге имеем:  $\Pi P$ , H + OP,  $H + \Pi P$ ,  $OP + \Pi P$ , H, OP.

На рис. 3 показаны диаграммы оптимизации измерений компонент вектора смещения  $\mathbf{r}^{C}$  "идеального" кантилевера. В соответствующих друг другу случаях на рис. 2 и 3 отличия формы диаграмм объясняются несовпадением углов  $\alpha^{\mathbf{r}}$  и  $\alpha^{\mathbf{F}}$ . Из выражений (3а) и (3б) следует связь между этими углами [17]:

$$tg\alpha^{\mathbf{r}} = (3\lambda + 2tg\alpha^{\mathbf{F}})/(6\lambda^2 + 3\lambda tg\alpha^{\mathbf{F}}).$$
(8)

Например, диаметры **n** на рис. 2а–2в соответствуют диаметрам **s** на рис. 3а–3в. Вертикаль **n** идет под углом  $\alpha^{F} \approx 110^{\circ}$  к горизонтальной оси, а направление скольжения **s** согласно (8) для  $\lambda = 0.2$  – под углом  $\alpha^{r} \approx 74^{\circ}$ .

Диаграммы с конечным  $C^{r} \ge 0$  будут отличаться от окружности  $x_{extr} = 1$  с  $C^{r} \to \infty$  (рис. 3в) в диаметрально противоположных диапазонах углов  $\alpha^{r}$ :  $\approx 7^{\circ}$  (ОР + ПР),  $\approx 23^{\circ}$  (И + ПР),  $\approx 117^{\circ}$  (И + ОР). Общие границы диапазонов дает условие a = 0в системе (3б):  $\alpha^{r} \approx 59^{\circ}$  и  $\approx 239^{\circ}$  для  $\lambda = 0.2$ . Эти диапазоны шире своих аналогов, рассмотренных при обсуждении рис. 2в, но три пары методов упорядочиваются так же, как в случае измерений вектора силы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинируя методы пьезорезистивный, оптического рычага и интерферерометрии попарно в одной точке либо любой из них в двух точках на консоли, можно измерять компоненты силы взаимодействия АСМ-зонд—образец в плоскости изгиба консоли, а в трех комбинациях с методом оптического рычага — вектор силы целиком. В пяти комбинациях методов, соответствующих минимуму ошибки измерений, оптимальные положения таких точек меняются с направлением силы



**Рис. 3.** Оптимизация измерений  $Y^C$ ,  $Z^C$ : методы интерферометрии (а) и оптического рычага (б): диаграммы  $x_{2extr}(\alpha^{r})$  с  $C^{r} = 0$  (*I*); окружности  $x_{2extr} \approx 0.64$  и 0.46 с  $1/C^{r} = 0$  (*2*),  $x_{1extr} = 1$  (*3*); в – окружность  $x_{extr} = 1$  с  $1/C^{r} = 0$  (*4*) и диаграммы  $x_{extr}(\alpha^{r})$  с  $C^{r} = 0$  для комбинаций методов: ОР + ПР (*I*), И + ПР (*2*), И + ОР (*3*); г – метод ПР: окружность  $x_{1extr} = 1$  (*I*), точка  $x_{2extr} = 0$  (*2*). На (а)–(в) пунктирные диаметры **s** под углом  $\approx 74^{\circ}$  к горизонтальной оси обозначают направление скольжения зонда;  $C^{\mathbf{r}} = k l_T / |\mathbf{r}_{YZ}^C|$ .

и, соответственно, смещением "идеального" кантилевера с "недеформируемым" зондом [17, 20]. Можно выстроить эти комбинации по возрастанию изменчивости положений оптимальных точек:  $И + OP, И + \Pi P, OP + \Pi P, И, OP. У пьезорези$ стивного метода оптимальные точки, не зависящие от амплитуды и направления как приложенной к зонду силы, так и смещения "идеального"кантилевера, зафиксированы в месте крепления ина свободном конце консоли. Однако по сравнению с пьезорезистивным методом, методы оптического рычага и интерферометрии чувствительны к меньшим силам [13]. Поэтому при реализации измерений в ACM векторов силы и смещения зонда выбор может быть сделан в пользу комбинаций И + OP в одной точке [21] и оптического рычага в двух точках [16, 17].

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при частичной поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00151). Автор благодарит за интерес к теме работы А.М. Минарского (СПбАУ им. Ж.И. Алферова РАН) и за помощь в подготовке рукописи М.М. Халисова (ИФ им. И.П. Павлова РАН).
Конфликт интересов: Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Binnig G., Quate C.F., Gerber C. // Phys. Rev. Lett. 1986.
   V. 56. № 9. P. 930. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930
- 2. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
- 3. Bolopion A., Xie H., Haliyo D.S., Régnier S. // IEEE/ASME Transac. Mechatronics. 2012. V. 17. № 1. P. 116. https://doi.org/10.1109/TMECH.2010.2090892
- Няпшаев И.А., Анкудинов А.В., Стовпяга А.В., Трофимова Е.Ю., Еропкин М.Ю. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 10. С. 109.
- Dai G., Hahm K., Scholze F., Henn M.-A., Gross H., Fluegge J., Bosse H. // Meas. Sci. Technol. 2014. V. 25. P. 044002. https://doi.org/10.1088/0957-0233/25/4/044002
- 6. *Soergel E.* // J. Phys. D. 2011. V. 44. P. 464003. https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/46/464003
- Alikin D.O., Gimadeeva L.V., Ankudinov A.V., Hu Q., Shur V.Ya., Kholkin A.L. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 543. P. 148808. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148808
- 8. *Kis A*. Mechanical Properties of Mesoscopic Objects, Thesis. Lausanne: EPFL, 2003. 166 p.
- 9. Ankudinov A.V. // Semiconductors. 2019. V. 53. № 14. P. 1891.

https://doi.org/10.1134/S1063782619140021

 Khalisov M.M., Lebedev V.A., Poluboyarinov A.S., Garshev A.V., Khrapova E.K., Krasilin A.A., Ankudinov A.V. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. № 1. P. 118. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-118-127

- Tortonose M., Barrett R.C., Quate C.F. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 8. P. 834. https://doi.org/10.1063/1.108593
- 12. *Thaysen J., Boisen A., Hansen O., Bouwstra S. //* Sensors and Actuators A. 2000. V. 83. № 1–3. P. 47. https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00299-5
- Nanotribology and Nanomechanics. An Introduction. / Ed. Bhushan B. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 1516 p. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77608-6
- Alexander S., Hellemans L., Marti O., Schneir J., Elings V., Hansma P.K.J. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 1. P. 164. https://doi.org/10.1063/1.342563
- 15. *Rugar D., Mamin H.J., Guethner P.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. № 25. P. 2588. https://doi.org/10.1063/1.101987
- 16. Mrinalini R.S.M., Sriramshankar R., Jayanth G.R. // IEEE/ASME Transac. Mechatronics. 2015. V. 20. № 5. P. 2184. https://doi.org/10.1109/TMECH.2014.2366794
- 17. Анкудинов А.В., Минарский А.М. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 6. С. 1045. https://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50877.303-20
- Sarid D. Exploring Scanning Probe Microscopy with Mathematica. Weinheim: WILEY–VCH Verlag GmbH & Co, 2007. 310 p.
- 19. Landau L.D., Lifshitz E.M. Theory of Elasticity. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1970. 165 p.
- 20. Ankudinov A.V. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2019. V. 10. № 6. P. 642. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-642-653
- Labuda A., Proksch R. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 25. P. 253103. https://doi.org/10.1063/1.4922210

# AFM Measurements of the Interaction Force Vector by Means of Interferometry, Optical Beam Deflection and Piezoresistive Method

## A. V. Ankudinov\*

Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia \*e-mail: alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru

In atomic force microscopy, the probe—sample interaction, as a rule, is controlled using the optical beam deflection method by the angle of cantilever bending at a selected point on it. Such control is not designed to register all three components of the interaction force vector. It is possible to reveal these components and the result of the force action — the displacement vector of the "non-deformable" probe of the "ideal" cantilever — by additionally measuring the deformation (using the piezoresistive method) or the bending value (by the interferometry method) at a selected point, or the bending angle at another point on the cantilever. The results of an analytical calculation of the optimal location of these points on the cantilever for six combinations of the three named methods, which minimize the measurement error of the components of the force and displacement vectors, are presented.

**Keywords:** atomic force microscopy, cantilever, spatial components of the interaction force, piezoresistive method, interferometry, optical beam deflection.

УДК 621.793

## МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ БЕЗВОДОРОДНЫМ МЕТОДОМ СVD

© 2022 г. А. Н. Лубнин<sup>*a*, \*</sup>, В. И. Ладьянов<sup>*a*</sup>, Б. Е. Пушкарев<sup>*a*</sup>, И. В. Сапегина<sup>*a*</sup>, Р. Р. Файзуллин<sup>*a*</sup>, С. Ю. Трещёв<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской Академии наук, Ижевск, 426067 Россия \*e-mail: qrcad@udman.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 24.06.2021 г.

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, поляризационных кривых исследованы кинетика и механизмы безводородного метода CVD для защитных танталовых покрытий в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd на подложках из Ст3, вольфрама и меди в интервале температур 700–950°С. Толщина полученных покрытий на Ст3, вольфраме и меди составила 2.8–15.7, 2.2–5.3 и 2.0 мкм соответственно. Рассчитанная энергия активации процесса CVD при осаждении на Ст3 и вольфрам (68 и 28 кДж/моль соответственно) указывает на диффузионную лимитирующую стадию. В ряду подложек (медь, вольфрам, Ст3) скорость осаждения танталового покрытия возрастает и согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов  $\Delta H_{\text{MeTa}}$ , где (Ме – металл подложки), что связывается с усилением в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и TaBr<sub>5</sub>. Показано, что на Ct<sub>3</sub> при  $T = 700 - 750^{\circ}$ C осаждаются плотные покрытия на основе  $\alpha$ -Та, при  $T = 800^{\circ}$ С и выше — рыхлые на основе ГЦК тантала с примесью пластинчатых кристаллов ГПУ тантала. Соответственно, на вольфраме при T == 700–750°С осаждаются плотные покрытия на основе ОШТ  $\beta$ -Та, при 800–900°С – рыхлые на основе  $\alpha$ -Та. На меди при  $T = 800^{\circ}$ С получено покрытие, представляющее собой смесь  $\alpha$  и  $\beta$  фаз. Рассчитанные путем гармонического анализа дифракционных линий по Уоррену суммы вероятностей деформационных ( $\alpha$ ) и двойниковых ( $\beta$ ) дефектов упаковки (1.5 $\alpha + \beta$ ) в осажденном ОЦК (в плоскостях {112}) и ГЦК (в плоскостях {111}) тантале составили от 0.04 до 1.2 и от 0.03 до 2% соответственно. Предполагается, что обнаруженные дефекты упаковки тесным образом связаны с механизмами формирования неравновесных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз тантала. Дополнительный отжиг (1000°С) покрытия на основе β-Та (вольфрамовая подложка) приводил к образованию α-Та, тогда как отжиг покрытия на основе α-Та (подложка из Ст3) приводил к образованию ГЦК тантала. Предполагается, что образование ГЦК-кристаллов тантала на подложке из Ст3 при  $T \ge 725^{\circ}$ С в ходе CVD или в результате отжига связано с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  в Ст3. Полученные покрытия на основе  $\alpha$ -Та показали высокие коррозионные свойства.

**Ключевые слова:** CVD, покрытия, рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия, дефекты упаковки, ОЦТ тантал, ГЦК тантал, ГПУ тантал, энергия активации, лимитирующая стадия. **DOI:** 10.31857/S1028096022050144

## введение

Танталовые покрытия благодаря высоким свойствам применяются для повышения износо- и коррозионной стойкости, а также с целью создания промежуточных диффузионных барьеров на жаропрочных никельхромовых сплавах [1]. Перспективным является применение защитных танталовых покрытий для нагревательных трубок, температурных датчиков, валов защитных втулок, мешалок, шаровых клапанов, запорных кранов, колец уплотнителей, роторов насосов. Основной способ нанесения чистых танталовых покрытий на детали сложной формы — химическое газофазное осаждение (Chemical Vapour Deposition или CVD) в системе  $TaCl_5-H_2$  при температурах 600–1500°C [2]. Недостаток данного метода – возможность растворения водорода в подложке с образованием гидридов и твердых растворов, ухудшающих свойства подложки и покрытия [3]. В работе [4] был предложен безводородный способ нанесения покрытий Ta, основанный на CVD при температурах ~800°C с применением в качестве восстановителя кадмия или цинка. Однако процессы CVD металлов с использованием альтернативных восстановителей, таких как кадмий или цинк, изучены в значительно меньше степени, чем классические CVD с применением водорода [2]. Таким образом, изучение процессов безводородного CVD танталовых покрытий на металлических подложках применительно к системе TaBr<sub>5</sub>-Cd представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы являлось исследование морфологии и структуры танталовых покрытий, полученных безводородным методом CVD в системе  $TaBr_5$ —Cd, на подложках из CT3, вольфрама и меди, а также изучение кинетики и механизмов данного процесса CVD.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение покрытий проводилось на автоматизированной лабораторной установке [5] при температуре  $700-950^{\circ}$ С в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd в среде гелия ( $P = 0.1 \text{ M}\Pi a$ ) на подложки диаметром 12 мм, изготовленные из Ст3, вольфрама и меди. Потоки TaBr<sub>5</sub> и Cd составляли 1.0 и 2.5 ммоль/ч соответственно. Поверхности образцов перед нанесением покрытий шлифовали, а затем полировали. Дополнительный вакуумный отжиг проводили при  $T = 1000^{\circ}$ С,  $P = 10^{-4}$  Па в течение 1 ч. Определение толщины покрытия *t* проводили методом эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда на спектрометре GDA 650 HR. За t принимали глубину, на которой массовые концентрации тантала и металла подложки были равны между собой и составляли 50%. Морфологию и химический состав образцов изучали медом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). При этом использовался сканирующий электронный микроскоп Thermo Fisher Scientific Quattro S с системой энергодисперсионного микроанализа EDAX Octane Elect Plus EDS System. Изучение структуры и субструктуры образцов проводили методом рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3). Качественный фазовый анализ выполняли с помощью (ПО EVA), количественный анализ – методом полнопрофильного анализа Ритвельда (ПО TOPAS 4.2). Профиль полного физического уширения определялся с учетом линий вольфрамового рентгеновского эталона. Сумму вероятностей деформационных (α) и двойниковых (β) дефектов упаковки рассчитывали из уширения рефлексов путем гармонического анализа дифракционных линий методом Уоррена-Авербаха [6]. Для ОЦК-кристаллов решалась система уравнений (1)-(2), а для ГЦК-кристаллов – (3)–(4) [7]:

$$\left[-\frac{\partial A_{n^{s}}^{s}}{\partial L_{n}}\right]_{(101)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(101)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a} \frac{2}{3\sqrt{2}}, \quad (1)$$

$$\left[-\frac{\partial A_{n^{s}}^{s}}{\partial L_{n}}\right]_{(002)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(002)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a}\frac{4}{3}, \quad (2)$$

$$\left[-\frac{\partial A_{n^{s}}^{s}}{\partial L_{n}}\right]_{(111)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(111)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)\sqrt{3}}{a}, \quad (3)$$

$$\left[-\frac{\partial A_{n^s}^s}{\partial L_n}\right]_{(002)} = \frac{1}{L_{\text{eff}(002)}} = \frac{1}{L} + \frac{(1.5\alpha + \beta)}{a}, \quad (4)$$

где  $A_n^s$  — коэффициенты Фурье профиля линий,  $L_n$  — гармоническая переменная, связанная с расстоянием в кристаллической решетке вдоль нормали к отражающим плоскостям;  $L_{\text{eff}}$  — эффективный размер кристаллитов, L — истинный размер кристаллитов, a — параметр ГЦК-решетки. Корни системы — L и 1.5 $\alpha$  +  $\beta$ . Коррозионные свойства защитных танталовых покрытий изучали методом поляризационных кривых (потенциостат ПИ-50) в среде 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре. Развертка потенциала — 1 мВ/с, выдержка в растворе перед съемкой — 40 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного безводородного метода CVD в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd были получены танталовые покрытия на подложках из Ст3, вольфрама и меди. Рассмотрим результаты осаждения Та на подложку из Ст3. На рис. 1а показана зависимость толщины покрытий t от температуры осаждения. Как видно, с ростом температуры от 700 до 900°С t возрастает, а при 950°С – понижается. Последнее можно связать с осаждением тантала в газовом потоке еще до столкновения с подложкой. Результаты исследований методами РЭМ и РСМА представлены на рис. 2. Согласно данным РСМА, покрытие представляет собой тантал без примесей углерода и кислорода. Пик железа на спектре (рис. 2а) – эффект от подложки Ст3, так как глубина проникновения электронного пучка в образец была  $\sim 20$  мкм, т.е. больше *t*. Осажденное при температуре 750°С покрытие имеет плотную структуру с кристаллами округлой формы (рис. 26, 2в). Видны крупные (2–5 мкм) кристаллы и много сформированных на них мелких ~100 нм. Осаждение при  $T = 800^{\circ}$ С и выше приводило к снижению плотности покрытия, осаждению тантала, в основном в виде кубических кристаллов (рис. 2г) с примесью кристаллов пластинчатой формы (рис. 2д). Размеры кубических кристаллов составляли от 100 нм и более, толщины пластинчатых от 50 нм и более. На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных на подложку из Ст3, а в табл. 1 – результат их обработки. Видно, что при температурах 700-750°С осаждается



**Рис. 1.** Кинетика осаждения тантала в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd на подложках из Cт3, вольфрама и меди: a - зависимость толщины покрытия*t*от температуры осаждения, <math>6 - зависимость Аррениуса для скорости осаждения*K*'.

(в основном) ОЦК-фаза ( $\alpha$ -Та), при T = 725-750°С появляется дополнительно примесь ГЦКи ГПУ-фаз. Параметр решетки  $\alpha$ -Та ( $a_{\rm bcc}$ ), осажденного при температуре 700°С, был близок к справочному значению (0.3306 нм, JCPDS 4-788). По мере увеличения температуры осаждения до 800°С наблюдался рост а<sub>bcc</sub> и микроискажений ОЦК-решетки до 0.6%. При температуре 800°С и выше основа покрытия – ГЦК тантал. Заметим, что образование неравновесных ГПУ-, ГЦК- и ОЦТ-фаз тантала наблюдалось при деформации массивных образцов тантала [8], либо при осаждении тонких пленок [9]. В работе [10] показано, что на подложках, которые легко образуют оксиды (Cu, Ni и др.) осаждается β-Та, тогда как на трудно окисляемых подложках (Au, Pt, W) осаждается  $\alpha$ -Та. Известно, что  $\beta$ -Та при нагреве до температуры 750—1000°С переходит в стабильный α-Та [11]. Параметры решеток ГЦК-фаз, полученных в нашей работе, близки к значению 0.442 нм, найденному в работе [12]. Представленные в нашей работе результаты показывают, что ГЦК-(ГЦК-фаза) фаза начинает осаждается на Ст3 при температуре более 725°С со значительно меньших размеров кристаллитов (22 нм), чем основная ОЦК-фаза (2-5 мкм). Параметры решеток ГПУ-фаз, осажденных при температуре 750-900°С, были близки к известным литературным данным [13] ( $a_{\rm hcp} = 0.304$  нм,  $c_{\rm hcp} = 0.494$  нм). Осаждение при температуре 950°С приводило к формированию примесной ГПУ-фазы с увеличенным параметром решетки c ( $a_{\rm hcp} = 0.2847$  нм, c<sub>hcp</sub> = 0.5370 нм). На рис. 3д приведена дифрактограмма покрытия, осажденного при 750 °C после отжига при температуре 1000°С. Видно, что в результате отжига формируется танталовое покрытие с ГЦК-структурой, т.е. происходят ОЦК  $\rightarrow$  $\rightarrow$  ГЦК- и ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК-фазовые превращения,

аставлен- характерно для CVD метода и, в частности, было показано при осаждении тантада (В-Та) на пол-

наблюдается рост размеров кристаллитов и сни-

ложку образовывалось покрытие с t = 2.2 - 5.3 мкм

(рис. 1а). Танталовое покрытие, осажденное на

вольфраме при температуре ~700°С было плот-

ным, состоящим из кристаллов округлой формы

(рис. 2е). Более высокие температуры приводили

к осаждению кристаллов камневидной формы

(рис. 2ж). По данным рентгеновской дифракции

при  $T = 700 - 750^{\circ}$ С на вольфраме тантал осажда-

ется в виде ОЦТ- структуры, при  $T = 800^{\circ}$ С –

ОЦК-фазы, 950°С – ОЦК-фазы (α-Та) с неболь-

шим количеством ГПУ- и ОЦТ-фазы. Как видно

из рис. 4а, осажденная при температуре 700°С

ОЦТ-фаза имеет значительную текстуру, что про-

является в аномально высокой интенсивности

линии (002). Заметим, что формирование β-Та

танталовых покрытий со значительной текстурой

При нанесении тантала на вольфрамовую под-

жение микроискажений решетки.

