

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 2, 2021

---

---

Углеродородные пленки из токамака T-10 как накопитель изотопов водорода и углеводов	
<i>Н. Ю. Свечников, М. Бржезинская, В. Г. Станкевич, А. М. Лебедев, Л. П. Суханов, R. Dharmarajan, К. А. Меньшиков</i>	3
Структурно-морфологические и спектральные характеристики гибридных биоактивных медь-, селен- и серебросодержащих наносистем на основе поли-4-акрилоилморфолина	
<i>С. В. Валужева, М. Э. Вылегжанина, К. А. Митусова, М. А. Безрукова, О. В. Назарова, Ю. И. Золотова, Е. Ф. Панарин</i>	15
Прозрачные проводящие слои на основе ZnO, полученные магнетронным распылением композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn: часть 2	
<i>А. Х. Абдуев, А. К. Ахмедов, А. Ш. Асваров, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский</i>	27
Исследование морфологии и магнитных свойств островковых пленок Fe с антиферромагнитным слоем	
<i>Л. А. Фомин, А. В. Черных, В. А. Березин, Е. А. Вилков</i>	34
Оптические свойства пленок нитридов алюминия, кремния и нанокompозитных покрытий Al–Si–N, осажденных реактивным магнетронным распылением	
<i>Ф. В. Конусов, С. К. Павлов, А. Л. Лаук, А. В. Кабышев, Р. М. Гадиров</i>	45
Расчет прохождения протонов через высоконаполненный полиимидный композит	
<i>В. И. Павленко, Н. И. Черкашина, А. В. Носков</i>	54
Особенности морфологии и структуры тонких пленок кремния	
<i>А. В. Новак, В. Р. Новак, Д. И. Смирнов, А. В. Румянцев</i>	60
Особенности фазового состава пленок, полученных методом одновременного электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей	
<i>З. М. Хамдохов, З. Х. Калажоков, А. В. Наумкин, Б. С. Карамурзов, Х. Х. Калажоков, В. А. Тарала, С. О. Крандиевский</i>	67
Влияние поверхностного натяжения на диффузию углерода в наночастицу катализатора	
<i>С. В. Булярский, Е. П. Кицюк, А. В. Лакалин, А. А. Павлов, Р. М. Рязанов</i>	73
Особенности роста кристаллических пленок <i>n</i> -кватерфенила из капель раствора на подложках	
<i>Г. А. Юрасик, А. А. Кулишов, П. В. Лебедев-Степанов, О. В. Борщев, В. А. Постников</i>	78
Физико-химические свойства полупроводниковых адсорбентов систем InP–CdB <sup>VI</sup>	
<i>И. А. Кировская, А. О. Эккерт, Е. В. Миронова, Р. В. Эккерт, И. Ю. Уманский</i>	88
Структурные изменения поверхности сплава АК5М2 при воздействии интенсивного импульсного электронного пучка	
<i>С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, Д. В. Загуляев, Д. Ф. Якупов, А. М. Устинов, Д. А. Косинов</i>	94
Исследование структуры поверхностного слоя стали 40Х после черновой и получистовой механической обработки резанием	
<i>М. В. Пимонов, Д. А. Романов, Х. Чен</i>	102