показано при осаждении тантала (β-Та) на подложку из нержавеющей стали в [14]. Параметры решетки осажденного β-Та (табл. 2) были близки к справочным значениям ( $a_{\rm bct} = 1.0194$  и  $c_{\rm bct} =$ = 0.5313 JCPDS 25-1280). Температурный интервал, в котором была осаждена ОЦТ-фаза, согласуется с данными, представленными в литературе [11]. Более высокая температура осаждения (900°С) приводит к формированию покрытия с увеличенным параметром ОЦК-решетки (а<sub>bcc</sub> = = 0.3319 нм) и с примесью ГПУ-фазы и ОЦТ-фаз. Структура и субструктура полученной ГПУ-фазы были близки к таковой для покрытия, осажденного на Ст3 при температуре 950°С. Дополнительный отжиг покрытия (1000°С), осажденного при температуре 700°С, приводит к образованию стабильной ОЦК-фазы.



**Рис. 2.** Энергодисперсионный спектр покрытия, полученного в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd на подложке из Ct3 (a). РЭМ-изображения покрытий, осажденных на различных подложках при разной температуре: на Ct3 при 750°C (б) и (в), на Ct3 при 800°C (г) и (д), на вольфраме при 700°C (е), на вольфраме при 800°C (ж), на меди при 800°C (з).

На медной подложке осаждение танталового покрытия наблюдалось при температуре  $800^{\circ}$ С (t = 2.0 мкм, рис. 1). При  $T < 800^{\circ}$ С не наблюдалось стабильного осаждения, а при  $T > 850^{\circ}$ С происходило частичное расплавление подложки, обусловленное растворением кадмия в меди и образованием эвтектики [15]. Покрытие, полученное при  $T = 800^{\circ}$ С, состояло из крупных кристаллов камневидной формы (рис. 23) и, по данным рентгеновской дифракции, представляло собой смесь ОЦК- и ОЦТ-фаз. Параметры решеток ОЦТ- и ОЦК-фаз были близки к таковым, полученным на вольфрамовой подложке.

Дефекты упаковки являются планарными дефектами и залегают в определенных кристалло-



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных в системе  $TaBr_5$ –Cd на CT3 при температуре: а – 700°C, б – 750°C, в – 800°C, г – 950°C, д – 700°C с дополнительным отжигом при 1000°C.

графических плоскостях, они вызывают анизотропные, зависящие от индексов линий *hkl* уширения дифракционных линий. Вызванная планарными дефектами анизотропия дифракции позволяет разделить эффекты дисперсности зерен и наличие дефектов упаковки. Удобными качественными индикаторами присутствия дефектов упаковки являются зависимости Вильямсона—Холла для индивидуальных рефлексов. Отклонения построенных точек от линейной зависимости отражают наличие анизотропных



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы танталовых покрытий, осажденных в системе  $TaBr_5$ —Cd на вольфрам при температуре: а – 700°C, б – 800°C, в – 900°C, г – 700°C с дополнительным отжигом 1000°C.

уширений. На рис. 5 и 6 представлены зависимости Вильямсона—Холла для осажденного ОЦК и ГЦК тантала соответственно. Как видно, везде присутствует анизотропное уширение линий. Характерным качественным критерием присутствия дефектов упаковки в ОЦК- и ГЦК-кристаллах можно считать увеличенное (по сравнению с линейной зависимостью) уширение линий (002) [7]. Результаты расчетов дефектов упаковки в ОЦК и ГЦК тантале представлены в табл. 3. Как следует из табл. 3, вероятности дефектов упаковки немонотонно зависят от температуры и достигают максимума при  $T = 700-800^{\circ}$ С. При более высоких температурах вероятности дефектов упаковки снижаются.

#### МЕХАНИЗМЫ И КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ

T, °C	ОЦК-фаза			ГЦК-фаза			ГПУ-фаза		
	а, нм	<i>L</i> , нм	e, %	а, нм	<i>L</i> , нм	e, %	<i>а/с</i> , нм	<i>L</i> , нм	e, %
700	0.330531		0.19 <sub>6</sub>	_	_	_	—	_	_
725	0.331202		0.205	0.444159	22 <sub>5</sub>	0.488	—	_	_
750	0.332673	>100	0.286	0.44490 <sub>5</sub>	>100	0.143	$0.3089_8/0.4928_1$	>100	$0.28_{7}$
775	0.33232		0.69	0.445122	22 <sub>5</sub>	0.21	0.3100 <sub>1</sub> /0.4944 <sub>2</sub>	60 <sub>9</sub>	0.52
800	0.3332		0.42	0.44515 <sub>1</sub>	90 <sub>8</sub>	0.122	0.31/0.41	_	_
850	_	_	_	0.443461	>100	0.132	0.31011/0.49261	304	0.11
900	_	_	_	0.442971	>100	0.151	0.3101 <sub>1</sub> /0.4933 <sub>1</sub>	>100	0.11
950	_	—	_	0.442981	>100	0.151	$0.2847_1/0.5370_2$	—	_
750T	_	—	_	0.44466 <sub>1</sub>	>100	0.111	_	—	_

**Таблица 1.** Результаты полнопрофильного анализа танталовых покрытий, осажденных на подложку из Ст3 при различных температурах: *a*, *c* – параметры решеток, *L* – размер кристаллитов, *e* – микроискажение решеток

Примечание: 750Т – после осаждения покрытия выполнен отжиг (1000°С, 1 ч, 10<sup>-4</sup> Па).

**Таблица 2.** Результаты полнопрофильного анализа танталовых покрытий, осажденных на подложку из вольфрама при различных температурах: *a*, *c* – параметры решеток, *L* – размер кристаллитов, *e* – микроискажение решеток

T, °C	ОЦК-фаза			ОЦТ-фаза			ГПУ-фаза			
	а, нм	<i>L</i> , нм	e, %	а/с, нм	L, нм	e, %	<i>а/с</i> , нм	L, нм	е, %	
700	0.3282	-	_	1.01486/0.52853	>100	0.062	—	—	_	
750	0.3252	_	—	$1.0147_4/0.5272_2$	>100	0.092	—	_	—	
800	0.32994	50 <sub>5</sub>	0.09 <sub>1</sub>	—	—	—	—	_	—	
850	0.33063	50 <sub>8</sub>	0.052	—	—	—	—	_	_	
900	0.33065	90	$0.07_{1}$	0.9906 <sub>8</sub> /0.5353 <sub>5</sub>	25 <sub>8</sub>	0.011	$0.28435_7/0.5293_4$	>100	0.31	
700T	0.329712	>100	0.072	_	—	—	$0.2848_2/0.5367_6$	—	—	

Примечание: 700Т – после осаждения покрытия выполнен отжиг (1000°С, 1 ч, 10<sup>-4</sup> Па).

На рис. 7 представлена типичная кривая анодного растворения полученного покрытия на основе  $\alpha$ -Та (осаждение при  $T = 700^{\circ}$ С на подложке из Ст3, кривая 1) в сравнении с массивным образцом тантала (2) и нержавеющей сталью 12Х18Н10Т (3). Видно, что представленные материалы способны пассивироваться и образовывать защитную пленку: об этом свидетельствует наличие вертикальных областей с низкими токами. Протяженность областей пассивного состояния для массивного Та и Ст3 с покрытием составила 1.4 и 1.8 В соответственно, тогда как для образца 12X18H10T в 1.5-2 раза меньше – 1.0 В. Скорость коррозии в пассивном состоянии (при E = 0.3 B) для массивного Та, Ст3 с покрытием и 12Х18Н10Т составила 2. 20 и 300 мкА/см<sup>2</sup> соответственно. Таким образом, по коррозионной стойкости Ст3 с танталовым покрытием превосходит 12Х18Н10Т и уступает только массивному танталовому образцу.

Рассмотрим подробнее кинетику осаждения покрытий. На рис. 16 представлена зависимость Аррениуса для осаждения на Ст3 и вольфраме. Найденные значения энергии активации процесса CVD ( $E_a$ ) на подложках из CT3 и вольфрама составили 68 и 28 кДж/моль соответственно. В работах [3, 16, 17] приведены  $E_a$  для процессов CVD: для области химической кинетики  $E_{\rm a} = 100 - 300$ , для диффузионной ~30 кДж/моль. Как видно, найденные в нашей работе Е<sub>а</sub> находятся ближе к значениям для диффузионной кинетики. В работе [18] было исследовано осаждение молибдена на стекло и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исходя из системы MoCl<sub>5</sub>-Zn. Предполагается, что процесс идет через стадию восстановления парами цинка адсорбированных на поверхности подложки молекул MoCl<sub>5</sub>. Можно полагать, что в нашем опыте CVD идет через восстановление адсорбированных на подложке молекул TaBr<sub>5</sub>. Сравним склонность подложек к адсорбции TaBr<sub>5</sub>. Для этого воспользуемся энтальпией образования интерметаллидов  $\Delta H_{\text{MeTa}}$ 



**Рис. 5.** Зависимости Вильямсона–Холла для ОЦК тантала, осажденного в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd на подложку из Cт3 (а) и вольфрама (б).

(где Ме — металл подложки), которые найдем по модели Миедемы [19] с помощью программы [20].  $\Delta H_{\rm FeTa}$ ,  $\Delta H_{\rm WTa}$ ,  $\Delta H_{\rm CuTa}$  составили —22.2, —11.0 и +2.71 кДж/моль соответственно. В работе [19] было показано, что для  $\Delta H$  разница в 5— 10 кДж/моль является значимой и, например, соответствует росту числа стабильных промежуточных фаз в бинарной системе. Таким образом, в ряду подложек (медь, вольфрам, Ст3) скорость осаждения возрастает и согласуется с отрицательной  $\Delta H_{\rm MeTa}$ , что можно связать с усилением в нем адсорбционного взаимодействия.

Обсудим структурные особенности осажденного тантала. Чистый тантал является удобной модельной системой для изучения фазовых переходов между ОЦК-, ГЦК-, ГПУ- и ОЦТ-структурами в процессах роста кристаллов или пластической деформации. В работе [8] было показано, что при деформации массивного образца α-Та наблюдается формирование неравновесных ГЦК- и ГПУ-кристаллов малого размера (10–20 нм), которые, как предполагают авторы, сформировались из ОЦК-матрицы по деформационному механизму. В работе [21] образование ГЦК-решетки для Та было показано методом молекулярной динамики. Формирование кристаллической ГЦК-решетки характерно не только для тантала, но и других ОЦК металлов [22]. Предполагается,



**Рис. 6.** Зависимости Вильямсона–Холла для ГЦК тантала, осажденного в системе TaBr<sub>5</sub>–Cd на подложку из Ct3.



**Рис. 7.** Анодные поляризационные кривые в 0.5  $H_2SO_4$ : (1) – тантал, (2) – 12X18H10T, (3) – танталовое покрытие, осажденное на СтЗ при  $T = 700^{\circ}$ С.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2022

**Таблица 3.** Расчет вероятности дефектов упаковки в осажденных танталовых покрытиях с ОЦК- и ГЦК-структурой на подложках из Ст3 и вольфрама: T – температура осаждения,  $L_{\text{eff}(101)}$ ,  $L_{\text{eff}(002)}$ ,  $L_{\text{eff}(111)}$  – эффективные размеры кристаллитов, найденные по отдельным линиям,  $\alpha$  и  $\beta$  – вероятность деформационных и двойниковых дефектов упаковки соответственно

Полложио	T °C		ОЦК-фаз	a	ГЦК-фаза			
ПОДЛОЖКа	<i>I</i> , C	<i>L</i> <sub>eff(101)</sub> , нм	$L_{\rm eff(002)}$ , нм	$(1.5\alpha + \beta) \times 1000$	L <sub>eff (111)</sub> , нм	$L_{\rm eff(002)}$ , HM	$(1.5\alpha + \beta) \times 1000$	
Ст3	700	41.7	39.6	0.49	_	_	—	
	725	40.1	17.40	12	10.2	8.1	20	
	750	54.9	>100	—	66.3	48.6	4.3	
	775	-	_	—	19.6	19.9	—	
	800	_	_	—	102.0	98.8	0.25	
	850	-	_	—	78.2	92.7	—	
	900	_	_	—	261.0	211.0	0.70	
	950	-	_	—	256.7	227.3	0.39	
	750T	_	_	—	>100	>100	_	
W	800	75.1	54.6	1.9	_	_	—	
	850	94.4	61.2	2.2	_	_	_	
	700T	115.0	102.0	0.4	—	—	—	

Примечание: 700Т и 750Т – после осаждения покрытия выполнен отжиг (1000°С, 1 ч, 10<sup>-4</sup> Па).

что ГЦК-структура в тонких пленках для ОЦК металлов стабилизируется вследствие деформации тонких пленок под влиянием поверхностных сил [23]. Интересно отметить, что мелкие частицы также могут иметь ГЦК-структуру, это явление может иметь поверхностный эффект, но не связанный с подложкой [24]. В дополнение заметим, что некоторые ГЦК металлы, такие как Ni, при осаждении в виде тонких пленок могут образовывать ГПУ атомную укладку. В нашей работе ГЦК-кристаллы тантала были получены на Ст3 при  $T \ge 725^{\circ}$ C. Кроме того, в результате отжига происходил фазовый переход от стабильной ОЦК-фазы к неравновесной ГЦК-фазе, что, на первый взгляд, необычно. В связи с этим, образование ГЦК-кристаллов тантала при  $T \ge 725^{\circ}$ С в ходе CVD или в результате отжига можно связать с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  в Ст3 (критические точки для  $Ct_3 - Ac_1$  и  $Ac_3$  наблюдаются при T == 735 и 850°C). Другим проявлением влияния матрицы на покрытии являются обнаруженные в покрытии дефекты. Особо следует отметить дефекты упаковки, поскольку они являются элементами других кристаллических структур и могут является зародышами новых фаз. Можно полагать, что обнаруженные дефекты упаковки в осажденном ОЦК тантале в плоскостях {112} и в ГЦК тантале в плоскостях {111} тесным образом связаны с механизмами формирования неравновесных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, поляризационных кривых исследованы кинетика и механизмы безводородного CVD защитных танталовых покрытий в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd на подложках из Ct3, вольфрама и меди в интервале температур 700–950°C.

Показано, что:

1. В результате CVD в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd при температуре 700-950°С были получены танталовые покрытия на подложках из Ст3, вольфрама и меди толщиной 2.8-15.7, 2.2-5.3 и 2.0 мкм соответственно. Определенная энергия активации процесса осаждения танталового покрытия в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd при температуре 700-900°C на подложках из Ст3 и вольфрама (68 и 28 кДж/моль соответственно), указывает на диффузионную лимитирующую стадию CVD. В ряду подложек медь, вольфрам, Ст3 скорость осаждения танталового покрытия в системе TaBr<sub>5</sub>-Cd возрастает и согласуется с отрицательной энтальпией образования интерметаллидов  $\Delta H_{\text{MeTa}}$ , где (Me – металл подложки), что можно связать с усилением в нем адсорбционного взаимодействия между подложкой и TaBr<sub>5</sub>, химического сродства подложки и тантала.

2. На подложке из Ст3 при  $T = 700 - 750^{\circ}$ С осаждались покрытия на основе  $\alpha$ -Та с размером кристаллитов L > 100 нм и микроискажениями решетки e = 0.19-0.6%, при  $T = 800^{\circ}$ С и выше – рыхлые покрытия на основе ГЦК тантала ( $a_{fcc} = 0.44297-0.44515$  нм,  $L \ge 90$  нм, e = 0.12-0.48%) с примесью пластинчатых кристаллов ГПУ тантала ( $a_{hcp} = 0.2847-0.3101$  нм,  $c_{hcp} = 0.4926-0.5370$  нм,  $L \ge 30$  нм, e = 0.1%). На вольфраме при  $T = 700-750^{\circ}$ С осаждались плотные крупнокристаллические покрытия на основе ОЦТ β-Та ( $a_{bct} = 1.0147-1.0148$  и  $c_{bct} = 0.5272-0.5285$  нм, e = 0.06-0.09%), при  $T = 800-900^{\circ}$ С – на основе  $\alpha$ -Та ( $L \ge 50$  нм, e = 0.05-0.09%). На меди при температуре  $800^{\circ}$ С осаждалось покрытие, представляющее собой смесь  $\alpha$  и  $\beta$  тантала.

3. Рассчитанные путем гармонического анализа дифракционных линий по Уоррену суммы вероятностей деформационных ( $\alpha$ ) и двойниковых ( $\beta$ ) дефектов упаковки ( $1.5 \alpha + \beta$ ) в осажденном ОЦК (в плоскостях {112}) и ГЦК (в плоскостях {111}) тантала составили 0.04–1.2 и 0.03–2%. Предполагается, что обнаруженные дефекты упаковки тесным образом связаны с механизмами формирования неравновесных ОЦТ-, ГЦК- и ГПУ-фаз тантала.

4. Дополнительный отжиг (1000 °C) покрытия на основе  $\beta$ -Та (вольфрамовая подложка) приводил к образованию  $\alpha$ -Та, тогда как отжиг покрытия на основе  $\alpha$ -Та (подложка из Ст3) приводил к образованию ГЦК тантала. Предполагается, образование ГЦК-кристаллов тантала на подложке из Ст3 при  $T \ge 725^{\circ}$ С в ходе CVD или в результате отжига связано с фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \gamma$  в Ст3.

5. Осажденные с помощью безводородного CVD танталовые покрытия на основе α-Та показали высокие коррозионные свойства, вид поляризационных кривых для покрытий был близок к таковым для массивного образца тантала.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Терешкиной С.А. за съемку рентгеновских дифрактограмм. Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Борисенок Г.В. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 425 с.
- Kodas T.T., Hampden-Smith M.J. The Chemistry of Metal CVD. Weinheim, New York Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1994. 530 p. https://doi.org/10.1002/9783527615858

- Carlsson J.O., Martin P.M. Chemical Vapor Deposition // Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Elsevier, 2010. 888 p. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7
- Goncharov O.Y., Treshchev S.Y., Lad'yanov V.I., Faizullin R.R., Guskov V.N., Baldaev L.Kh. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 10. P. 1064.
- https://doi.org/10.1134/S0020168517100089
- 5. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Гуськов В.Н., Балдаев Л.Х. // Известия Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2015. V. 4. Р. 3.
- Dorofeev G.A., Streletskii A.N., Povstugar I.V., Protasov A.V., Elsukov E.P. // Colloid J. 2012. V. 74. № 6. P. 675.

https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051

- 7. Warren B.E. X-Ray Diffraction. N.Y.: Dover Publications, 1990. 381 p.
- Janish M.T., Kotula P.G., Boyce B.L., Carter C.B. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 10. P. 3706. https://doi.org/10.1007/s10853-015-8931-2
- 9. *Marcus R.B., Quigley S.* // Thin Solid Films 1968. V. 2. № 5. P. 467.

https://doi.org/10.1016/0040-6090(68)90060-6

- 10. Feinstein L.G. // Thin Solid Films 1973. V. 16. P. 129. 11. Lee S.L., Cipollo M., Windover D., Rickard C. // Surf.
- Coatings Technol. 1999. V. 120–121 P. 44. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00337-0
- Denbigh P.N., Marcus R.B. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 12. P. 4325. https://doi.org/10.1063/1.1708037
- 13. Janish M.T., Mook W.M., Carter C.B. // Scr. Mater. 2015. V. 96. P. 21.

https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.10.010

- Сапегина И.В., Трещев С.Ю., Гончаров О.Ю. Ладьянов В.И. // Химическая физика и мезоскопия. 2018. V. 20. № 4. Р. 563.
- 15. *Massalski T. B.* Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.
- Spear K.E., Dirkx R.R. // Pure Appl. Chem 1990. V. 62. № 1. P. 89.
- 17. *Choy K.L.* // Prog. Mater. Sci. 2003. V. 48. № 2. P. 57. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3
- Juppo M., Vehkamäki M., Ritala M., Leskelä M. // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 1998. V. 16. № 5. P. 2845. https://doi.org/10.1116/1.581430
- Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer F.R. // Phys. B+C 1980. V. 100. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90054-6
- Debski A., Debski R., Gasior W. // Arch. Metall. Mater. 2014. V. 59. № 4. P. 1337. https://doi.org/10.2478/amm-2014-0228
- Pan Z., Li Y., Wei Q. // Acta Mater. 2008. V. 56. № 14. P. 3470.
- https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.025 22. Wang S.J., Wang H., Du K., Zhang W., Sui M.L.,
- *Mao S.X.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. https://doi.org/10.1038/ncomms4433
- 23. *Knepper R.A.* // Thermomechanical Behavior and Microstructure Evolution Of Tantalum Thin: Dissertation PHD. Cornell University, 2007. 153 p.
- 24. Shen T., Meng W., Wu Y., Lu X. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 277. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.017

## Mechanisms and Kinetics of Protective Tantalum Coatings Deposition by the Hydrogen-Free CVD Method

## A. N. Lubnin<sup>1, \*</sup>, V. I. Ladyanov<sup>1</sup>, B. E. Pushkarev<sup>1</sup>, I. V. Sapegina<sup>1</sup>, R. R. Faizullin<sup>1</sup>, S. Yu. Treschev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia \*e-mail: arcad@udman.ru

The kinetics and mechanisms of the hydrogen-free CVD method for protective tantalum coatings in the Ta-Br<sub>5</sub>-Cd system on St3, tungsten and copper substrates at the temperature range 700–950°C have been investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, glow-discharge optical emission spectroscopy, and polarization curves. The thickness of the coatings obtained on St3, tungsten, and copper was 2.8–15.7, 2.2–5.3, and 2.0 um respectively. The calculated activation energy of the CVD process during deposition on St3 and tungsten (68 and 28 kJ/mol, respectively) indicates a diffusion-limiting stage. In the series of coppertungsten-St3 substrates, the deposition rate of the tantalum coating increases and agrees with the negative enthalpy of formation of intermetallic compounds  $\Delta H_{MeTa}$ , where (Me is the substrate metal), which is associated with an increase in the adsorption interaction between the substrate and TaBr<sub>5</sub> in it. It is shown that dense coatings based on  $\alpha$ -Ta are deposited on St3 at  $T = 700-750^{\circ}$ C, and loose coatings based on fcc tanta-lum with an admixture of lamellar crystals of hcp tantalum at  $T = 800^{\circ}$ C and higher. Accordingly, on tungsten at  $T = 700-750^{\circ}$ C, they are dense based on bct  $\beta$ -Ta, at  $800-900^{\circ}$ C – loose ones based on  $\alpha$ -Ta. A coating was obtained on copper at 800°C, which was a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  phases. The sums of the probabilities of deformation ( $\alpha$ ) and twinning ( $\beta$ ) stacking faults (SF) (1.5 $\alpha$  +  $\beta$ ) in the deposited bcc (in the {112} planes) and fcc (in the {111} planes) tantalum, calculated by harmonic analysis of diffraction lines according to Warren, ranged from 0.04 up to 1.2 and from 0.03 to 2%, respectively. It is assumed that the discovered SFs are closely related to the mechanisms of formation of nonequilibrium bct, fcc, and hcp tantalum phases. Additional annealing (1000°C) of the coating based on  $\beta$ -Ta (tungsten substrate) led to the formation of  $\alpha$ -Ta, while annealing of the coating based on  $\alpha$ -Ta (substrate from St3) led to the formation of fcc tantalum. It is assumed that the formation of fcc tantalum crystals on a St3 substrate at  $T \ge 725^{\circ}$ C during CVD or as a result of annealing is associated with the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition in St3. The obtained coatings based on  $\alpha$ -Ta showed high corrosion properties.