---

---

# Contents

---

---

No. 2, 2021

---

---

T-10 Tokamak Hydrocarbon Films as Storage of Hydrogen and Hydrocarbon Isotopes <i>N. Yu. Svechnikov, M. Brzhezinskaya, V. G. Stankevich, A. M. Lebedev, L. P. Sukhanov, R. Dharmarajan, K. A. Menshikov</i>	3
Structural-Morphological and Spectral Characteristics Hybrid Bioactive Copper-, Selenium- and Silver-Containing Nanosystems Based on Poly-4-Acryloylmorpholine <i>S. V. Valueva, M. E. Vylegzhanina, K. A. Mitusova, O. V. Nazarova, M. A. Bezrukova, Yu. I. Zolotova, E. F. Panarin</i>	15
ZnO-Based Transparent Conductive Layers Deposited by Magnetron Sputtering of a Composite Cermet Target ZnO:Ga–Zn: Part 2 <i>A. Kh. Abduev, A. K. Akhmedov, A. Sh. Asvarov, A. E. Muslimov, V. M. Kanevsky</i>	27
Study of Morphology and Magnetic Properties of Island Fe Films with Antiferromagnetic Layer <i>L. A. Fomin, A. V. Chernykh, V. A. Berezin, E. A. Vilkov</i>	34
Optical Properties of Aluminum, Silicon Nitride Films and Al–Si–N Nanocomposite Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering <i>F. V. Konusov, S. K. Pavlov, A. L. Lauk, A. V. Kabyshev, R. M. Gadirov</i>	45
Calculation of Proton Passage Through a Highly Filled Polyimide Composite <i>V. I. Pavlenko, N. I. Cherkashina, A. V. Noskov</i>	54
Features of the Morphology and Structure of Thin Silicon Films <i>A. V. Novak, V. R. Novak, D. I. Smirnov, A. V. Rumyantsev</i>	60
Features of the Phase Composition of Films Prepared by Simultaneous Electric Arc Sputtering of Graphite and Chromium from Two Evaporators <i>Z. M. Khamdokhov, Z. Kh. Kalazhokov, A. V. Naumkin, B. S. Karamurzov, Kh. Kh. Kalazhokov, V. A. Tarala, S. O. Krandievsky</i>	67
The Effect of Surface Tension on the Carbon Diffusion into a Catalyst Nanoparticle <i>S. V. Bulyarskiy, E. P. Kitsyuk, A. V. Lakalin, A. A. Pavlov, R. M. Ryazanov</i>	73
Features of <i>p</i> -Quaterphenyl Crystal Films Growth from Solution Drops on Substrates <i>G. A. Yurasik, A. A. Kulishov, P. V. Lebedev-Stepanov, O. V. Borshchev, V. A. Postnikov</i>	78
Physical and Chemical Properties of Semiconductor Adsorbents of the InP–CdB <sup>VI</sup> Systems <i>I. A. Kirovskaya, A. O. Ekkert, E. V. Mironova, R. V. Ekkert, I. Yu. Umanskiy</i>	88
Structural Changes in the Surface of the AK5M2 Alloy under the Influence of an Intense Pulsed Electron Beam <i>S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov, D. V. Zaguliaev, D. F. Yakupov, A. M. Ustinov, D. A. Kosinov</i>	94
Study of the Structure of the Surface Layer of Steel 40X after Rough and Semi-Finished Machining <i>M. V. Pimonov, D. A. Romanov, H. Chen</i>	102

---

---

УДК 544.23.022:544.171.44:544.723.3:544.173:620.93

## УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ТОКАМАКА Т-10 КАК НАКОПИТЕЛЬ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2021 г. Н. Ю. Свечников<sup>a, \*</sup>, М. Бржезинская<sup>c</sup>, В. Г. Станкевич<sup>a</sup>, А. М. Лебедев<sup>a</sup>,  
Л. П. Суханов<sup>a, b</sup>, R. Dhargmarajan<sup>d</sup>, К. А. Меньшиков<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, 141700 Россия

<sup>c</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, 12489 Germany

<sup>d</sup>Global Centre for Environmental Remediation, University Drive, Callaghan, NSW 2308 Australia

\*e-mail: svechnikov47@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

Представлены результаты исследования свойств и структурных особенностей аморфных углеводородных пленок  $CD_x$  ( $x \sim 0.5$ ), полученных в плазменном разряде токамака Т-10, которые характеризуют эти пленки как углеводородную систему с состояниями углерода  $sp^3 + sp^2$  (преимущественно с  $sp^3$ -состояниями). Пленки образуют разветвленную трехмерную углеродную сеть с фрактальной структурой и высокой удельной поверхностью. Такая система  $CD_x$  способствует накоплению и хранению как изотопов водорода, так и углеводородов в стабильном состоянии. Ее десорбционные характеристики могут быть улучшены каталитическим эффектом примесей железа.

**Ключевые слова:** аморфные углеводородные пленки, нанографит, удельная поверхность, термостимулированная десорбция, порог термодесорбции, хемосорбция, “железный” катализ, фрактальная (самоафинная) структура, рентгеновское поглощение, предкраевой пик, координационное число.

**DOI:** 10.31857/S102809602102014X

### ВВЕДЕНИЕ

Водород является одним из наиболее перспективных источников энергии, поскольку это самый распространенный элемент на Земле и во Вселенной с неограниченными запасами. Он характеризуется большой удельной теплотой сгорания – 140 МДж/кг, что в три раза выше, чем у бензина, а его применение не угрожает экологии, так как в процессе сгорания водорода в воздухе могут образовываться лишь в незначительном количестве оксид азота  $NO_2$  и пары воды.