**Keywords:** CVD, coatings, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, stacking faults, bet tantalum, fcc tantalum, hcp tantalum, activation energy, limiting stage.

83

УДК 539.17:535.44

# О СИЛЬНОМ УВЕЛИЧЕНИИ АМПЛИТУДЫ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ МАССИВНОЙ НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЙ ЧАСТИЦЫ, ПАДАЮЩЕЙ НА КРИСТАЛЛ (ОДНОМЕРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ)

© 2022 г. А. А. Крайский<sup>*a*</sup>, А. В. Крайский<sup>*b*, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия \*e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru Поступила в редакцию 18.02.2021 г. После доработки 04.06.2021 г. Принята к публикации 11.06.2021 г.

Исследовано увеличение амплитуды волновой функции массивной нерелятивистской частицы, падающей на одномерный кристалл. Аналогично случаю распространения света в одномерной периодической среде построена теория возмущений при малых отклонениях энергии падающей частицы от границы запрещенной зоны. Выведены формулы для волновой функции частицы в кристалле, коэффициентов отражения и пропускания. Детально проанализированы общие черты и различия между исходными уравнениями, полученными характеристиками для массивной частицы и свойствами светового поля. Обнаружено, что основные свойства волновой функции имеют те же особенности, что и свойства светового поля. Приведены численные оценки увеличения амплитуды волновой функции частицы внутри одномерной периодической среды с периодом, равным постоянной решетки палладия. Показано, что при уменьшении энергии падающей частицы значительно увеличивается амплитуда волновой функции, что коррелирует с наблюдаемым в экспериментах увеличением выхода реакций D–D для частиц с низкой энергией по сравнению со значениями, получаемыми экстраполяцией данных из области высоких энергий.

**Ключевые слова:** ядерные реакции, кристаллы, увеличение выхода, дейтроны, одномерный периодический потенциал, запрещенная зона, окна прозрачности.

DOI: 10.31857/S1028096022030128

## введение

Значительный интерес представляет измерение сечений реакций ядерного синтеза при низких энергиях – меньше 100 кэВ [1, 2], но их прямое измерение в таком диапазоне энергии затруднено. Поэтому эти сечения вычисляют с помощью экстраполяции измеренных на ускорителях сечений реакций в области высоких энергий. Однако при использовании в экспериментах на ускорителях твердотельных мишеней с имплантированным в них дейтерием, бомбардируемых ускоренными дейтронами с низкими энергиями (менее 100 кэВ), наблюдается значительное увеличение выхода D-D-реакции по сравнению со значениями. полученными экстраполяцией из области высоких энергий (далее будем называть этот эффект и его численную характеристику "увеличением выхода реакции", подразумевая, что это есть увеличение выхода по отношению к значению, полученному экстраполяцией). Этот эффект обнаружен в большинстве исследованных металлов (в [3, 4] исследовано свыше 70 элементов периодической системы). В [1, 2] энергия ионов составляла от 10 до 25 кэВ. При меньшей энергии ионов (0.8–2.5 кэВ) наблюдается еще большее увеличение выхода этой реакции [5, 6]. Различные аспекты D–D-реакций в кристаллических структурах при воздействии ускоренных частиц, включая ионы и электроны, продолжают привлекать внимание исследователей [7–12].

В [13, 14] предположили, что возможной причиной такого увеличения выхода ядерных D–Dреакций в кристаллах может быть увеличение амплитуды волновой функции налетающих частиц внутри кристалла по сравнению с амплитудой в отсутствие кристалла. Это предположение основывалось на аналогии уравнения Шредингера движения частицы в периодическом одномерном потенциале и уравнения распространения светового поля в периодической слоистой структуре. Как и в случае света, это происходит на отдельных участках энергетического спектра падающих частиц – в так называемых окнах прозрачности. Целью настоящей работы было исследовать увеличение в окне прозрачности амплитуды волновой функции, падающей на кристалл нерелятивистской частицы с энергией, близкой к краю запрещенной зоны, а также получить аналитические формулы, выражающие эту функцию, положение и ширину окна прозрачности через решения уравнения Шредингера на краю запрещенной зоны и параметры кристалла, и оценить увеличение выхода реакции. Вопросы ядерных реакций в работе не затронуты.

## ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ МАССИВНОЙ ЧАСТИЦЫ ВБЛИЗИ КРАЯ Запрещенной зоны

Для решения поставленной задачи будем следовать методу, разработанному в [15] для световой волны. При нормальном падении частицы с энергией Е на одномерный кристалл толщиной Н волновая функция в нем будет описываться суммой двух волн Блоха (не будем учитывать спиновые взаимодействия) с квазиимпульсами  $q_1^{(in)}$  и  $q_2^{(in)}$  ( $E(q_1^{(in)}) = E(q_2^{(in)}) = E$ ). В случае достаточно толстого кристалла окна прозрачности будут лежать близко к краю разрешенной зоны ( $E_0, q_0$ ) – волновой вектор  $q_0$  соответствует границе разрешенной зоны, так что отклонение  $\Delta q$  волновых векторов  $q_1^{(in)}$  и  $q_2^{(in)}$  от границы зоны будет мало (~1/*H*). Гамильтониан частицы разделится на невозмущенный гамильтониан  $H_0$ , не зависящий от  $\Delta q$  (формулы (6)–(8)), и член, пропорциональный  $\Delta q$ , который обозначим V(x). Из-за того, что величина  $\Delta q$  будет порядка 1/H, V(x) можно считать малой поправкой. Построим теорию возмущений, рассматривая V(x) как возмущение и следуя [16]. В результате получим выражение для волновой функции  $\Psi_{j,q}(x)$  (*j* – номер разрешенной зоны для частицы, отсчет снизу) в окрестности края разрешенной зоны через функции  $\Psi_{i,q_0}(x)$ , являющиеся решениями в точке  $q_0$  задачи на собственные значения с гамильтонианом  $H_0$ . Так будет получено решение поставленной задачи через неизвестный (при необходимости можно найти в каждом конкретном случае) набор собственных функций  $\Psi_{j,q_0}(x)$ , соответствующий границе зоны. Заметим, что, конечно, значения  $E_0$  и  $q_0$  и соответствующий им один набор собственных функций волн Блоха  $\Psi_{i,q_0}(x)$  зависят от параметров структуры: периода, толщины слоя и конкретного вида потенциала U(x), в котором движется частица в кристалле.

У представленного метода есть несколько плюсов: во-первых, не надо искать решение при каждом значении энергии падающей частицы, а только на краю разрешенной зоны; во-вторых, можно проанализировать зависимости увеличения амплитуды волновой функции и параметров окон прозрачности от толщины кристалла и номера окна, не конкретизируя вид потенциала, в котором движется частица. Также плюсом является то, что ошибка метода становится малой в случае достаточно толстого кристалла, в отличие от метода связанных волн. И метод, вероятно, можно перенести на случай двух- и трехмерного потенциала.

Движение частицы массой M в одномерном кристалле описывается уравнением Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$
(1)

 $(\hbar - постоянная Планка)$ . В случае периодического потенциала с периодом *а* волновая функция в неограниченном одномерном кристалле по теореме Блоха имеет вид:

$$\Psi_{i,q}(x) = \exp(iqx)\psi_{i,q}(x), \qquad (2)$$

где  $\psi_{j,q}(x+a) = \psi_{j,q}(x)$ . Подставляя (2) в (1), имеем:

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left[ q - i \frac{\partial}{\partial x} \right]^2 \Psi_{j,q}(x) + U(x) \Psi_{j,q}(x) = E \Psi_{j,q}(x).$$
(3)

Рассмотрим частицы, движущиеся с энергией E вблизи края разрешенной зоны ( $E_0, q_0$ ). Отклонение их волновых чисел от волнового числа, соответствующего решению на границе разрешенной зоны  $q_0$ , есть  $\Delta q$ . Тогда

$$\frac{\hbar^2}{2M} \left[ q_0 + \Delta q - i \frac{\partial}{\partial x} \right]^2 \psi_{j,q_0 + \Delta q} \left( x \right) + U\left( x \right) \psi_{j,q_0 + \Delta q} \left( x \right) = E \psi_{j,q_0 + \Delta q} \left( x \right).$$
(4)

Выделим члены с  $\Delta q$ :

$$\begin{cases} \frac{\hbar^{2}}{2M} \left[ q_{0} - i \frac{\partial}{\partial x} \right]^{2} + U(x) \end{cases} \Psi_{j,q_{0}+\Delta q} \left( x \right) + \\ + 2 \frac{\hbar^{2}}{2M} \Delta q \left[ q_{0} - i \frac{\partial}{\partial x} \right] \Psi_{j,q_{0}+\Delta q} \left( x \right) = \\ = \left[ E - \frac{\hbar^{2}}{2M} \Delta q^{2} \right] \Psi_{j,q_{0}+\Delta q} \left( x \right). \end{cases}$$
(5)

Разделив это уравнение на  $\hbar^2 q_0^2 / (2M)$ , получаем выражение в удобном виде:

$$\left\{ \left[ 1 - i \frac{\partial}{q_0 \partial x} \right]^2 + \frac{2M}{\hbar^2 q_0^2} U(x) \right\} \Psi_{j,q_0 + \Delta q}(x) + \\
+ 2 \frac{\Delta q}{q_0} \left[ 1 - i \frac{\partial}{q_0 \partial x} \right] \Psi_{j,q_0 + \Delta q}(x) = \\
= \left[ \frac{2M}{\hbar^2 q_0^2} E - \frac{\Delta q^2}{q_0^2} \right] \Psi_{j,q_0 + \Delta q}(x).$$
(6)

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2022

Будем рассматривать выражение в фигурных скобках уравнения (6):

$$H_0 = \left[1 - i\frac{\partial}{q_0\partial x}\right]^2 + \frac{2M}{\hbar^2 q_0^2}U(x), \tag{7}$$

как невозмущенный гамильтониан, а выражение

$$V(x) = 2\frac{\Delta q}{q_0} \left[ 1 - i\frac{\partial}{q_0\partial x} \right],\tag{8}$$

как возмущение. Выделив невозмущенную (не зависящую от  $\Delta q$ ) часть гамильтониана  $H_0$  и возмущение V(x), имеем:

$$H_{0}\psi_{j,q_{0}+\Delta q}\left(x\right)+V\left(x\right)\psi_{j,q_{0}+\Delta q}\left(x\right)=\tilde{E}\psi_{j,q_{0}+\Delta q}\left(x\right),$$
 (9)

где

$$\tilde{E} = \frac{2M}{\hbar^2 q_0^2} E - \frac{\Delta q^2}{q_0^2}.$$
 (10)

Сравним с распространением света [15]. В случае нормального падения плоской монохроматической световой волны на плоский одномерный фотонный кристалл с границами, перпендикулярными оси x, вдоль которой распространяется свет, а диэлектрическая проницаемость зависит только от координаты x, поле u(x) в каждой из двух мод, различающихся поляризацией, будет описываться уравнением:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}u(x) = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(x)u(x),$$

где  $\omega$  — частота,  $\varepsilon(x)$  — диэлектрическая проницаемость, *с* — скорость света. Поле в периодической среде по теореме Блоха:

$$u_{i,a}(x) = \exp(iqx)\psi_{i,a}(x),$$

где  $\psi_{j, q}(x + a) = \psi_{j, q}(x).$ 

Задача на собственные значения будет иметь вид:

$$H_{0}^{(l)} \Psi_{q_{0}+\Delta q}(x) + V^{(l)}(x) \Psi_{q_{0}+\Delta q}(x) = \\ = \tilde{E}^{(l)} \frac{\varepsilon(x)}{\varepsilon_{0}} \Psi_{q_{0}+\Delta q}(x),$$
(11)

$$H_0^{(l)} = \left[1 - i\frac{\partial}{q_0\partial x}\right]^2, \quad \tilde{E}^{(l)} = \frac{\omega^2}{c^2 q_0^2}\varepsilon_0 - \left(\frac{\Delta q}{q_0}\right)^2, \quad (12)$$

 $\varepsilon(x)$  — диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  — ее среднее значение,  $\omega$  — частота излучения, *c* — скорость света. Она отличается от (9) отсутствием в  $H_0^{(l)}$  потенциальной энергии U(x), наличием в

правой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(x)$  и другим видом оператора возмущения  $V^{(l)}(x)$ :

$$V^{(l)}(x) = \frac{\Delta q}{q_0} V_1(x) + \left(\frac{\Delta q}{q_0}\right)^2 V_2(x),$$
  

$$V_1(x) = 2 \left[1 - i\frac{\partial}{q_0\partial x}\right],$$
  

$$V_2(x) = 1 - \frac{\varepsilon(x)}{\varepsilon_0},$$
  
(13)

а именно отсутствием в V(x) оператора  $V_2(x)$ , в то время как  $V_1(x)$  сохраняет свой вид при переходе от света к массивной частице ((8) и (13)). Сравнивая далее выражения для собственных значений (10) и (12), видим, что в отличие от случая распространения света, когда частота входит в квадрате в выражение (12) для собственного значения, энергия массивной частицы *E* входит в соответствующее выражение (10) для собственного значения линейно. Отметим, что в оба выражения входит член  $\Delta q^2/q_0^2$ .

Построим, следуя [16], теорию возмущений по V(x) задачи (9). Нулевое приближение (невозмущенное решение):

$$\Psi_{i,q_0\pm\Delta q}^{(0)}(x)=\Psi_{i,q_0}(x).$$

Первая поправка будет:

$$\begin{split} \Psi_{i,q_0\pm\Delta q}^{(1)}\left(x\right) &= \sum_{j\neq i} \frac{\left\langle \Psi_{j,q_0} \middle| V\left(x\right) \middle| \Psi_{i,q_0} \right\rangle}{\left[\tilde{E}_i\left(q_0\right) - \tilde{E}_j\left(q_0\right)\right]} \Psi_{j,q_0} = \\ &= \pm \frac{\Delta q}{q_0} \sum_{j\neq i} \frac{\left\langle \Psi_{j,q_0} \middle| 2 \left[1 - i \frac{\partial}{q_0 \partial x}\right] \middle| \Psi_{i,q_0} \right\rangle}{\left[\tilde{E}_i\left(q_0\right) - \tilde{E}_j\left(q_0\right)\right]} \Psi_{j,q_0}. \end{split}$$

Таким образом, с точностью до членов первого порядка малости по  $\Delta q/q_0$  для периодических функций  $\psi$  в блоховских волнах (2) имеем:

$$\begin{aligned} & \psi_{i,q_0 \pm \Delta q} \left( x \right) = \\ &= \psi_{i,q_0} \pm \frac{\Delta q}{q_0} \sum_{j \neq i} \frac{\left\langle \psi_{j,q_0} \left| 2 \left[ 1 - i \frac{\partial}{q_0 \partial x} \right] \psi_{i,q_0} \right\rangle}{\left[ \tilde{E}_i \left( q_0 \right) - \tilde{E}_j \left( q_0 \right) \right]} \psi_{j,q_0} + (14) \\ &+ O\left( \left( \Delta q \right)^2 \right), \end{aligned}$$

где *i*, *j* – номера разрешенных зон кристалла. Поскольку в [15] рассматривали поле до первого порядка малости по  $\Delta q$ , а отличие оператора возмущения для массивной частицы начинается со второго порядка по  $\Delta q$ , выражение (14) в первом порядке малости не будет отличаться от соответствующего выражения для света. Однако заметим, что невозмущенный гамильтониан, а, соответственно, и невозмущенные собственные функции, а также и выражения для невозмущенных собственных значений в случае массивных частиц будут коренным образом отличаться от случая распространения света из-за кардинально другой формулировки невозмущенной задачи (9), в которой положено V = 0 по сравнению со случаем распространения света (11) с V = 0. Для массивной частицы в кристалле блоховские волны состояний с отклонением  $\Delta q$  от границы зоны  $q_0$  будут иметь вид:

$$\Psi_{i,q_0\pm\Delta q}(x) = \exp[i(q_0\pm\Delta q)x]\Psi_{i,q_0\pm\Delta q}(x) =$$
  
=  $\exp[\pm i\Delta qx] \times$  (15)  
 $\times \left[\Psi_{i,q_0}(x)\pm i\frac{\Delta q}{q_0}M_i(x) + O((\Delta q)^2)\right],$ 

где  $\Psi_{iq_0}(x)$  – решение на краю зоны,

$$M_{i}(x) = -2\sum_{j \neq i} \frac{\left\langle \Psi_{j,q_{0}} \middle| \frac{\partial}{q_{0}\partial x} \middle| \Psi_{i,q_{0}} \right\rangle}{\left[ E_{i}(q_{0}) - E_{j}(q_{0}) \right] \frac{2M}{(\hbar^{2}q_{0}^{2})}} \Psi_{j,q_{0}}(x) =$$
(16)
$$= -\frac{2}{E_{\text{gap},i}} \sum_{j \neq i} m_{ji} E_{ij} \Psi_{j,q_{0}}(x),$$
$$m_{ji} = \left\langle \Psi_{j,q_{0}} \middle| \frac{\partial}{q_{0}\partial x} \middle| \Psi_{i,q_{0}} \right\rangle.$$
(17)

Для удобства анализа в (16) введены безразмерные величины: ширина запрещенной зоны нормирована на энергию свободной частицы с импульсом, соответствующим краю запрещенной зоны:

$$E_{\text{gap},i} = \frac{E_i(q_0) - E_{i-g}(q_0)}{\frac{\hbar^2 q_0^2}{2M}}$$
(18)

И

$$E_{ij} = \frac{E_i(q_0) - E_{i-g}(q_0)}{E_i(q_0) - E_i(q_0)},$$
(19)

где i - g — номер разрешенной зоны, лежащей с другой стороны запрещенной зоны, вблизи края которой в *i*-й зоне происходит рассмотрение (g принимает значения +1, если уровень ниже рассматриваемой зоны, и -1, если выше).

Оценим, что означает условие применимости теории возмущений

$$|V_{mn}| \ll \left| \tilde{E}_n^{(0)}(q_0) - \tilde{E}_m^{(0)}(q_0) \right|,$$
 (20)

 $V_{mn}$  — матричный элемент оператора V. Для состояний, соответствующих противоположным краям запрещенной зоны,  $m_{ji}$  будет порядка единицы, в остальных случаях эта величина также не превосходит единицу. Из этого следует, что условие (20) приводит к условию

$$2\frac{\left|\Delta q\right|}{q_0} \ll \left|E_{\text{gap},i}\right| = \frac{\left|\Delta E_{fz}\right|}{\frac{\hbar^2 q_0^2}{2M}}.$$
(21)

То есть условием применимости предложенного метода является малость отношения отклонения волнового числа частицы от границы разрешенной зоны к ее волновому числу по сравнению с отношением ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_{fz}$ ) к энергии частицы на краю зоны.

Волновая функция падающей слева на кристалл частицы имеет вид:  $\Psi_0 = \Psi \exp(-iE_1t/\hbar + iq_1x)$ . Энергия частицы  $E_1$  близка к границе *i*-й разрешенной зоны ( $E_0$ ,  $q_0$ ). Поле в кристалле  $\Psi_{E_1}(x)$  будет складываться из двух волн Блоха с квазиимпульсами  $q_1^{(in)} = q_0 - \Delta q$  и  $q_2^{(in)} = -q_0 + \Delta q$ , соответствующих энергии  $E_1$ ,  $\Psi_{q_0-\Delta q}$  и  $\Psi_{-q_0+\Delta q}$  ( $E(q_0 - \Delta q) = E(-q_0 + \Delta q) = E_1$ ), описанных в (2):

$$\Psi_{E_1}(x) = C_1 \Psi_{q_0 - \Delta q}(x) + C_2 \Psi_{-q_0 + \Delta q}(x).$$
(22)

Из слоя выходят отраженная частица с волновой функцией  $\Psi_{\rm ref} = \Psi_1 \exp(-iE_1t/\hbar - iq_1x)$  и прошедшая частица с волновой функцией  $\Psi_{
m tr}$  =  $= \Psi_2 \exp(-iE_1t/\hbar + iq_1x)$ . Условия сшивки на границах ( $x = x_0, x = x_0 + H$ ) имеют тот же вид, что и в случае распространения света – непрерывность волновой функции и ее производной на границах кристалла. В результате сшивки получается система четырех уравнений с четырьмя неизвестными — коэффициентами  $C_1, C_2, c$  которыми волны Блоха входят в линейную комбинацию (22), и амплитудами волновых функций прошедшей ( $\Psi_2$ ) и отраженной ( $\Psi_1$ ) частиц – имеет тот же вид, что и в случае распространения света [15]. Однако отличия будут заключаться в других собственных функциях  $\Psi_{j,q_0}(x)$  – из-за иной формулировки задачи на собственные значения в случае массивной частицы (9). Решение ее аналогично решению в случае распространения света [15]. Отметим, что границы кристалла считаются резкими. Амплитуда волновой функции отраженной частицы:

$$\Psi_{1} = (1/Z)i\sin(\Delta q H) \times \\ \times \left[ \left( \Psi_{i,q_{0}}(x_{0}) + (i/q_{1})\Psi_{i,q_{0}}'(x_{0}) \right)^{2} + O\left( (\Delta q)^{2} \right) \right], \quad (23)$$

$$Z = i \sin \left(\Delta q H\right) \times$$

$$\times \left[ \Psi_{i,q_0}^2 \left( x_0 \right) + \left( \Psi_{i,q_0}' \left( x_0 \right) / q_1 \right)^2 + O\left( \left(\Delta q \right)^2 \right) \right] -$$

$$- 2 \left(\Delta q / q_1 \right) \cos \left(\Delta q H\right) \times \qquad (24)$$

$$\times \left[ \Psi_{i,q_0}^2 \left( x_0 \right) + \Psi_{i,q_0} \left( x_0 \right) \frac{\partial}{q_0 \partial x} M_i \left( x_0 \right) -$$

$$- M_i \left( x_0 \right) \frac{\partial}{q_0 \partial x} \Psi_{i,q_0} \left( x_0 \right) + O\left( \left(\Delta q \right)^2 \right) \right].$$

Амплитуда волновой функции прошедшей частицы  $\Psi_2$  имеет вид:

$$\Psi_{2} = -2(\Psi/Z) \exp(iq_{0}H)(\Delta q/q_{1}) \times \\ \times \left[\Psi_{i,q_{0}}^{2}(x_{0}) + \Psi_{i,q_{0}}(x_{0})\frac{\partial}{q_{0}\partial x}M_{i}(x_{0}) - (25)\right] - M_{i}(x_{0})\frac{\partial}{q_{0}\partial x}\Psi_{i,q_{0}}(x_{0}) + O((\Delta q)^{2})\right].$$

Пространственное распределение волновой функции  $\Psi_{F_{t}}(x)$  внутри кристалла:

$$\Psi_{E_{1}}(x) = \left(\frac{\Psi}{Z}\right) \left\{ 2i\sin\left(\Delta q \left(H - x\right)\right) \times \left[\left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right) + \left(\frac{i}{q_{1}}\right)\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\right) \times \left[\left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x\right) + O\left(\left(\Delta q\right)^{2}\right)\right] - 2\left(\frac{\Delta q}{q_{1}}\right)\cos\left(\Delta q \left(H - x\right)\right) \times \left[\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\Psi_{i,q_{0}}\left(x\right) + \left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\Psi_{i,q_{0}}\left(x\right) + \left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\frac{\partial}{q_{0}\partial x}M_{i}\left(x_{0}\right) - M_{i}\left(x\right)\frac{\partial}{q_{0}\partial x} \times \left[\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right) + i\frac{q_{1}}{q_{0}}\left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)M_{i}\left(x\right) - \left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)M_{i}\left(x\right)\right) - \left(\Psi_{i,q_{0}}\left(x\right)M_{i}\left(x_{0}\right)\right) + O\left(\left(\Delta q\right)^{2}\right)\right]\right\}.$$
(26)

Поскольку выражения для функций Блоха (15) и условия сшивки совпадают с соответствующими уравнениями для поля в случае распространения света, выражения для волновой функции через волновую функцию на границе зоны такие же. Однако надо помнить, что различия случаев массивной частицы и света в выражениях (23)–(26) скрыты в решениях  $\Psi_{i,q_0}$  соответствующего невозмущенного уравнения (замечания после уравнения (14)). Таким образом, общая форма зависимостей (23)–(26) от функций  $\Psi_{i,q_0}$ , как и было предсказано в [14], оказалась той же, что и для света.

Так же, как и в случае распространения света, при  $\Delta q \approx \pi n/H$  (*n* – номер окна прозрачности)  $sin(\Delta q H) \approx 0$  и в (26) знаменатель Z (24) становится очень малой величиной — порядка  $\Delta q$ . Поэтому за счет первого слагаемого числителя в выражении (26) амплитуда волновой функции сильно возрастает внутри кристалла в точках  $x_{\text{max}} \approx (l + 1/2) H/n$ (l - целое число, меньше номера окна <math>n), т.е. действительно происходит значительное увеличение амплитуды волновой функции в толще кристалла, как было предсказано в [14]. Отражение ( $\Psi_1$ ) отсутствует, а пропускание ( $\Psi_2$ ) становится равным единице. Таким образом, как и в случае распространения света, формируются окна прозрачности вблизи края запрещенной зоны. При некоторой энергии амплитуда волновой функции внутри слоя достигает максимума:

$$\begin{aligned} |\Psi_{E_{1}}|_{\max} &= \\ &= \left(\frac{|\Psi|}{|Z|}\right) 2 \left|\Psi_{i,q_{0}}(x_{0}) + (i/q_{1}) \Psi_{i,q_{0}}'(x_{0})\right| \left|\Psi_{i,q_{0}}(x)\right|_{\max}. \end{aligned}$$
(27)

. .

Это выражение получено в результате отбрасывания в числителе (26) второго слагаемого вследствие малого члена с  $\Delta q$  и замены в первом слагаемом sin на единицу. При попадании энергии частицы в окно прозрачности поле в толще кристалла сильно возрастает — в максимуме окна с номером *n* максимальная амплитуда волновой функции описывается выражением:

$$\begin{aligned} \left|\Psi_{E_{i}}\right|_{\max} &\approx \left|\Psi\right| \frac{Hq_{i}}{\pi n} \frac{\left|\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right) + \left(i/q_{1}\right)\Psi_{i,q_{0}}'\left(x_{0}\right)\right| \left|\Psi_{0}\left(x\right)\right|_{\max}}{\left|\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right) + \Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\frac{\partial}{q_{0}\partial x}M_{i}\left(x_{0}\right) - M_{i}\left(x_{0}\right)\frac{\partial}{q_{0}\partial x}\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\right)\right|} = \\ &= \frac{Hq_{1}\left|E_{\text{gap},i}\right|}{2\pi n} \frac{\left|\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right) + \left(i/q_{1}\right)\Psi_{i,q_{0}}'\left(x_{0}\right)\right| \left|\Psi_{0}\left(x\right)\right|_{\max}}{\left|\sum_{j\neq i}m_{ji}E_{ij}\left[\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\frac{\partial}{q_{0}\partial x}\Psi_{j,q_{0}}\left(x_{0}\right) - \Psi_{j,q_{0}}\left(x_{0}\right)\frac{\partial}{q_{0}\partial x}\Psi_{i,q_{0}}\left(x_{0}\right)\right] - \frac{E_{\text{gap},i}\Psi_{i,q_{0}}^{2}\left(x_{0}\right)}{2}\right|. \end{aligned}$$
(28)

Таким образом, получено, что, как и в случае распространения света, волновая функция частицы, падающей на кристалл, возрастает в окне прозрачности, причем максимальная амплитуда волновой функции, как и поля в случае распространения света, пропорциональна толщине кристалла и обратно пропорциональна номеру окна. Заметим, что полученные пропорциональности не зависят от конкретного вида потенциала U(x)на периоде кристалла.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОКОН ПРОЗРАЧНОСТИ ВБЛИЗИ КРАЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Рассмотрим теперь некоторые свойства окон прозрачности. Вблизи края разрешенной зоны зависимость энергии от квазиимпульса частицы квадратична:

$$E(q) = E_0(q_0) + \frac{\hbar^2 q_0^2}{2M} a_i \left(\frac{\Delta q}{q_0}\right)^2 + o\left(\left(\frac{\Delta q}{q_0}\right)^2\right) \quad (29)$$

(линейный по  $\Delta q$  член на краю зоны обращается в ноль). Коэффициент  $a_i$  определим, находя поправки второго порядка для собственных значений  $\tilde{E}$  (10) задачи (9) (заметим, что поправка *n*-го порядка пропорциональна  $\Delta q/q_0$  в *n*-й степени в отличие от случая распространения света, когда оператор возмущения кроме линейного по  $\Delta q/q_0$ члена содержит еще и квадратичный). Выражение для поправки второго порядка для задачи на собственные значения по теории возмущений (подробнее в [16]) имеет вид:

$$\tilde{E}_{i}^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\left| \left\langle \Psi_{j,q_{0}} | V(x) | \Psi_{i,q_{0}} \right\rangle \right|^{2}}{\left[ \tilde{E}_{i}(q_{0}) - E_{j}(q_{0}) \right]} = 4 \left( \frac{\Delta q}{q_{0}} \right)^{2} \sum_{j \neq i} \frac{\left| \left\langle \Psi_{j,q_{0}} \left| \frac{\partial}{q_{0} \partial x} \right| \Psi_{i,q_{0}} \right\rangle \right|^{2}}{\left[ \tilde{E}_{i}(q_{0}) - E_{j}(q_{0}) \right] \frac{2M}{(\hbar^{2}q_{0}^{2})}}.$$
(30)

Из (10) имеем:

$$E = \frac{\hbar^2 q_0^2}{2M} \left( \tilde{E} + \frac{\Delta q^2}{q_0^2} \right).$$
(31)

Из (29)-(31) с учетом (16)-(19) получаем, что

$$a_{i} = 4 \sum_{j \neq i} \frac{\left| \left\langle \Psi_{j,q_{0}} \middle| \frac{\partial}{q_{0}\partial x} \middle| \Psi_{i,q_{0}} \right\rangle \right|^{2}}{\left[ E_{i}(q_{0}) - E_{j}(q_{0}) \right] \frac{2M}{(\hbar^{2}q_{0}^{2})}} + 1 =$$

$$= \frac{4}{E_{\text{gap},i}} \sum_{j \neq i} \left| m_{ji} \right|^{2} E_{ij} + 1.$$
(32)

Подставив значения  $\Delta q$ , соответствующие максимумам окон прозрачности, в (29), получим для их энергии:

$$E_n = E_0 + \frac{\hbar^2}{2M} a_i \left(\frac{\pi n}{H}\right)^2 + o\left(\left(\frac{\pi n}{H}\right)^2\right). \tag{33}$$

Определим ширину окна прозрачности. Решение проведем так же, как делали в случае распространения света [15]. Амплитуда волновой функции прошедшей частицы имеет вид:

$$\Psi_2 = \Psi \frac{\exp[iq_0H]}{\cos(\Delta q(E)H) - iA\sin(\Delta q(E)H)},$$
 (34)

где

$$A = \frac{q_1}{2\Delta q(E)} \frac{\left[\Psi_{i,q_0}^2(x_0) + \left(\Psi_{i,q_0}'(x_0)/q_1\right)^2 + O\left((\Delta q)^2\right)\right]}{\left[\Psi_{i,q_0}^2(x_0) + \Psi_{i,q_0}(x_0)\frac{\partial}{q_0\partial x}M_i(x_0) - M_i(x_0)\frac{\partial}{q_0\partial x}\Psi_{i,q_0}(x_0) + O\left((\Delta q)^2\right)\right]}.$$
(35)

– большая величина. Соответственно, половина ширины области, соответствующей окну прозрачности, –  $dq_w$  – будет малой величиной. Следовательно, подставляя эту величину в (34), заменяя  $\cos(dq_wH/2)$  на единицу,  $\sin(dq_wH/2)$  на  $dq_wH/2$ , из условия  $|\Psi|^2 = |\Psi_{max}|^2/2$  имеем:

$$\frac{dq_w}{2} = \frac{1}{|A|H} \ll \Delta q_n = \frac{\pi n}{H}.$$
(36)

Отсюда ширина окна прозрачности (если взять дифференциалы от обеих частей уравнения (29)):

$$dE = \frac{\hbar^{2}}{M} |a_{i}| \Delta q dq_{w} = 32 \frac{\hbar^{2}}{M} \frac{\pi^{2} n^{2}}{q_{1} H^{3} E_{\text{gap},i}^{2}} \times \frac{\left| \sum_{j \neq i} |m_{ji}|^{2} E_{ij} + \frac{E_{\text{gap},i}}{4} \right|}{\left( \left( \Psi_{i,q_{0}} \left( x_{0} \right) \right)^{2} + \left( \frac{1}{q_{1}} \frac{\partial \Psi_{i,q_{0}} \left( x_{0} \right)}{\partial x} \right)^{2} \right]} \times \left| \sum_{j \neq i} m_{ji} E_{ij} \left( \frac{\partial \Psi_{i,q_{0}} \left( x_{0} \right)}{q_{0} \partial x} \Psi_{j,q_{0}} \left( x_{0} \right) - \frac{\partial \Psi_{j,q_{0}} \left( x_{0} \right)}{q_{0} \partial x} \Psi_{i,q_{0}} \left( x_{0} \right) \right) + 0.5 E_{\text{gap},i} \left( \Psi_{i,q_{0}} \left( x_{0} \right) \right)^{2} \right|.$$
(37)

Таким образом, ширина окна прозрачности пропорциональна квадрату номера окна  $(n^2)$  и обратно пропорциональна кубу толщины кристалла  $(H^3)$ , как и в случае распространения световой волны в фотонном кристалле конечного размера. Эта пропорциональность также не зависит от вида потенциала.

Напомним выражения для зависимости  $\omega(q)$  вблизи края зоны фотонного кристалла при прохождении света [15]:

$$\frac{\omega_i^2(q)}{c^2 q_0^2} \varepsilon_0 = \frac{\omega_i^2(q_0)}{c^2 q_0^2} \varepsilon_0 + a_i \left(\frac{\Delta q}{q_0}\right)^2 + o\left(\left(\frac{\Delta q}{q_0}\right)^2\right), \quad (38)$$

$$a_{i} = 4\sum_{j \neq i} \frac{\left| \left\langle u_{j,q_{0}} \middle| \frac{\partial}{\partial x} \middle| u_{i,q_{0}} \right\rangle \right|^{2}}{\left[ \omega_{i}^{2} \left( q_{0} \right) - \omega_{j}^{2} \left( q_{0} \right) \right] \frac{\varepsilon_{0}}{c^{2}}} + \left\langle u_{i,q_{0}} \middle| \middle| u_{i,q_{0}} \right\rangle =$$

$$= \frac{4}{\varepsilon_{\text{gap},i}} \sum_{j \neq i} \left| m_{ji} \right|^{2} \varepsilon_{ij} + \left\langle u_{i,q_{0}} \middle| \middle| u_{i,q_{0}} \right\rangle,$$
(39)

положений максимумов окон прозрачности:

$$\omega_n = \omega(q_0) + \frac{1}{2} \frac{c^2}{\omega(q_0)\varepsilon_0} a_i \left(\frac{\pi n}{H}\right)^2 + o\left(\left(\frac{\pi n}{H}\right)^2\right) \quad (40)$$

и их ширин [15]:

$$d\omega_{n} = 4c |a_{i}| \frac{\pi^{2} n^{2}}{k_{1}^{2} H^{3}} \left| \frac{u_{i,q_{0}}^{2}(x_{0}) + (i/k_{1}) \left(u_{i,q_{0}}^{'}(x_{0}) M_{i}^{(l)}(x_{0}) - u_{i,q_{0}}^{'}(x_{0}) M_{i}^{(l)'}(x_{0})\right)}{u_{i,q_{0}}^{2}(x_{0}) + \left(u_{i,q_{0}}^{'}(x_{0})/k_{1}\right)^{2}} \right| = \\ = 32 \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_{0}}} \frac{1}{\omega_{\sqrt{\varepsilon_{0}}}} \frac{\pi^{2} n^{2}}{k_{1} H^{3} \varepsilon_{\text{gap},i}^{2}} \left| \frac{\sum_{j \neq i} |m_{ji}|^{2} \varepsilon_{ij} + 0.25 \varepsilon_{\text{gap},i} \langle u_{i,q_{0}} ||u_{i,q_{0}} \rangle}{\left[ (u_{i,q_{0}}(x_{0}))^{2} + \left(\frac{q_{0}}{q_{0}} \frac{\partial u_{i,q_{0}}(x_{0})}{q_{0} \partial x}\right)^{2} \right]} \right| \times \\ \times \left| \sum_{j \neq i} m_{ji} \varepsilon_{ij} \left( \frac{\partial u_{i,q_{0}}(x_{0})}{q_{0} \partial x} u_{j,q_{0}}(x_{0}) - \frac{\partial u_{j,q_{0}}(x_{0})}{q_{0} \partial x} u_{i,q_{0}}(x_{0}) \right) + 0.5 \varepsilon_{\text{gap},i} \left( u_{i,q_{0}}(x_{0}) \right)^{2} \right|.$$

$$M_{i}^{(l)}(x) =$$

$$= -\sum_{j \neq i} \frac{2 \left\langle u_{j,q_{0}} \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| u_{i,q_{0}} \right\rangle}{\left\langle u_{j,q_{0}} \left| \frac{\varepsilon(x)}{\varepsilon_{0}} \right| u_{j,q_{0}} \right\rangle \left[ \left( \omega_{i}^{2}(q_{0}) - \omega_{j}^{2}(q_{0}) \right) \right] \frac{\varepsilon_{0}}{c^{2}}} u_{j,q_{0}}(x),$$

$$\varepsilon_{\text{gap},i} = \frac{\omega_{i}^{2}(q_{0}) - \omega_{i-g}^{2}(q_{0})}{c^{2}q_{0}^{2}} \varepsilon_{0},$$

$$\omega_{i}^{2}(q_{0}) - \omega_{i-g}^{2}(q_{0})$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\omega_i^2(q_0) - \omega_{i-g}(q_0)}{\omega_i^2(q_0) - \omega_j^2(q_0)},$$
(43)

где  $k_1$  — волновое число света вне фотонного кристалла,  $u_{j,q_0} = \exp[iq_0x]\psi_{j,q_0}$ ,  $\psi_{j,q_0}$  — решения невозмущенной задачи на собственные значения ((11) с V = 0)). Сопоставление этого комплекта выражений с выражениями для массивной частицы (32),

(33), (37), (18), (19) показывает, что с формальной точки зрения они в значительной степени похожи. Основное отличие случая массивной частицы, рассматриваемого в настоящей работе, от случая распространения света в конечном фотонном кристалле заключается в других собственных функциях  $\Psi_{j,q_0}$ , получаемых при кардинально другой формулировке задачи на собственные значения (сравним (9) для массивных частиц и (11) для света). Также энергия частицы входит в (18), (19) в первой степени, тогда как частота света стоит в (42), (43) в квадрате. Несколько другой вид приобретает коэффициент *a<sub>i</sub>*, поскольку для частицы  $\langle u_{i,q_0} || u_{i,q_0} \rangle = 1$ , а для света собственные функции обобщенной задачи на собственные значения (11) нормированы условиями  $\langle \psi_{i,q_0} | \varepsilon(x) / \varepsilon_0 | \psi_{i,q_0} \rangle = 1$  и  $\langle u_{i,q_0} | \varepsilon(x) / \varepsilon_0 | u_{i,q_0} \rangle = 1$ . И, конечно, будет другой коэффициент перед

90

всеми выражениями в формулах (29), (33), (37) из-за другой связи E и  $\Delta q$ , нежели связи  $\omega$  с  $\Delta q$  в случае распространения света.

Оценим увеличение амплитуды волновой функции частицы в кристалле при попадании энергии частицы в центр окна прозрачности. Для достаточно точной численной оценки эффекта необходимо рассматривать трехмерную задачу. Однако для первой грубой оценки можно поступить следующим способом. Пренебрежем зависимостью потенциала U(r), в котором движется частица в кристалле, от поперечных компонент (у, z) и рассмотрим для нахождения волновой функции частицы на границе запрещенной зоны Ψ<sub>*i*,*q*<sub>0</sub></sub> двухволновое приближение, т.е. будем считать, что распространяются только две связанные гармонические волны – прямая и отраженная (обратная). Тогда для амплитуд этих волн  $A_{a_0}$  и *А*<sub>-*q*<sub>0</sub></sub> имеем систему уравнений:

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 q_0^2}{2M} - E \end{bmatrix} A_{q_0} + u(-2q_0) A_{-q_0} = 0,$$
  
$$u(2q_0) A_{q_0} + \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 (-q_0)^2}{2M} - E \end{bmatrix} A_{-q_0} = 0.$$

Отсюда получаем ширину запрещенной зоны:

$$E_{\rm gap} = 2|u(2q_0)|. \tag{44}$$

Проведем оценку для частицы с энергией  $E_1 = 10 \text{ кэВ}$ , распространяющейся в кристалле с параметрами, близкими к кристаллу палладия толщиной 1000 мкм (у палладия кубическая решетка с постоянной a = 0.389 нм). Такая энергия соответствует запрещенной зоне с номером *m* (в одномерном случае):

$$m = \frac{\sqrt{2E_1M}}{\hbar} \frac{1}{\frac{G_0}{2}} \approx 3843,$$

где  $G_0 = 2\pi/a$  — вектор обратной решетки. Как видно, интерес представляют большие значения  $q_0$ . Характерный размер изменения волновых функций электронов будет много больше  $2\pi/q_0$  следовательно, вклад электронов в  $u(2q_0)$  будет мал. Таким образом, пренебрежем электронами при нахождении  $u(2q_0)$ . Для простоты будем считать, что в одной ячейке находится одно ядро, и, соответственно, потенциал, в котором движется дейтрон, в случае одной ячейки будет:

$$U_{\rm nuc}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}|}.\tag{45}$$

Его фурье-образ:

$$u_{\text{nuc}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int U_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) \exp\left[-i\mathbf{k}\mathbf{r}\right] dr^3 =$$
$$= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{Ze^2}{k^2}.$$
(46)

Фурье-преобразование определено так, что

$$U(\mathbf{r}) = \int u(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] dk^3.$$

Переходя от одной ячейки к решетке и считая, что ядра экранированы в пределах одной ячейки, для векторов обратной решетки **G** можем записать:

$$(2\pi)^{3} u_{\text{cell}}(\mathbf{G}) =$$

$$= \int U_{\text{cell}}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G}\mathbf{r}] dr^{3} = V_{\text{cell}} u_{\text{lat}}(\mathbf{G}),$$
(47)

где  $V_{\text{cell}}$  – объем ячейки,  $u_{\text{cell}}(\mathbf{G})$  и  $U_{\text{cell}}(\mathbf{r})$  – потенциал, создаваемый зарядами одной ячейки, а  $u_{\text{lat}}(\mathbf{G})$  – потенциал всей решетки. Приравнивание (47) возможно, поскольку ядра экранированы в пределах одной ячейки и интеграл в (47) можно рассматривать как интеграл только по ячейке (для правого равенства), так и по пространству (для левого равенства). При учете этого оба равенства (47) следуют из определения фурьепреобразования. Переход от трехмерного равенства (47) к одномерному (44) осуществим, положив в (47)  $k_y = k_z = 0$  (т.е. остальными компонентами пренебрежем). Таким образом, имеем для (44):

$$E_{\rm gap} = 2 \frac{(2\pi)^3}{V_{\rm cell}} |u_{\rm cell}(2q_0)|.$$
(48)

Как уже говорилось, при больших  $q_0$  можно заменить  $u_{cell}(q_0)$  на  $u_{nuc}(q_0)$ , и, соответственно:

$$E_{\text{gap}} = 2 \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} |u_{\text{cell}}(2q_0)| =$$
  
=  $2 \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{cell}}} |u_{\text{nuc}}(2q_0, q_y = q_z = 0)| =$  (49)  
=  $\frac{8\pi}{V_{\text{cell}}} \frac{Ze^2}{4q_0^2} = \frac{2\pi Ze^2}{V_{\text{cell}}q_0^2},$ 

с учетом (18)

$$\left| E_{\text{gap},i} \right| = \frac{E_{\text{gap}}}{\frac{\hbar^2 q_0^2}{(2M)}} = \frac{4\pi Z e^2 M}{V_{\text{cell}} \hbar^2 q_0^4}.$$
 (50)

В рассматриваемом двухволновом приближении  $\Psi_{i,q_0}$  будет равно  $A\cos(q_0x)$  или  $A\sin(q_0x)$ . Учитывая, что  $q_1$  близко к  $q_0$ , из (28) получаем ( $V_{cell} = a^3$ ):

$$\frac{\Psi_{E_{l}}|_{\max}}{|\Psi|} \approx \frac{Hq_{1}}{2\pi n} \frac{4\pi Z e^{2} M}{a^{3} \hbar^{2} q_{0}^{4}} \approx 2 \frac{Z e^{2} M}{\hbar^{2} a^{3} q_{1}^{3}} \frac{H}{n}.$$
 (51)

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2022

Для энергии  $E_1 = 10$  кэВ эта величина будет приближенно равна 36.4(H/n) (H выражена в сантиметрах, n – номер окна прозрачности).

Увеличение выхода реакции, как говорилось в [14], определяется левой частью выражения

$$\frac{|\Psi_{E_1}|_{\max}^2}{|\Psi|^2} \approx 4 \frac{Z^2 e^4 M^4}{\hbar^4 a^6 q_1^6} \frac{H^2}{n^2},$$
(52)

что в случае попадания энергии частицы в первое окно прозрачности при толщине кристалла 1000 мкм составляет около 13 раз. При уменьшении энергии увеличение реакции выхода растет как  $E^{-3}(q_0^{-6})$  и для  $E_1 = 1$  кэВ составляет примерно 13000 раз (номер зоны 1215). Для  $E_1 = 0.5$  кэВ возрастает еще в восемь раз и составляет около 10<sup>5</sup> (номер зоны 859). Для более тонкого кристалла (100 мкм) увеличение выхода реакции будет в 100 раз меньше: 130 раз для энергии падающей частицы 1 кэВ (также 1215 зона) и для энергии 0.5 кэВ увеличение выхода составит около 1000 раз. Отношение относительного отклонения волнового числа частицы от границы разрешенной зоны к ее волновому числу по сравнению с отношением ширины запрещенной зоны к энергии частицы на краю зоны, которая характеризует условие применимости теории возмущений (21), составляло менее 0.14 для энергии 10 кэВ и кристалла толщиной 1000 мкм. Для частиц с более низкой энергией оно было менее 0.05 в случае тонкого кристалла (100 мкм) и менее 0.005 в случае толстого кристалла (1000 мкм). Таким образом, отмеченный в литературе рост увеличения выхода реакции при уменьшении энергии падающей частицы в приведенных расчетах действительно коррелирует с увеличением амплитуды волновой функции частицы.

Вышеприведенное рассмотрение справедливо для достаточно толстых кристаллов, толщина которых *Н* должна удовлетворять критерию:

$$H \ge 2a \frac{n}{m} \frac{\frac{\hbar^2 q_0^2}{2M}}{|\Delta E_{fz}|},$$
(53)

где a — период, среды, n — номер окна прозрачности, m — номер зоны, соответствующей энергии частицы,  $\Delta E_{fz}$  — ширина запрещенной зоны, в числителе последнего сомножителя — энергия рассматриваемого края зоны. Это выражение удобно преобразовать к критерию, накладывающему условия на число периодов кристалла N:

$$N = \frac{H}{a} \gg 2 \frac{n}{m} \frac{\frac{\hbar^2 q_0^2}{2M}}{|\Delta E_{fz}|}.$$
 (54)

В рассмотренных выше примерах получаются следующие значения в правых частях неравенств (53) и (54): для энергии частицы 10 кэВ – 275 мкм

(706000 периодов), 1 кэВ – 8.68 мкм (22300 периодов), 0.5 кэВ – 3 мкм (7886 периодов).

Таким образом, особенности движения массивной частицы с энергией, близкой к запрешенной зоне, очень похожи на особенности распространения света через фотонный кристалл конечной толщины с частотами вблизи края запрешенной зоны. Также формируются окна прозрачности, при движении в которых амплитуда волновой функции частицы резко возрастает. наблюдаются такие же зависимости положения окон прозрачности и их ширин от номера окна и толшины слоя среды. Однако есть и ряд особенностей. Первая – при анализе полученных формул необходимо учитывать кардинально другую формулировку залачи на собственные значения (9). вытекающей из уравнения движения частицы, что приводит к другим функциям невозмущенного движения  $\Psi_{j,q_0}$ , которые входят во все формулы. Второе отличие – отсутствие в операторе возмущения члена — квадратичного по отклонению  $\Delta q/q_0$  от границы зоны q<sub>0</sub>, что приводит к другому виду поправок по параметру малости  $\Delta q/q_0$  во втором и высших порядках. И наконец, энергия частицы Е иначе входит в выражение собственного значения (10), чем  $\omega$  в случае распространения света (12). Полагаем, что подобный подход к расчету увеличения амплитуды волновой функции частицы в кристалле возможен с минимальными доработками и в двумерном, и в трехмерном случае.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в одномерном случае рассмотрено прохождение массивной нерелятивистской частицы через кристалл. Аналогично случаю распространения света в одномерной периодической среде построена теория возмущений при малых отклонениях энергии падающей частицы от границы запрещенной зоны. Детально проанализированы общие черты и различия краевых задач для волновой функции частиц, распространяюшихся в периодическом одномерном поле, и для светового поля, распространяющегося в одномерной периодической среде. Особенности движения массивной частицы с энергией. близкой к запрещенной зоне, очень похожи на особенности распространения света через фотонный кристалл конечной толщины с частотами вблизи края запрещенной зоны. Получены формулы для волновой функции частицы в кристалле, амплитулы отражения и пропускания. Как и в случае распространения света в одномерном фотонном кристалле, наблюдается сильное увеличение амплитуды волновой функции в отдельных областях энергетического спектра – окнах прозрачности. Частица с энергией, соответствующей максимуму окна прозрачности, проходит сквозь среду с вероятностью, равной единице, и для нее отсутствует отражение.

В случае массивной частицы, как и в случае света, увеличение амплитуды волновой функции в окне прозрачности пропорционально толщине кристалла и обратно пропорционально номеру окна, отсчитанному от запрещенной зоны, причем такая зависимость наблюдается при любой зависимости одномерного периодического потенциала от глубины. Отклонение энергии окон прозрачности от края запрещенной зоны пропорционально номеру окна в квадрате и обратно пропорционально толщине кристалла в квадрате. Ширина окна прозрачности пропорциональна номеру окна в квадрате и обратно пропорциональна толщине кристалла в кубе.

На основании приведенных в настоящей работе расчетов установлено, что отмеченный в литературе значительный рост увеличения выхода реакции при уменьшении энергии падающей частицы действительно коррелирует с увеличением амплитуды волновой функции.

Таким образом, увеличение амплитуды волновой функции частицы в кристалле в отдельных областях энергетического спектра может быть весьма значительным, что, как указано в [14], необходимо учитывать при рассмотрении ядерных реакций в кристаллах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. Т. 39. № 9. С. 3.
- Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А. и др. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2012. Т. 39. № 12. С. 3.
- Raiola F, Migliardi P., Gyurky G. et al. // Eur. Phys. J. A. 2002. V. 13. P. 377.

- Raiola F., Migliardi P., Gang L. et al. // Phys. Lett. B. 2002. V. 547. P. 193.
- 5. Липсон А.Г., Русецкий А.С., Карабут А.Б., Майли Дж. // ЖЭТФ. 2005. Т. 127. № 6. С. 1334.
- Bosch H.S., Halle G.M. // Nucl. Fusion. 1994. V. 32. P. 611.
- 7. Czerski K., Huke A., Biller A., Heide P., Hoeft M., Ruprecht G. // Europhys. Lett. 2001. V. 54. P. 449.
- Yuki H., Kasagi J., Lipson A.G., Ohtsuki T., Baba T., Noda T., Lyakhov B.F., Asami N. // JETP Lett. 1998. V. 68. P. 823.
- 9. Dalkarov O.D., Negodaev M.A., Rusetskii A.S., Tsechosh V.I., Lyakhov B.F., Saunin E.I., Bolotokov A.A., Kudryashov I A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. № 2. P. 272. https://doi.org/10.1134/S1027451019020241
- Steinetz B.M., Benyo T.L., Chait A. et al. // Phys. Rev. C. 2020. V. 101. P. 044610.
- Далькаров О.Д., Негодаев М.А., Русецкий А.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 9. https://doi.org/10.31857/S1028096020030073
- 12. Багуля А.В., Далькаров О.Д., Негодаев М.А.и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 1. С. 36. https://doi.org/10.7868/S020735281701005X
- 13. Крайский А.А., Крайский А.В. О возможном механизме повышения выхода низкоэнергетических ядерных реакций в кристаллических структурах // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сб. научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2017. С. 55.
- 14. *Крайский А.А., Крайский А.В. //* Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 2. С. 20. https://doi.org/10.31857/S1028096020020107
- 15. *Крайский А.А., Крайский А.В.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2018. № 2. С. 37.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.

# On a Strong Increase in the Amplitude of the Wave Function of a Massive Non-Relativistic Particle Falling on a Crystal (One-Dimensional Approximation)

A. A. Kraiski<sup>1</sup>, A. V. Kraiski<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, 119333 Russia <sup>2</sup>Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119333 Russia \*e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru

An increase in the amplitude of the wave function of a massive nonrelativistic particle incident on a one-dimensional crystal is investigated. Similarly to the case of light propagation in a one-dimensional periodic medium, a perturbation theory is constructed for small deviations of the energy of the incident particle from the boundary of the forbidden zone. Formulae are derived for the wave function of a particle in a crystal, reflection and transmission coefficients. The general similarities and differences between the initial equations, the obtained characteristics for a massive particle and the properties of the light field are analyzed in detail. The obtained characteristics for a massive particle and the properties of the light field are compared. It is found that the main properties of the wave function have the same features as the properties of the light field. Numerical estimates are given for the increase in the amplitude of the wave function of a particle inside a onedimensional periodic medium with a period equal to the lattice constant of palladium. It is shown that with a decrease in the energy of the incident particle, the amplitude of the wave function increases significantly, which correlates with the experimentally observed increase in the yield of D–D reactions for low-energy particles compared to the values obtained by extrapolating data from the high-energy region.

**Keywords:** nuclear reactions, crystals, increase yield, deuterons, one-dimensional periodic potential, band gap, transparency windows.

УДК 537.533.9

# ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ ОТРАЖЕНИЯ НА ВЫХОД ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

© 2022 г. А. В. Бердниченко<sup>*a*</sup>, И. Е. Внуков<sup>*a*</sup>, \*, Ю. А. Гопонов<sup>*a*</sup>, Р. А. Шатохин<sup>*a*</sup>, Ү. Такаbayashi<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ "БелГУ"),

Белгород, 308015 Россия <sup>b</sup>SAGA Light Source, Tosu, Saga, 841-0005 Japan \*e-mail: vnukov@bsu.edu.ru Поступила в редакцию 18.07.2021 г. После доработки 20.09.2021 г. Принята к публикации 25.09.2021 г.

С помощью рентгенографической пластины в качестве двумерного позиционно-чувствительного детектора измерены угловые распределения параметрического рентгеновского излучения электронов с энергией 255 МэВ в тонком кристалле кремния в асимметричной геометрии Лауэ для отражающих плоскостей (111) и ( $\overline{111}$ ). Соотношение измеренных интенсивностей излучения для этих плоскостей хорошо согласуется с расчетами в рамках кинематической теории параметрического рентгеновского излучения с учетом вклада дифракции фотонов, возбуждаемых за счет механизмов тормозного и переходного излучений, и влияния на этот процесс эффекта асимметрии отражения.

Ключевые слова: кристалл, параметрическое рентгеновское излучение, асимметрия отражения поля частицы, параметр асимметрии, рентгенографическая пластина.

DOI: 10.31857/S1028096022050053

## введение

Параметрическое рентгеновское излучение (ПРИ), генерируемое при прохождении быстрых заряженных частиц через кристаллы и обнаруженное более тридцати лет назад, до сих пор продолжает оставаться в фокусе внимания теоретиков и экспериментаторов. Оно монохроматическое и удобно в использовании, поскольку испускается под большим углом к направлению движения частиц, определяемым разворотом плоскости кристалла, на которой происходит процесс дифракции. Интерес к излучению этого типа связан в основном с поиском новых источников интенсивного рентгеновского излучения с перестраиваемой длиной волны, альтернативных накопителям, и с разработкой новых методов диагностики пучков линейных ускорителей электронов.

В первом приближении ПРИ можно рассматривать как когерентное рассеяние собственного электромагнитного поля частицы на электронных оболочках периодически расположенных атомов мишени [1, 2]. По аналогии с процессом дифракции рентгеновских лучей в кристаллах [3] существуют два подхода к описанию ПРИ. Кинематический подход предполагает, что многократное отражение фотонов ПРИ от плоскостей кристалла пренебрежимо мало, и его можно не учитывать [4, 5]. В динамической теории ПРИ, например [1, 2, 6–9], этот процесс учитывается явным образом и считается определяющим.

С позиций более общей теории поляризационного тормозного излучения быстрых заряженных частиц на атомах среды показано, что в случае совершенных кристаллов вклад динамических эффектов в ПРИ не превышает 10%, поэтому кинематического приближения должно быть вполне достаточно для описания результатов измерений [10]. К такому же выводу недавно пришли авторы работы [11], в которой показано, что различие результатов расчета при обоих подходах не превышает 6-7% и проявляется в уменьшении выхода излучения в расчетах с использованием динамической теории. Сопоставление результатов измерений с расчетами [12, 13] также показало, что кинематическая теория ПРИ описывает экспериментальные данные для совершенных кристаллов с погрешностью не хуже 10-15%.

Единственным наблюдаемым проявлением динамических эффектов в ПРИ является так называемое "ПРИ вперед" — излучение, вылетающее из кристалла в направлении движения первичной частицы [14], обнаруженное в кристаллах воль-

95

фрама и кремния в [15, 16] в области энергии фотонов  $\omega < \gamma \omega_p/2$ , где  $\gamma$  — фактор Лоренца частицы, а  $\omega$  и  $\omega_p$  — энергия излученного фотона и плазмона среды. Подчеркнем, что в случае ПРИ под большими углами к направлению движения частицы такого ограничения нет.

Из динамической теории дифракции рентгеновского излучения в совершенных кристаллах (например, [17]) известно, что в случае так называемой асимметричной дифракции, когда отражающая плоскость не перпендикулярна выходной поверхности в случае геометрии Лауэ (не параллельна ей в геометрии Брэгга), интенсивности дифрагированного излучения и излучения, вылетевшего из кристалла вдоль первоначального направления, различаются.

В [8, 9] и других работах этих авторов, посвященных теоретическому описанию ПРИ в рамках динамической теории, утверждается, что такое же различие должно наблюдаться и в случае ПРИ. Степень этого различия зависит от величины асимметрии отражения:

$$\varepsilon = \sin(\delta + \Theta_{\rm B}) / \sin(\delta - \Theta_{\rm B}).$$

Здесь  $\delta$  – угол между поверхностью мишени и отражающими плоскостями, а  $\Theta_{\rm B}$  – угол между направлением движения электрона и отражающей плоскостью. В тонком непоглощающем кристалле при наличии асимметрии отражения поля частицы отношение интенсивностей ПРИ, рассчитанных с использованием динамической и кинематической теорий, должно быть близко к величине  $\varepsilon$  [8, 18]. В случае измерений для двух идентичных отражающих плоскостей с асимметрией больше и меньше единицы отношение интенсивностей регистрируемого излучения в соответствии с динамической теорией должно быть близко к  $\varepsilon^2$  [8].

В одной из последних работ этой группы [18] интерпретированы результаты эксперимента [19], в котором проведены измерения ПРИ электронов с энергией 255 МэВ в кристалле алмаза для плоскостей (110) и (111). Кристалл в форме параллелепипеда был вырезан и установлен так, что поверхность, на которую падают электроны, совпадает с плоскостью (001). Плоскость (110) перпендикулярна поверхности мишени, т.е.  $\varepsilon = 1$ , а две плоскости {111} развернуты относительно нее на угол  $\pm 35.2644^{\circ}$ , что позволяет в одних и тех же экспериментальных условиях проводить измерения для є = 0.66 и 1.51. Эксперимент [19] выполнен для ориентации  $\varepsilon = 0.66$ , поэтому регистрируемый выход излучения должен быть в полтора раза меньше, чем результаты расчета с использованием кинематической теории ПРИ [18].

Не все согласны с утверждением об определяющей роли угла между направлением отражающей плоскости и поверхностью мишени в процессе генерации ПРИ. В частности, в работе [20],

дискутирующей с авторами [18], подчеркивается, что асимметрия отражения поля частицы может привести к изменению соотношения между потоками "ПРИ вперед" и брэгговского отражения (ПРИ под большими углами), однако полная интенсивность рожденного в кристалле излучения не должна зависеть от угла между отражающими плоскостями и поверхностью мишени.

Большинство исследований ПРИ релятивистских частицах в кристаллах (например, обзоры [21, 22]) выполнено для кристаллов с симметричной геометрией отражения. Кроме уже обсуждавшегося эксперимента [19] можно отметить только эксперимент [4], в котором проведены измерения выходов ПРИ в кристалле кремния с ориентацией (001), как и в эксперименте [19], для отражающих плоскостей (110), (111) и (112), но без конкретизации расположения плоскостей относительно поверхности кристалла. Известно, что в кристалле с такой ориентацией плоскости (111) и (112) направлены под углом к плоскости (001), совпадающей с поверхностью кристаллической мишени, поэтому в процессе этих измерений регистрировалось ПРИ в случае асимметричного рассеяния поля частицы.

Известно (например, [4, 23]), что в брэгговском направлении кроме ПРИ распространяются дифрагированное переходное излучение (ДПИ) и дифрагированное тормозное излучение (ДПИ), на выход которых может влиять асимметрия отражения. Величина вклада, обусловленного этими механизмами излучения, в полный выход интенсивности излучения зависит от условий измерений и достаточно подробно проанализирована в [23, 24].

Разногласия в описании ПРИ в кристаллах с асимметричной геометрией рассеяния поля частицы [18, 20] наряду с влиянием асимметрии отражения на выход дифрагированного рентгеновского излучения в совершенных кристаллах [17] позволяют считать важным и актуальным экспериментальную проверку влияния асимметрии отражения на выход ПРИ и сопоставление результатов измерений и расчетов, учитывающих вклад всех возможных механизмов излучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперимент выполнен на линейном ускорителе SAGA Light Source (SAGA-LS) (Япония) для энергии электронов 255 МэВ ( $\gamma \sim 500$ ). Частота следования импульсов составляла 1 Гц, средний ток пучка ~7 нА. Расходимость электронного пучка составляла  $\theta_x \sim 0.1$  мрад по горизонтали и  $\theta_y \sim$ ~ 0.1 мрад по вертикали. Горизонтальный и вертикальный размеры пучка электронов на мишени были измерены по методике [25] и составляли  $\sigma_x \approx 0.30(1)$  мм и  $\sigma_y \approx 1.30(2)$  мм соответственно. Предполагается, что угловое и пространственное распределения пучка описываются двумерными гауссовскими распределениями со стандартными отклонениями  $\theta_x$ ,  $\theta_y$ ,  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  соответственно.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Кристалл кремния толщиной 20 мкм был установлен на двухкоординатном гониометре в вакуумной камере так, чтобы плоскость (110), перпендикулярная поверхности кристалла, была направлена вертикально. Для регистрации ПРИ на плоскостях (111) и ( $\overline{111}$ ) кристалл разворачивали на углы –19.2° и 51.4° (рис. 16). За начало отсчета углов ориентации кристалла взято совпадение нормали к поверхности кристалла и направления электронного пучка. Генерируемое в кристалле излучение проходило через бериллиевую фольгу толщиной 250 мкм и регистрировалось двумерным позиционно-чувствительным (координатным) детектором, расположенным под углом 32.2°.

В качестве детектора была использована рентгенографическая пластина размерами 250 × 200 мм с толщиной рабочего слоя 112 мкм и химическим составом BaSrFBrI:Eu<sup>2+</sup> (тип IPU, Baker Hughes) [26]. Как показано в [27], такие пластины очень удобны для наблюдения угловых распределений ПРИ благодаря большой площади, высокому пространственному разрешению и линейной зависимости степени локальной ионизации вещества пластины от интенсивности регистрируемого излучения.

Позиционно-чувствительный детектор измеряет пространственное распределение точек попадания на него частиц или квантов. В случае источника излучения малых размеров или большого расстояния между детектором и источником, когда его размерами можно пренебречь, обычно говорят об угловом распределении излучения (например, [28]).

Поскольку размеры электронного пучка, как правило, значительно меньше расстояния между кристаллом и детектором, не будем делать различия между пространственным и угловым распределением, как для точечного, так и протяженного электронных пучков, а будем называть их угловым распределением излучения.

В процессе облучения пластины Eu<sup>2+</sup> ионизировался до Eu<sup>3+</sup>, а освободившиеся электроны были захвачены дефектами решетки [26, 29]. После экспонирования пластины на фотонном пучке скрытое рентгеновское изображение считывали в цифровом виде посредством процесса фотостимулированной люминесценции с использованием считывающего устройства CRxVision, Baker Hughes. Размер пятна лазерного пучка 35 × × 35 мкм. Для упрощения последующего описания будем называть участок пластины такого размера одним пикселем прибора.

Измерения проведены для двух расстояний между кристаллом и координатным детектором R = 0.5 и 1 м. Длина пути фотонов в вакууме со-



**Рис. 1.** Схема эксперимента (а) и ориентация кристалла для получения отражений от плоскостей (111) и ( $\overline{111}$ ) (б). РП – рентгенографическая пластина,  $\Theta_{\Pi}$  – угол наблюдения.

ставляла 0.33 м, а путь в воздухе 0.17 и 0.67 м. Для уменьшения фонового рентгеновского излучения рентгенографическая пластина была окружена свинцовой защитой. Предварительные результаты измерений вертикальных распределений для отражающих плоскостей (111) и (111) и расстояния 0.5 м без сопоставления с результатами расчетов приведены в [30].

Фоновые условия определяются режимом работы ускорителя и зависят от ориентации кристалла. Для определения двумерного углового распределения фона измерения проводили при изменении ориентации кристалла на  $\pm 3^{\circ}$ . В качестве фонового распределения брали полусумму распределений для этих углов ориентации кристалла.

На рис. 2 в качестве примера приведены горизонтальное и вертикальное распределения интенсивности, проходящие через центр двумерного распределения рефлекса ПРИ, измеренного с помощью рентгенографической пластины [30]. Распределения получены для отражающей плоскости  $(\overline{1}\overline{1}1)$  на участках 1 × 20 и 20 × 1 пикселей с шагом 1 пиксель. Измерения проведены при углах ориентации 48.4°, 51.4° и 54.4° и расстоянии между кристаллом и детектором 1 м. Из-за близости значений интенсивности фонового излучения для углов ориентации 48.4° и 54.4° использованное для последующей обработки экспериментальных данных усредненное распределение фонового излучения не приводится. Здесь и далее приведены значения усредненных значений выхода фотостимулированного излучения из облу-



**Рис. 2.** Измеренные горизонтальное (а) и вертикальное (б) распределения интенсивности излучения для отражающей плоскости ( $\overline{111}$ ) и углов ориентации кристалла: 48.4° (*I*); 51.4° (*2*); 54.4° (*3*).

ченной рентгенографической пластины на один пиксель детектора. Угол наблюдения определяли по формуле  $\theta = x/R$ , где x – расстояние от центра рефлекса, а R – расстояние между кристаллом и координатным детектором.

Из рисунка видно, что уровень фона меняется в зависимости от угла ориентации кристалла и горизонтальной координаты точки наблюдения, в частности, при приближении к ускорителю он возрастает. Интенсивность фона не превышает 20-25% от величины полезного эффекта, поэтому замена неизвестного распределения фона для угла ориентации 51.4° полусуммой распределений для разориентации на угол  $\pm 3^{\circ}$  достаточно корректна. Центры рефлексов ПРИ для углов ориентации кристалла 48.4° и 54.4° должны наблюдаться для углов вылета фотонов 38.2° и 26.2° соответственно. Поскольку в условиях эксперимента характерный угол вылета фотонов ПРИ  $\Theta_{\rm ph} \sim 0.3^{\circ}$ , вклад ПРИ отражающей плоскости (11) для этих углов ориентации кристалла в просматриваемую детектором угловую область вблизи угла наблюдения 32.2° пренебрежимо мал.

То же самое относится и к измерениям в случае отражающей плоскости (111), где различие между интенсивностями фонового излучения для углов ориентации  $-16.1^{\circ}$  и  $-21.1^{\circ}$  не превышало нескольких процентов. Плоскость (110) развернута на угол  $\pm 35.2644^{\circ}$  относительно отражающих плоскостей {111}, поэтому ПРИ, генерируемое при пересечении электронами этой плоскости, также не могло попасть на рентгенографическую пластину.

## МЕТОДИКА И ОСОБЕННОСТЬ РАСЧЕТОВ

Поскольку для выбранных ориентаций отражающих плоскостей в соответствии с предсказаниями теоретических работ, выполненных в рамках динамической теории ПРИ, должно наблюдаться большое отличие от результатов, полученных с использованием кинематической теории, для сопоставления с результатами измерений была выбрана кинематическая теория ПРИ как более простая и наглядная. Как показано в ряде работ, в том числе и теоретических (например, [11–13, 18]), кинематическая теория ПРИ описывает результаты измерений при отсутствии асимметрии отражения поля частицы с точностью не хуже 10–15%.

Хорошо известно [4, 13], что вместе с фотонами ПРИ практически в том же направлении распространяются дифрагированные фотоны переходного и тормозного излучений, что позволяет говорить о существовании таких механизмов излучения быстрых электронов в кристаллах, как ДПИ и ДТИ.

Известно, что асимметрия отражения существенно влияет на выход дифрагированного рентгеновского излучения [17]. Для учета влияния асимметрии на выход излучения, обусловленного описанными механизмами, можно воспользоваться методикой, предложенной в [31] и основанной на подходе Дарвина и Принса [3, 17] о многократных отражениях фотонов от плоскостей кристалла и подробно описанной в [32]. В работе показано, что отношение выходов фотонов, вылетевших в направлении брэгговского рассеяния и в первоначальном направлении, пропорционально отношению синусов углов их вылета относительно поверхности мишени, т.е. совпадает с асимметрией отражения. Необходимо подчеркнуть, что влияние асимметрии отражения на выход дифрагированного излучения проявляется вследствие процессов многократного рассеяния фотонов на плоскостях кристалла в случае, когда толщина кристалла больше нескольких длин первичной экстинкции.

В [33] показано, что конечность размера пучка электронов на мишени приводит к искажению регистрируемого углового распределения излучения, зависящего как от размера пучка, так и от расстояния между кристаллом и детектором. Поэтому с целью сопоставления результатов измерений и расчетов при проведении расчетов учитывали три механизма излучения, расстояние между кристаллом и детектором, поперечные размеры и расходимость электронного пучка. Методика расчета подробно описана в [32, 33].

На рис. 3 приведены результаты расчета горизонтальных угловых распределений фотонов отражения первого порядка с энергией  $\omega \sim 7.1$  кэВ для каждого из механизмов излучения и отражающих плоскостей (111) и  $(\overline{1}\,\overline{1}1)$ . Расстояние между кристаллом и детектором 0.5 м. Все остальные условия совпадают с описанными в предыдущем разделе. Поглощение излучения в воздухе не учитывается. Расчет выполнен с шагом 0.07 мм для пересечения центра двумерного углового распределения излучения, регистрируемого рентгенографической пластиной – прямоугольным детектором размером 0.035 × 0.7 мм, что соответствует участку пластины 1 × 20 пикселей (описание рис. 2). Получены распределения ПРИ, ДПИ и ДТИ и суммарной интенсивности излучения.

Из рисунка видно, что при выполнении условия  $\omega < \gamma \omega_n \approx 15.37$  кэВ для обеих ориентаций интенсивность ПРИ значительно выше интенсивности ДПИ, которое проявляется только вблизи центра рефлекса ПРИ, а его вклад сопоставим с выходом ПРИ в этой области углов наблюдения. Вклад ДТИ сосредоточен в той же области, что и ДПИ, но его интенсивность существенно ниже из-за эффекта подавления Тер-Микаэляна [34]. Другими словами, за большие отклонения точек попадания фотонов относительно центра рефлекса отвечает механизм ПРИ, а в центре распределения становятся существенными вклады дифракции фотонов переходного и тормозного излучений и влияния размеров пучка на кристалле. В [33] этот вопрос анализировали более подробно.

Отношение интенсивностей ПРИ для отражающих плоскостей ( $\overline{111}$ ) и (111) ~ 1.72 обусловлено различием длин путей электронов, которое равно  $\varepsilon = 1.51$ , и более слабым поглощением излучения в кристалле для отражающей плоскости ( $\overline{111}$ ) изза меньшего пути фотонов в нем ~1.14 (рис. 16).

ДПИ можно представить как отражение переходного излучения, возникающего при влете электронов в кристалл, от его плоскостей [35], поэтому отношение выходов ДПИ для отражающих плоскостей (11) и (111) обусловлено только асимметрией отражения и равно 1.51. При отсутствии влияния асимметрии, например, при генерации излучения на плоскостях {110}, перпендикулярных поверхности кристаллической мишени, интенсивность ДПИ для обеих отражающих плоскостей одинакова.



Рис. 3. Рассчитанные горизонтальные распределения выхода фотонов отражения первого порядка для отражающих плоскостей (111) (а) и (111) (б): *1* – ПРИ; *2* – ДПИ; *3* – ДТИ; *4* – суммарное распределение.

Выход дифрагированного тормозного излучения определяется асимметрией отражения и в то же время, как и интенсивность ПРИ, пропорционален длине пути частицы в кристалле, поэтому отношение выходов ДТИ для этих отражающих плоскостей пропорционально величине  $\varepsilon^2 \sim 2.31$ . Именно этим фактором объясняется большая интенсивность ДТИ для отражающей плоскости ( $\overline{11}$ ) по сравнению с плоскостью (111) (сравним зависимости *3* на рис. 3а, 3б с учетом различия в масштабах по оси *y*).

Вклады ДПИ и ДТИ в полную интенсивность излучения сравнительно малы, поэтому отношение полных выходов излучения близко к отношению выходов ПРИ. Методика [33] учета размеров пучка на кристалле использует моделирование точки попадания фотонов в детектор методом Монте-Карло, поэтому приведены приближенные значения отношения выходов излучения.

Выход фотонов в случае отражений более высоких порядков 333 и 444 с более узким угловым распределением и энергией фотонов  $\omega \sim 21.3$  и 28.4 кэВ более чем на порядок ниже, чем в случае отражения 111. С учетом уменьшения эффективности регистрации рентгенографической пластины при увеличении энергии фотонов их вклад в суммарную интенсивность регистрируемого излучения не превышает 5% [32]. Именно этот факт позволил авторам [18] проводить сопоставление и говорить о хорошем согласии измеренных в [19] распределений излучения электронов в кристалле алмаза с расчетными угловыми распределениями фотонов для отражения первого порядка.

Рентгенографическая пластина регистрирует энергию, переданную вторичными электронами, созданных фотонами, в каждой ее точке [27, 29, 33], т.е. измеряемое ею угловое распределение обусловлено вкладом всех возможных в эксперименте порядков отражения и механизмов излучения. Интенсивность излучения в случае отражений 555, 777 и так далее существенно ниже, чем в случае трех первых разрешенных порядков отражения, поэтому для сопоставления с результатами измерений расчеты угловых распределений выхода излучения были проведены для трех механизмов и порядков отражения.

Итоговое расчетное пространственное распределение энергии, переданной фотонами вторичным электронам (что пропорционально зависимости показаний прибора от координаты относительно центра рефлекса), было получено суммированием распределений для всех анализируемых порядков отражения с учетом зависимости эффективности прибора и средней энергии, переданной вторичным электронам в точке попадания фотонов, от их энергии. Методика определения зависимости эффективности и средней энергии, оставленной фотонами в веществе детектора, от их энергии практически совпадает с методикой, описанной в [32, 36]. В процессе моделирования использовали концентрации веществ, входящих в состав рентгенографической пластины, приведенные в [26] с погрешностью ~5-7%.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ И РАСЧЕТОВ. ВЫВОДЫ

Для сопоставления экспериментальных и расчетных зависимостей были выбраны данные, полученные для расстояния 0.5 м между кристаллом и детектором (путь фотонов в воздухе 0.17 м) из-за сильного поглощения квантов с энергией  $\omega \sim 7.1$  кэВ в воздухе. Фотоны отражений более высоких порядков с энергией 21.3 и 28.4 кэВ поглощаются существенно слабее, поэтому недостаточно точный состав пластины может сказаться на результатах сопоставления.

На рис. 4 и 5 приведены измеренные с помощью рентгенографической пластины горизонтальные и вертикальные распределения интенсивности для отражающих плоскостей (111) и  $(\overline{11})$ . Там же приведены рассчитанные распреде-



**Рис. 4.** Горизонтальное (а) и вертикальное (б) распределения выхода излучения для отражающей плоскости (111) и расстояния 0.5 м. Точки — экспериментальные зависимости, сплошные линии — результаты расчетов.

ления с учетом преобразования энергии излучения в детекторе и поглощения фотонов в бериллиевой фольге и воздухе на пути от фольги до пластины. Условия измерения и расчета совпадают с вышеописанными условиями (рис. 2, 3). Предполагалось, что измерения проведены в нормальных условиях и при практически нулевой влажности. Из-за отсутствия абсолютной нормировки показаний детектора рассчитанные и измеренные зависимости сопоставлены с помощью одинакового для всех распределений масштабного множителя.

Из рисунков видно, что форма рассчитанных в рамках кинематической теории ПРИ угловых распределениях выхода излучения хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями для обеих отражающих плоскостей. Наблюдаемые отличия результатов измерений и расчетов в центре рефлекса ПРИ обусловлены, по-видимому, отсутствием точной информации о химическом составе использованной рентгенографической пластины, что может привести к несколько



**Рис. 5.** Горизонтальное (а) и вертикальное (б) распределения выхода излучения для отражающей плоскости (111) и расстояния 0.5 м. Точки – экспериментальные зависимости, сплошные линии – результаты расчетов.

иному вкладу фотонов отражений высоких порядков, сосредоточенному в центре распределений. Достаточно сказать, что отношение количества одновалентных атомов галогенов (F, Br, I) к количеству двухвалентных атомов щелочноземельных металлов (Ba, Sr) ~1.65, приведенное для пластины этого типа в [26], отличается от двух, что требуется для нормального стехиометрического состава. Другой причиной разногласия может быть погрешность определения размера пучка электронов на кристалле, сильно влияющего на центральную часть регистрируемых распределений [33].

Для подтверждения вышесказанного на рис. 6 приведены результаты сопоставления измеренного и рассчитанного угловых распределений интенсивности излучения в случае отражающей плоскости ( $\overline{11}$ ) и расстояния между кристаллом и детектором 1 м (путь фотонов в воздухе 0.67 м). Как и ранее, для сопоставления результатов изме-



Рис. 6. Горизонтальное (а) и вертикальное (б) распределения выхода излучения для отражающей плоскости (11) и расстояния 1 м. Точки – экспериментальные зависимости, сплошные линии – результаты расчетов.

рений и расчетов использовался тот же масштабный множитель.

Из сопоставления рис. 5 и 6 видно, что увеличение расстояния значительно уменьшило выход излучения, зарегистрированного в отдельном пикселе, из-за изменения перекрываемого им телесного угла и поглощения излучения в дополнительном слое воздуха. Не менее заметно отличается форма распределения. Провал в центре распределения стал существенно глубже, а максимумы более острыми, что подтверждает влияние размера пучка на регистрируемое угловое распределения излучения, отмеченное в [33].

Хорошее совпадение результатов измерений для идентичных отражающих плоскостей и разной асимметрии отражения поля частицы с результатами расчета по кинематической теории ПРИ позволяет утверждать, что предсказанная в рамках динамической теории ПРИ зависимости интенсивности излучения от асимметрии отражения [8, 9, 18] экспериментально не подтверждается. Следует подчеркнуть, что неучет влияния асимметрии отражения на выход ДПИ и в меньшей степени ДТИ привел бы к ухудшению согласия измеренных и рассчитанных зависимостей выхода излучения для настоящего эксперимента и эксперимента [4], в котором использовался кристалл с такой же ориентацией. Как показано в [32], результаты эксперимента [4] для отражения 333 нельзя объяснить без учета асимметрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гарибян Г.М., Ян Ши // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 930.
- 2. Барышевский В.Г., Феранчук И.Д. // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 944.
- Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр, лит., 1950. 464 с.
- Brenzinger K.H., Herberg C., Limburg B., Backe H., Dambach S., Euteneuer H., Hagenbuck F., Hartmann H., Johann K., Kaiser K.H., Kettig O., Knies G., Kube G., Lauth W., Schöope H., Walcher Th. // Z. Phys. 1997. V. 358. P. 107.
- https://doi.org/10.1007/s002180050283
- Nitta H. // Phys. Lett. 1991. V. 158. P. 270. https://doi.org/10.1016/0375-9601(91)91013-4
- Барышевский В.Г., Дубовская И.Я. // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. 1991. Т. 4. С. 129.
- 7. *Nasonov N., Noskov A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 201. № 1. P. 67. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01769-X
- 8. Блажевич С.В., Носков А.В. // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2006. № 4. С. 23.
- Blazhevich S. V., Noskov A. V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 3770. https://doi.org/1016/j.nimb.2008.01.003
- Nitta H. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 115. P. 401.
- https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)0163-2
  11. *Papadakis J., Trikalinos C. //* Phys. Stat. Sol. B. 2013. V. 250. P. 1410.
  - https://doi.org/10.1002/pssb.2012.48486
- Brenzinger K.-H., Backe H., Dambach S., Euteneuer H., Hagenbuck F., Herberg C., Kaiser K.H., Ketting O., Kube G. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 13. P. 2462. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.2462
- Goponov Yu.A., Laktionova S.A., Sidnin M.A., Vnukov I.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 92. https://doi.org/1016/j.nimb.2017.02.068
- 14. Baryshevsky V.G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1997. V. 122. P. 13. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00686-6
- Алейник А.Н., Балдин А.Н., Богомазова Е.А., Внуков И.Е., Калинин Б.Н., Кубанкин А.С., Насонов Н.Н., Науменко Г.А., Потылицын А.П., Шарафутдинов А.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. № 6. С. 447. https://doi.org/10.1134/1.1830655

 Backe H., Rueda A., Lauth W., Glawiter N., El-Ghazaly M., Kunz P., Weber T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2005. V. 234. P. 138.

https://doi.org/1016/j.nimb.2005.01.014

- 17. *Пинскер З.Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 392 с.
- Blazhevich S.V., Noskov A.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 441. P. 119. https://doi.org/1016/j.nimb.2018.12.043
- Takabayashi Y., Korotchenko K.B., Pivovarov Yu.L., Tukhfatullin T.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 79. https://doi.org/1016/j.nimb.2017.02.080
- Artru X. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 441. P. 126. DOI 1016/j.nimb.2018.12.041
- 21. *Потылицын А.П.* // Изв. вузов. Сер. физ. 1998. Т. 41. № 4. С. 26.
- Лобко А.С. Экспериментальные исследования параметрического рентгеновского излучения. Минск: БГУ, 2006. 201 с.
- 23. Балдин А.Н., Внуков И.Е., Калинин Б.Н., Каратаева Е.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 4. С. 72.
- 24. Бакланов Д.А., Балдин А.Н., Внуков И.Е., Нечаенко Д.А., Шатохин Р.А. // Вестн. Харьк. нац. ун-та им. В.Н. Каразина. 2007. Т. 763. № 1. С. 41.
- 25. Takabayashi Y., Sumitani K. // Phys. Lett. A. 2013. V. 377. P. 2577.
- https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.07.035
- Silva A.S.S., Gomes C.S., Machado A.S., Nascimento J.R., Santos R.S., Oliveira D.F., Dos Anjos M.J., Lopes R.T. // X-Ray Spectrometry. 2019. V. 49. P. 375. https://doi.org/10.1002/xrs.3016
- Takabayashi Y., Shchagin A.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 278. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.02.021
- Goponov Yu.A., Shatokhin, R.A., Sumitani K., Takabayashi Y., Vnukov I.E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2021. V. 996. P. 165132. https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165132
- Meadowcroft A.L., Bentley C.D., Stott E.N. // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 113102. https://doi.org/0034-6478/2008/79(11)113102/4/\$23.00
- Berdnichenko A.V., Shatokhin R.A., Takabayashi Y., Vnukov I.E. // Phys. Lett. A. 2021. V. 409. P. 127537. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127537
- Laktionova S.A., Pligina O.O., Sidnin M.A., Vnukov I.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 517. P. 012020. https://doi.org/10.1088/1742-6596/517/1/12020
- 32. Внуков И.Е., Волков И.С., Гопонов Ю.А., Сиднин М.А., Шатохин Р.А. // Прикладная математика и физика. 2020. Т. 2. № 52. С. 152. https://doi.org/10.18413/2687-0959-2020-52-2-152-168
- Внуков И.Е., Гопонов Ю.А., Сиднин М.А., Шатохин Р.А., Sumitani К., Takabayashi Y. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 57. https://doi.org/10.1134/S0207352819060143
- 34. Клейнер В.П., Насонов Н.Н., Шляхов Н.А. // УФЖ. 1992. Т. 37. В. 1. С. 48.
- Chaikovska I., Chehab R., Artru X., Shchagin A.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.157
- Goponov Yu.A., Sidnin M.A., Vnukov I.E., Behrens C., Kube G., Lauth W., Gogolev A.S., Potylitsyn A.P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2017. V. 402. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.06

# Effect of Reflection Asymmetry on the Output of Parametric X-Ray Radiation of Electrons in Crystals

A. V. Berdnichenko<sup>1</sup>, I. E. Vnukov<sup>1, \*</sup>, Y. A. Goponov<sup>1</sup>, R. A. Shatokhin<sup>1</sup>, Y. Takabayashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia <sup>2</sup>SAGA Light Source, Tosu, Saga, 841-0005 Japan \*e-mail: vnukov@bsu.edu.ru

Using an imaging plate as a two-dimensional position-sensitive detector, the angular distributions of parametric X-ray radiation of electrons with an energy of 255 MeV in a thin silicon crystal were measured in the asymmetric geometry of the Laue for the reflection planes (111) and  $(\overline{11})$ . The ratio of the measured radiation intensities for these reflection planes is in good agreement with the calculations within the framework of the kinematic theory of parametric X-ray radiation, taking into account the contribution of the diffraction of photons excited by the mechanisms of bremsstrahlung and transition radiation and the influence of the reflection asymmetry effect on this process.

**Keywords:** crystal, parametric X-ray radiation, asymmetry of the reflection of the particle field, asymmetry parameter, imaging plate.

УДК 622.7:621.373

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРРОТИНА И ХАЛЬКОПИРИТА

© 2022 г. И. Ж. Бунин<sup>а,</sup> \*, И. А. Хабарова<sup>а,</sup> \*\*

<sup>а</sup>Институт проблем комплексного освоения недр имени акад. Н. В. Мельникова Российской академии наук,

Москва, 111020 Россия \*e-mail: bunin\_i@mail.ru \*\*e-mail: xabosi@mail.ru Поступила в редакцию 12.02.2021 г. После доработки 24.04.2021 г. Принята к публикации 30.04.2021 г.

Методами растровой электронной микроскопии, потенциометрического титрования (электродный потенциал), микротвердометрии изучен механизм влияния электромагнитных импульсных воздействий двух видов (диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении и высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов) на морфологию, структурные и физико-химические свойства поверхности природных пирротина и халькопирита. Показаны преимущества применения кратковременных ( $t_{oбp} = 10-30$  с) энергетических воздействий для структурно-химического модифицирования поверхности и физико-химических свойств сульфидных минералов железа и меди с целью повышения эффективности процессов переработки труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд.

**Ключевые слова:** пирротин, халькопирит, диэлектрический барьерный разряд, высоковольтные наносекундные импульсы, поверхность, растровая электронная микроскопия, электродный потенциал, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096022020029

#### введение

В медно-никелевых рудах месторождений Норильского промышленного района (НПР) пирротин является преобладающим минералом, который снижает качество медного и никелевого концентратов и вызывает необходимость решения проблемы утилизации повышенного содержания диоксида серы в металлургическом переделе [1]. Флотационная активность пирротина ниже, чем халькопирита и пентландита, и выделение минерала в отдельный продукт повышает качество никелевого концентрата [1, 2]. Применение электромагнитных импульсных воздействий (электроразрядных технологий [3-5]) в качестве подготовительных операций, предшествующих процессу флотации, позволяет увеличить эффективность флотационного разделения сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами за счет направленного (контрастного) изменения фазового состава и физико-химических свойств поверхности сульфидов [5-7].

В работе изучено влияние диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при атмосферном давлении на морфологию и структурночувствительные (функциональные) свойства поверхности природных сульфидов (пирротина и халькопирита) с целью повышения эффективности процессов переработки труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд. Проведено сравнение полученных результатов с данными по воздействию мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ [8]) на структурные, физико-химические и флотационные свойства природных сульфидных минералов железа и меди.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на образцах пирротина (Fe<sub>1-x</sub>S), выделенного из медно-никелевой пирротинсодержащей руды (НПР), и халькопирита (CuFeS<sub>2</sub>, Приморский край) в виде отдельных зерен и плоскопараллельных полированных аншлифов размером  $10 \times 10 \times 4.5$  мм. Минеральные пробы (без минорных примесей) отвечали следующему химическому составу, масс. %: Fe<sub>1-x</sub>S (Fe – 59.75, S – 39.15, Cu – 0.04, Ni – 0.03); CuFeS<sub>2</sub> (Cu – 28.55, Fe – 27.53, S – 29.17, Zn – 1.91, Pb – 3.19).

Обработку минеральных проб в условиях импульсного (субнаносекундного) диэлектрического барьерного разряда проводили на воздухе при нормальных условиях (давление 760 мм рт. ст.; температура +20°C, NIST) и следующих параметрах, инициирующих разряд импульсов: длительность переднего фронта импульса составляла 250-300 нс, длительность импульса — 8 мкс, напряжение на электродах в ячейке барьерного разряда – 20 кВ, частота повторения импульсов – 16 кГц; диапазон изменения времени обработки образцов ДБР –  $t_{oбp} = 10-50$  с; длина межэлектродного промежутка ~5 мм. Образцы (аншлифы) минералов помешались в разряд так, что рабочие (контролируемые) поверхности образцов располагались на поверхности диэлектрического барьера.

Обработку минералов высоковольтными наносекундными импульсами (МЭМИ) осуществляли на воздухе при следующих электрофизических параметрах импульсного воздействия: вид импульсов – видеоимпульсы,  $t_{\rm fr} \sim 2-5$  нс – передний фронт импульса,  $t \sim 4-10$  нс – длительность импульса,  $U \sim 25$  кВ – амплитуда импульса,  $E \sim 10^7$  В · м<sup>-1</sup> – напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке, частота повторения импульсов – 100 Гц, диапазон изменения времени обработки образцов –  $t_{\rm oбp} = 10-150$  с (т.е. число МЭМИ –  $N_{\rm имп} \sim (1-15) \times 10^3$ ).

Морфологические особенности поверхности минерала изучали методами аналитической растровой электронной микроскопии (РЭМ), элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Использовали микроскопы Hitachi Tabletop Microscope TM4000Plus и LEO 1420VP с анализатором INCA Oxford 350. Микротвердость халькопирита определяли по методу Виккерса (*HV*, MПа; ГОСТ-2999-75) на микротвердомере ПМТ-3М, при этом нагрузка на индентор составляла 50–100 г, время нагружения – 10–15 с.

Электродный потенциал (E, мВ) измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и рН среды (pH 5–12). Рабочий электрод (размером ~10 × 10 × 4.5 мм) изготавливали из образцов минералов без видимых под бинокулярным микроскопом включений и дефектов, при этом электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Зависимость E от pH среды исследовали для электродов в исходном состоянии (без воздействия ДБР и МЭМИ), затем образцы подвергались электромагнитной импульсной обработке, и измерения повторялись.

Адсорбцию флотационного реагента (бутилового ксантогената калия БКс) на поверхности минеральных частиц определяли по остаточной концентрации реагента методом УФ-спектрофотометрии (УФС) [6] на спектрофотометре Shimadzu UV-1700. Влияние МЭМИ на флотационную активность мономинеральных порошков пирротина и халькопирита оценивали по выходу минералов в пенный продукт в присутствии следующих реагентов: для пирротина – БКс 50 мг/л, диметилдитиокарбамат натрия (ДМДК) 150 мг/л и метилизобутилкарбинол (МИБК) при рН 10.5; для халькопирита – БКс (30 мг/л), вспениватель метилизобутилкарбинол (МИБК) при рН 9.5 (CaO). Флотационные опыты проводили в лабораторной флотационной машине с камерой объемом 20 мл на навесках минералов 1 г, размер (крупность) частиц варьировался от 63 до 100 мкм. Время агитации с реагентами составляло1 мин, время флотации – 2.5 мин.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях воздействия излучения барьерного разряда поверхность минеральных аншлифов. расположенных вблизи поверхности диэлектрического барьера, по всей видимости, подвергалась воздействию сильного электрического поля, ионного ветра, переносимого к поверхности образцов электрического заряда, повышенной температуры диэлектрического барьера и высокой концентрации химически активных частиц (О3, синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g), H_2O_2$  и OH) [9–11]. В результате обработки образцов низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда, характеризующейся высокими электронными температурами и низкой температурой рабочего газа [12], а также одновременным действием электрического поля, микроразрядов в ячейке ДБР и образующегося в электрических разрядах озона происходили изменения морфологии поверхности сульфидных минералов. Для пирротина установлен эффект образования микротрещин и каналов электрического пробоя, а также удаление с поверхности образцов микрокристаллических фрагментов минерального вещества (микровыколок) (рис. 1а) вследствие массопереноса под действием электрического поля и/или, возможно, пондеромоторных сил. В отличие от пирротина, на поверхности халькопирита образовывались ориентированные в линию микроканалы электрического пробоя и дорожки со сложной сетчатой структурой. В местах микроповреждений поверхности халькопирита наблюдались новообразования в виде частиц правильной сферической формы размером ≤1 мкм (рис. 1б), по данным РСМА, микро и нанофаз оксидов и/или гидроксидов металлов.

Воздействие наносекундными МЭМИ на макрообразцы (аншлифы) или дисперсные минеральные среды в виде слоя частиц размером от 10 мкм до 1 мм полупроводниковых рудных минералов вызывает возникновение сквозных искровых разрядов при наличии малого воздушного промежутка между электродом и слоем материала, недостаточно плотно заполняющим межэлектродный промежуток генератора импульсов. В этом случае распределение поля определяется как переносом заряда в слое частиц, так и падением напряжения в канале пробоя изолирующего слоя [13]. В результате генерации импульсно-периодической последовательности наносекундных искровых разрядов в воздушном промежутке между активным электродом и поверхностью обрабатываемых образцов происходит образование озона с концентрацией не менее 0.2 мг/л [6], что вызывает интенсификацию процессов окисления поверхности сульфидов [5, 6].

На поверхности пирротина после воздействия МЭМИ ( $t_{obp} = 10-30$  с) обнаружены новообразования сложной морфологии, которые, можно отнести к новообразованиям гидрофобной элементной (S<sup>0</sup>) и полисульфидной (S<sup>2-</sup>) серы, оксидов железа и, предположительно, нерастворимых полисульфидов. На поверхности халькопирита происходило образование низкоразмерных пленок железо-(Me)-дефицитных сульфидов, оксидов (гидроксидов). С увеличением продолжительности обработки ( $t_{obp} = 50-100$  с) происходило разрушение пленок, формирование и объединение микроотпечатков (автографов) токовых каналов искрового разряда.

Микроструктурные изменения поверхности сульфидных минералов, вызванные электромагнитными импульсными воздействиями, обусловливали разупрочнение поверхности образцов. Так, в результате обработки аншлифов халькопирита МЭМИ происходило снижение микротвердости минерала с 488.3 до 285.2 МПа в исходном и измененном при  $t_{oбp} = 50$  с состояний соответственно, при этом относительное изменение (снижение) микротвердости  $\Delta HV$  составило ~41.6%. При воздействии ДБР относительное снижение микротвердости халькопирита оказалось меньшим (по сравнению с обработкой минерала МЭМИ) и составило 29.7% (снижение до 343.3 МПа при  $t_{oбp} = 50$  с).

Для улучшения технологий флотационного разделения минералов с близкими физико-химическими свойствами большой интерес представляют данные по изменению электрохимических свойств и гидрофобности поверхности минералов (флотируемости) в результате энергетических воздействий [14]. Электродный потенциал (*E*, мВ) является одним из наиболее важных параметров, применяемых для оценки электрохимических свойств поверхности минералов, которые оказывают большое влияние на процесс взаимодействия минеральных частиц с флотационными реагентами [14].





**Рис. 1.** РЭМ-изображения фрагментов поверхности пирротина (а) и халькопирита (б) после воздействия диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления ( $t_{oбp} = 30-50$  с).

В результате воздействия МЭМИ возрастала положительная величина электродного потенциала халькопирита в среднем на 25 мВ в диапазоне pH 6–10. В щелочной области pH 10–11 для обpазца, обработанного МЭМИ ( $t_{ofp} = 10$  с), происходило снижение *E* в среднем на 20 мВ. По данным УФС сорбция реагента БКс на поверхности халькопирита после обработки МЭМИ последовательно увеличивалась, достигая максимума (увеличение на 22%) при  $t_{ofp} = 100$  с. В диапазоне изменения времени электроимпульсной обработки  $t_{ofp} = 5-10$  с вследствие повышения электродного потенциала и увеличения количества собирателя на поверхности халькопирита установлено увеличение флотируемости минерала с 75 до 91.5%.

При кратковременной ( $t_{obp} = 10$  с) обработке образцов пирротина МЭМИ происходил сдвиг электродного потенциала минерала в направлении отрицательных значений. Максимальная разница значений электродного потенциала до и после обработки составила 73 мВ и достигалась в



**Рис. 2.** Зависимость электродного потенциала пирротина от pH до (1) и после (2-4) обработки в условиях излучения диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении (время обработ-ки,  $t_{obp}$  c: 2 – 10, 3 – 30, 4 – 50).

щелочной среде при pH 10. Минимальная сорбция реагента БКс (снижение на 17%) на поверхности пирротина обнаружена также при кратковременном режиме импульсного воздействия  $t_{oбp} = 10$  с, что согласуется с данными по влиянию МЭМИ на электродный потенциал минерала: резкий сдвиг *E* пирротина в область отрицательных значений вызывал снижение сорбции анионного собирателя на минерале. Предварительная обработка пирротина МЭМИ ( $t_{oбp} = 10$  с) вызывала снижение гидрофобности поверхности и флотируемости минерала в присутствии реагента ДМДК, что соответствует данным о наиболее высоком содержании окисленного трехвалентного железа на минеральной поверхности.

Воздействие диэлектрического барьерного разряда вызывало повышение положительных значений электродного потенциала пирротина на 10–65 мВ в области изменения pH 5.5–9.6 (рис. 2). При pH 9.7–12 наибольшие изменения электродного потенциала установлены для режима крат-ковременной ( $t_{oбp} = 10$  с) обработки минерала: наблюдался сдвиг потенциала в область отрицательных значений (E = -60 мВ), что предопределяет эффект снижения сорбционной и флотационной активности пирротина.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о преимуществах применения кратковременных ( $t_{oбp} = 10-30$  с) электромагнитных импульсных воздействий (ДБР в воздухе при стандартных условиях, МЭМИ) для повышения эффективности флотационного разделения сульфидных минералов с близкими физико-химическими свойствами. На примере природных минералов (пирротина и халькопирита) продемонстрирована возможность реализации процесса структурнохимического модифицирования поверхности и направленного (контрастного) изменения электрохимических, сорбционных и флотационных свойств сульфидных минералов железа и меди с целью усовершенствования технологии переработки труднообогатимых сульфидных медно-никелевых руд.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО "Сайтегра" и к. г.-м. н. Е.В. Копорулиной за помощь в проведении микроскопических исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Манцевич М.И., Малинский Р.А., Херсонский М.И., Лапшина Г.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журн.). 2008. № 7. С. 359.
- 2. Лесникова Л.С., Котенев Д В., Дациев М.С., Брагин В.И. // Цветные металлы. 2015. № 6. С. 21. https://doi.org/10.17580/tsm.2015.06.04
- 3. *Курец В.И., Соловьев М.А., Жучков А.И., Барская А.В.* Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2012. 272 с.
- 4. Важов В.Ф., Старцева Е.В., Ушаков В.Я. Высоковольтные электроразрядные технологии. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2019. 167 с.
- Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Самусев А.Л., Хабарова И.А. // Горный журн. 2017. № 11. С. 77. https://doi.org/10.17580/gzh.2017.11.14
- 6. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Хабарова И.А., Рязанцева М.В. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2007. № 1. С. 118.
- 7. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V. // Minerals Engineering. 2019. V. 143. № 105939. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105939
- Чантурия В.А., Гуляев Ю.В., Лунин В.Д., Бунин И.Ж., Черепенин В.А., Вдовин В.А., Корженевский А.В. // Доклады АН. 1999. Т. 366. № 5. С. 680.
- 9. Бобкова Е.С., Ходор Я.В., Корнилова О.Н., Рыбкин В.В. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. Вып. 4. С. 535. https://doi.org/10.7868/S0040364414030053
- Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А., Побежимова Т.П., Нурминский В.Н., Корсукова А.В., Кривов С.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 2. С. 18. https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.02.47216.17529
- Бунин И.Ж., Чантурия В.А., Рязанцева М.В., Копорулина Е.В., Анашкина Н.Е. // Известия РАН. Сер. физическая. 2020. Т. 84. № 9. С. 1355. https://doi.org/10.31857/S0367676520090094
- Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbrücken: Germany, 2011. 193 с.
- 13. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. // Известия РАН. Сер. физическая. 2008. Т. 72. № 8. С. 11181. eLIBRARY ID: 11036030.
- Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. М.: Недра, 1977. 191 с.

## Study of the Effect of a Dielectric Barrier Discharge on Surface Morphology and Physico-Chemical Properties of Pyrrhotite and Chalcopyrite

I. Zh. Bunin<sup>1, \*</sup> and I. A. Khabarova<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Mel'nikov Institute of the Comprehensive Exploitation of Mineral Resources, Russian Academy of Science, Moscow, 111020 Russia \*e-mail: bunin\_i@mail.ru \*\*e-mail: xabosi@mail.ru

Using the methods of scanning electron microscopy, potentiometric titration (electrode potential), microhardness measurement and other methods, we studied the mechanism of the influence of electromagnetic pulsed actions of two types, namely, a dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure and high-voltage nanosecond electromagnetic pulses, on the morphology, structural and the physicochemical properties of the surface of natural pyrrhotite and chalcopyrite. The advantages of using the short-term ( $t_{treat} = 10-30$  s) energy impacts for structural and chemical modification of the surface and physicochemical properties of sulfide minerals of iron and copper are shown. The purpose of our research is to increase the efficiency of the processing of refractory sulfide copper-nickel ores.

**Keywords:** pyrrhotite, chalcopyrite, dielectric barrier discharge, high-voltage nanosecond pulses, surface, scanning electron microscopy, electrode potential, microhardness.

УДК 536.425:539.25

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 45 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2022 г. Е. С. Ващук<sup>а, \*</sup>, Е. А. Будовских<sup>b</sup>, К. В. Аксёнова<sup>b</sup>, Л. П. Бащенко<sup>b</sup>, В. Е. Громов<sup>b, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Прокопьевск, 653039 Россия <sup>b</sup>Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, 654007 Россия

> \*e-mail: vaschuk@bk.ru \*\*e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru Поступила в редакцию 12.02.2021 г. После доработки 25.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы закономерности формирования рельефа поверхности, распределения элементного и фазового составов по глубине, повышения микротвердости поверхности стали 45 в зависимости от параметров электровзрывного боромеднения и последующей электронно-пучковой обработки. Показано, что строение зоны электровзрывного легирования толщиной до 25 мкм по глубине включает в себя покрытие, приповерхностный, промежуточный и приграничный слои. С ростом поглощаемой плотности мощности и массы порошка бора происходит увеличение шероховатости поверхности зоны электровзрывного боромеднения и микротвердости до 1400 HV. Последующая обработка импульсным электроным пучком приводит к объединению покрытия с приповерхностным слоем, увеличению глубины зоны упрочнения до 80 мкм и уменьшению шероховатости и микротвердости поверхности до 800 HV. Улучшение физико-механических свойств зоны легирования обусловлено формированием субмикро- и нанокристаллических закалочных структур, содержащих упрочняющие фазы.

**Ключевые слова:** сталь 45, электровзрывное боромеднение, электронно-пучковая обработка, рельеф поверхности, распределение элементного и фазового состава по глубине, микротвердость. **DOI:** 10.31857/S1028096022010198

## **ВВЕДЕНИЕ**

Настоящая работа выполнена в рамках общего направления развития научных исследований и практических разработок по решению актуальной проблемы упрочнения металлов и сплавов с использованием находящих все более широкое применение в промышленности концентрированных потоков энергии. Одним из новых методов упрочнения является электровзрывное легирование (ЭВЛ), заключающееся в модификации структуры и свойств металлов и сплавов путем формирования при электрическом взрыве проводников многофазной плазменной струи, оплавлении ею упрочняемой поверхности и насышении расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой. Результаты ЭВЛ определяются совместным влиянием на упрочняемую поверхность теплового, силового и химического факторов обработки. Источником легирующих элементов при ЭВЛ является многофазная струя продуктов взрыва, а также порошковые частицы различных веществ, вводимые в область взрыва. Возможность осуществления электровзрывного боромеднения технически чистого железа показана в работе [1].

Дополнительное улучшение свойств поверхности после ЭВЛ возможно при последующей электронно-пучковой обработке (ЭПО), вызывающей импульсно-периодическое переплавление поверхности легирования. Вместе с тем процессы формирования структуры и свойств поверхностных слоев металлов и сплавов при ЭВЛ и последующей ЭПО изучены недостаточно.

Сталь 45 широко используется в промышленности в качестве конструкционного сплава [2, 3]. В литературе имеются сведения о поверхностном упрочнении этой стали с использованием концентрированных потоков энергии [4–10], в частности, как при электровзрывном меднении, так и ЭПО [11].

Выбор двухкомпонентного электровзрывного боромеднения обусловлен тем, что борирован-
ные слои обладают не только высокой твердостью, износо- и коррозионной стойкостью поверхности [4, 11], но и хрупкостью, которая может быть уменьшена при использовании боромеднения [12, 13].

Целью работы является выявление закономерностей формирования рельефа поверхности, распределения элементного и фазового составов по глубине, повышения микротвердости поверхности стали 45 в зависимости от параметров комбинированной обработки, включающей электровзрывное боромеднение и последующее облучение электронным пучком.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы конструкционной углеродистой стали 45 для последующей комбинированной обработки в виде цилиндрических шайб высотой 3—5 мм вырезали из прутка диаметром 20 мм, который был отожжен при температуре 850°С в течение 1.5 ч и охлажден вместе с печью. В результате данной термообработки в материале была сформирована структура, представленная зернами структурносвободного феррита и колониями пластинчатого перлита.

Электровзрывное боромеднение проводили на лабораторной установке ЭВУ 60/10. Электровзрывная обработка позволяет сконцентрировать за короткий промежуток времени (10<sup>-4</sup> с) высокую плотность мощности (~1 ГВт/м<sup>2</sup>) в тонких (~10 мкм) поверхностных слоях материалов и дает возможность провести оплавление и легирование поверхностных слоев без выплеска расплава, развивающегося вследствие неоднородного давления (~10 МПа) плазменной струи на облучаемую поверхность. В качестве взрываемого проводника использовали медную фольгу, закрепляемую на электродах плазменного ускорителя коаксиально-торцевого типа. В область взрыва вводили порошковую навеску аморфного бора. Режимы обработки обеспечивали поглощаемую плотность мощности q<sub>p</sub>, равную 5.5, 6.5, 7.5 и 8.6 ГВт/м<sup>2</sup>. Взрываемые медные фольги имели толщину 20 мкм и массу, равную 35, 70 и 100 мг. В области взрыва размещали порошок аморфного бора массой 20 и 60 мг. Анализ поверхностных слоев после электровзрывного боромеднения проводили в случае, когда отношение *n* атомных концентраций бора и меди в струе было равно следующим значениям: 1.2, 1.6, 3.4 и 3.5.

Последующую ЭПО поверхности легирования осуществляли на установке "СОЛО" Института сильноточной электроники СО РАН при следующих основных параметрах: поглощаемая плотность мощности  $q_e = 2.0, 2.5$  и 3.0 ГВт/м<sup>2</sup>, длительность импульсов  $\tau = 100$  и 200 мкс, частота их следования f = 0.3 Гц, число импульсов N = 5 и

10 имп. Обработку осуществляли в среде аргона рабочей камеры при давлении 0.02 Па. ЭВЛ и ЭПО имеют сопоставимые значения поглощаемой плотности мощности, глубины и диаметра зоны воздействия на облучаемую поверхность.

Исследования структуры упрочненных слоев проводили с использованием методов световой (Olympus GX 51) и растровой электронной (Carl-Zeiss EVO50) микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа, оптической интерферометрии (ZygoNewView TM 7300), рентгеноструктурного анализа (ДРОН-2,0, ARL X'TRA). Упрочнение поверхности оценивали по уровню микротвердости (HVS-1000A).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методами микроскопии и оптической интерферометрии показали, что на поверхности зоны ЭВЛ в стали марки 45 формируется покрытие с высокоразвитым рельефом. Оно образовано частицами продуктов взрыва медной фольги и порошка бора из тыла струи, которые конденсируются на поверхности. В структуре рельефа выделяются следы радиального течения расплава из центра зоны легирования к периферии, обусловленного неоднородным силовым воздействием плазменной струи на поверхность, приводящим к конвективному перемешиванию расплава. При увеличении поглощаемой плотности мощности радиальное течение становится более выраженным. Увеличение массы порошка бора в три раза приводит к увеличению параметра шероховатости *R<sub>a</sub>* от 2.5 до 6.4 мкм.

Последующая ЭПО при всех режимах сопровождается плавлением поверхности и объединением покрытия с нижележащей зоной легирования. При этом параметр шероховатости  $R_a$  уменьшается от 5.6 до 2.5 мкм, следы радиального течения исчезают, наблюдается образование кратеров. Увеличение поглощаемой плотности мощности и времени импульсов ЭПО приводит к уменьшению параметра шероховатости  $R_a$  и глубины кратеров, увеличению их диаметра *d*. При увеличении числа импульсов ЭПО значения  $R_a$  и *d* увеличиваются.

После ЭПО поверхность зоны ЭВЛ имеет дендритную структуру кристаллизации. Исследования при большом увеличении показали, что при N = 10 имп.,  $q_e = 2.0$  и 2.5 ГВт/м<sup>2</sup> и  $\tau = 100$  и 200 мкс количество зерен с дендритной кристаллизацией заметно больше, чем с ячеистой кристаллизацией, а при  $q_e = 3.0$  ГВт/м<sup>2</sup> формируется только структура дендритной кристаллизации (рис. 1). С ростом  $q_e$  и  $\tau$  среднее расстояние  $\lambda_1$  между ячейками и осями первого порядка денд-



**Puc. 1.** PЭМ-изображение структуры поверхности легирования после ЭПО при N = 10 имп.  $a - q_e = 2.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс;  $6 - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс;  $B - q_e = 3.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  мкс;  $\Gamma - q_e = 2.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $d - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $r - q_e = 2.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $r - q_e = 2.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $r - q_e = 2.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $r - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $r - q_e = 2.0$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВт/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мкс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс;  $q - q_e = 2.5$  ГВТ/м<sup>2</sup>,  $\tau = 200$  мс



**Рис. 2.** Структура стали марки 45 после ЭВЛ при  $q_p = 6.5 \ \Gamma B \tau/m^2$ , n = 3.4 (а) и последующей ЭПО при  $N = 10 \ \text{имп.}$ ,  $q_e = 2.0 \ \Gamma B \tau/m^2$ ,  $\tau = 100 \ \text{мкc}$  (б) и  $q_e = 2.5 \ \Gamma B \tau/m^2$ ,  $\tau = 200 \ \text{мkc}$  (в). Стрелки на рис. 26 указывают на микротрещины. Световая микроскопия, косые шлифы.

ритов и средний диаметр зерен *D* увеличиваются в 1.5–2.0 раза.

Микроскопический анализ структуры зоны легирования на прямых и косых шлифах позволяет выделить по ее глубине четыре слоя с измененной структурой. Это поверхностный слой толщиной несколько микрометров, обусловленный осаждением на поверхности обработки конденсированных частиц плазменной струи, а также приповерхностный и промежуточный слои (рис. 2а).

От основы зона ЭВЛ толщиной до 25 мкм отделена зоной термического влияния, условную границу которой определяли по колониям осветленного перлита. В промежуточном слое вблизи границы зоны ЭВЛ с основой формируется подслой толщиной несколько микрометров с волнистыми границами. Его происхождение можно связать с радиальным течением расплава вдоль поверхности.

Легирующие элементы в объеме зоны ЭВЛ распределяются неоднородно (рис. 2a), что свидетельствует о незавершенности перемешивания расплава после внесения в него частиц меди и бора и обусловлено импульсным характером ЭВЛ. ЭПО приводит к дополнительному перераспределению бора и меди (рис. 26). При этом в приповерхностном и промежуточном слоях зоны легирования формируется зеренная структура (рис. 2в). В приповерхностном слое зоны ЭВЛ наблюдаются многочисленные частицы упрочняющих фаз субмикронного диапазона. После ЭПО с увеличением общего времени нахождения поверхностного слоя в жидком состоянии размеры частиц упрочняющих фаз увеличиваются так же, как и игл мартенсита в глубине.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в результате электровзрывного боромеднения на поверхности стали сформировалась смесь, состоящая из  $\alpha$ -Fe, Cu и упрочняющих фаз FeB, Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>. С увеличением поглощаемой плотности мощности  $q_p$  наблюдается уменьшение содержания  $\alpha$ -Fe и увеличение содержания  $\gamma$ -Fe и Cu, что свидетельствует об увеличении степени легирования расплава медью. Влияние ЭПО сводится к рас-



**Рис. 3.** Распределение микротвердости по глубине зоны обработки стали марки 45 после ЭВЛ при  $q_p = 8.6 \ \Gamma BT/M^2$ , n = 3.5 (**■**) и последующей ЭПО при  $N = 10 \ \text{имп.}$ ,  $q_e = 2.0 \ \Gamma BT/M^2$ ,  $\tau = 100 \ \text{мкc}$  (**●**) и  $\tau = 200 \ \text{мkc}$  (**♦**). Вертикальные штрихи на графиках соответствуют глубине зоны легирования.

творению боридов в слое, уменьшению содержания аустенита, перераспределению меди и увеличению содержания  $\alpha$ -Fe. В частности, с ростом поглощаемой плотности мощности  $q_e$  содержание  $\alpha$ -фазы и метастабильной фазы Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> увеличивается, а при увеличении длительности импульсов исчезают пики  $\gamma$ -Fe и Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>. Согласно металлографическим исследованиям, это является следствием увеличения глубины зоны легирования и перераспределения легирующих элементов по ее объему.

Распределение микротвердости по глубине зоны электровзрывного боромеднения является монотонно падающим (рис. 3). При этом максимальная микротвердость наблюдается в тонком поверхностном слое. В приповерхностном слое на глубине до 15–20 мкм градиент микротвердости маленький, и с учетом ошибок измерений можно говорить об усредненном значении микротвердости в этом слое. В промежуточном слое микротвердость быстро падает до ее значения в объеме стали на уровне 200 HV.

С ростом  $q_p$  от 6.5 до 8.5 ГВт/м<sup>2</sup> при ЭВЛ микротвердость поверхности линейно увеличивается от 4.5 до 6.0 и от 5.4 до 7.2 раза при n = 1.6 и 3.5 соответственно (рис. 4а). Влияние на микротвердость поглощаемой плотности мощности тем более сильное, чем выше концентрация бора в плазменной струе. Поведение микротвердости в приповерхностном слое отличается от ее поведения на поверхности тем, что при низком содержании бора зависимость микротвердости от поглощаемой плотности не проявляется. С ростом поглощаемой плотности мощности глубина зоны легирования и толщина приповерхностного слоя с высоким уровнем упрочнения с ростом концентрации бора в плазменной струе увеличиваются в



**Рис. 4.** Изменение микротвердости (а), глубины *z* зоны ЭВЛ и глубины приповерхностного слоя  $z_2$  (б) после обработки в различных режимах ( $\blacksquare$ ,  $\Box$  – поверхность зоны ЭВЛ,  $\bullet$ ,  $\bigcirc$  – приповерхностный слой зоны ЭВЛ).

1.5 и 2.0 раза соответственно (рис. 46). При последующей ЭПО глубина упрочнения возрастает более чем в три раза (до 80 мкм), при этом микротвердость уменьшается, оставаясь на высоком уровне. Максимальная микротвердость на поверхности и в приповерхностном слое после обработки составляет 1000 и 800 HV при времени импульсов 100 и 200 мкс соответственно.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено увеличение шероховатости поверхности зоны электровзрывного боромеднения стали марки 45 с ростом поглощаемой плотности мощности и массы порошка бора. Последующая ЭПО приводит к уменьшению шероховатости и появлению на поверхности кратеров вместо следов радиального течения. Строение зоны ЭВЛ, общая толщина которой достигает 25 мкм, по глубине включает в себя покрытие, приповерхностный, промежуточный и приграничный слои. Последующая ЭПО приводит к объединению покрытия с приповерхностным слоем и увеличению глубины зоны упрочнения до 80 мкм. При этом вблизи поверхности формируется структура ячеистой или дендритной кристаллизации, в глубине — зеренная структура.

Установлено неоднородное распределение легирующих элементов по объему зоны легирования и выравнивание его при последующей ЭПО. Увеличение поглощаемой плотности мощности и общего времени воздействия ЭПО приводит к росту междендритного расстояния, диаметра зерен и размеров мартенситных игл в глубине.

Микротвердость поверхности после ЭВЛ увеличивается с ростом поглощаемой плотности мощности и концентрации бора и достигает 1400 HV. При последующей ЭПО уровень микротвердости уменьшается до 800 HV. Улучшение физико-механических свойств зоны легирования обусловлено формированием закалочных структур, включающих субмикрокристаллические упрочняющие фазы боридов FeB, Fe<sub>2</sub>B, FeB<sub>2</sub>, карбоборида Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub> и карбида B<sub>4</sub>C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цвиркун О.А., Будовских Е.А., Багаутдинов А.Я., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. // Известия вузов. Черная металлургия. 2007. № 6. С. 40.

- 2. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 2003. 784 с.
- 3. Приданцев М.В., Давыдова Л.И., Тамарина И.А. Конструкционные стали (справочник). М.: Металлургия, 1980. 288 с.
- 4. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технические процессы лазерной обработки. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 664 с.
- 5. *Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г.* Пластичность борированных слоев. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 384 с.
- 6. *Марусин М.В., Щукин В.Г., Марусин В.В. //* ФиХОМ. 2010. № 5. С. 67.
- 7. *Марусин М.В., Щукин В.Г., Филимоненко В.Н., Марусин В.В. //* Физика и химия обработки материалов. 2003. № 4. С. 54.
- 8. *Астапова Е.С., Борилко А.С., Глабец Т.В.* // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. 2012. № 59. С. 37.
- 9. Фельдштейн Е.Э., Кардаполова М.А., Гайда Р., Хородыски Б., Кавальчук О.В. // Трение и износ. 2013. Т. 34. № 2. С. 175.
- 10. Григорьянц А.Г., Смирнова Н.А. // Технология машиностроения. 2011. № 11. С. 52.
- Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Коновалов С.В., Коваль Н.Н., Громов В.Е. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008. № 12(642). С. 10.
- 12. *Бурнышев И.Н., Валиахметова О.М., Мутагарова С.А.* К вопросу борирования сталей // Вестник ИжГТУ. 2007. № 4. С. 124.
- 13. Баландин Ю.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 3. С. 27.

# Structure and Properties of Steel 45 Surface after Electroexplosive Borocoppering and Electron Beam Treatment

E. S. Vashchuk<sup>1, \*</sup>, E. A. Budovskikh<sup>2</sup>, K. V. Aksenova<sup>2</sup>, L. P. Bashchenko<sup>2</sup>, V. E. Gromov<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, Prokopyevsk, 653039 Russia <sup>2</sup>Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654007 Russia

\*e-mail: vashuk2012@bk.ru

\*\*e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

We investigated the regularities of the formation of the surface relief, the distribution of elemental and phase compositions over depth, and an increase in the microhardness of the surface of steel 45, depending on the parameters of electroexplosive borocoppering and subsequent electron-beam treatment. It is shown that the structure of the zone of electroexplosive alloying with a thickness of up to 25  $\mu$ m in depth includes a coating, near-surface, intermediate, and boundary layers. With an increase in the absorbed power density and the weight of boron powder, the surface roughness of the electroexplosive borocoppering zone and microhardness increase up to 1400 HV. Subsequent processing by a pulsed electron beam leads to the unification of the coating with the surface layer, an increase in the depth of the hardening zone to 80  $\mu$ m, and a decrease in the roughness of the alloying zone is due to the formation of submicro- and nanocrystalline quenching structures containing hardening phases.

**Keywords:** steel 45, electroexplosive borocoppering, electron-beam treatment, surface relief, distribution of elemental and phase composition over depth, microhardness.