Углеродные наноматериалы благодаря низкой плотности, высокой удельной поверхности, термической и химической стабильности, простоте и дешевизне производства считают одними из наиболее перспективных материалов для хранения и транспортировки водорода. В последние десятилетия большое внимание привлекают углеродные нанотрубки [1], графитовые нановолокна и механически размолотый в шаровых мельницах нанографит [2]. Эти материалы перспективны для увеличения содержания изотопов водорода и снижения температуры термодесорбции, в том числе с использованием катализаторов для

уменьшения энергии активации десорбции. Сюда также можно отнести аморфные углеродные матрицы с высоким содержанием водорода (дейтерия) на основе углеродных пленок из плазменных разрядов токамаков [3], т.е. аморфные пленки  $CD_x$  ( $x \sim 0.5$ ), образующиеся на стенках вакуумной камеры при температуре 300–400 К в результате эрозии графитовых элементов под действием дейтериевых плазменных разрядов токамака Т-10 (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва). Углеводородные пленки  $CD_x$  являются основным накопителем изотопов водорода в токамаке. Не только изотопы водорода, но и углеводородные радикалы (состоящие из компонентов D, H) группы метана  $C_1$  ( $CH_n$ ,  $n = 1–3$ ), а также группы  $C_2$  ( $C_2H_n$ ,  $n = 1–5$ ) и  $C_3$  ( $C_3H_n$ ,  $n = 1–7$ ) могут быть получены во время термодесорбции, причем при более низких температурах, чем в случае десорбции  $H_2$  и  $D_2$ . Это важно и для практических целей, поскольку применение метановодородных смесей с высоким содержанием водорода (до 50%) в качестве топливного газа помогает существенно улучшить как эксплуатационные характеристики, так и снизить расход топливного газа [4].

Важно отметить, что кривая термодесорбции дейтерия  $D_2$  для пленок  $CD_x$  в диапазоне 400–1000 К [5] сопоставима с кривой термодесорбции для наноструктурированного порошка графита, механически измельченного до размеров кристаллитов менее 4 нм в атмосфере водорода при давлении 1 МПа и показавшего водородную сорбционную емкость 6 мас. % [6]. Обе упомянутые углеродные системы содержат каталитические примеси Fe ~ 1 ат. %. Так, в случае пленок  $CD_x$  примесь Fe образуется при эрозии стенок вакуумной камеры под действием плазменных разрядов, а в случае наноструктурированного порошка графита она возникает в результате измельчения графита стальными шариками в шаровой мельнице (так называемая механоактивация как один из методов проведения твердотельных реакций). Присутствие дисперсной каталитической примеси железа (3d-металл) способствует увеличению эффективности адсорбции водорода в обеих углеродных системах с преобладанием хемосорбции, а также понижает порог термодесорбции. Эти факты вместе с наблюдаемой близостью спектров рентгеновского рассеяния и комбинационного рассеяния обуславливают схожесть спектров термодесорбции в обеих системах [5].

В настоящей работе рассмотрены сравнительные характеристики термодесорбционных свойств пленок  $CD_x$  и размолотого в шаровых мельницах нанографита, а также проведено сравнение удельных поверхностей обеих систем. Получены новые данные о спектрах рентгеновского поглощения пленок  $CD_x$ , касающиеся предкраевых пиков как вблизи СК-края, так и вблизи FeK-края, которые выявляют структурные особенности пленок. Эти данные важны для характеристики пленок  $CD_x$  как систем с состояниями  $sp^3 + sp^2$  с высоким атомарным содержанием изотопов водорода D/C (H/C) и высокой долей состояний  $sp^3$ , а также для согласования с фрактальной (самоафинной) структурой пленок  $CD_x$  [3], образующих разветвленную трехмерную углеродную сеть. Она способствует накоплению большого количества изотопов водорода и углеводородов семейств  $C_1-C_3$  в термически стабильных матрицах с преобладанием хемосорбционных связей C–H(D), а десорбционные свойства пленок могут быть улучшены с помощью имеющихся в них примесей железа, каталитический эффект которых понижает порог термодесорбции [7].

Также на основе анализа предкраевого пика в спектре поглощения вблизи FeK-края примеси железа (менее 1 ат. %), существующего в виде кластеров  $FeC_{6,2}$  [8], спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) пленок  $CD_x$  и литературных данных о предкраевых пиках железосодержащих минералов сделано предположение о

физическом смысле координационного числа (КЧ) 6.2 для примеси Fe. Оно означает усредненное значение в случае неупорядоченных углеродных пленок  $CD_x$  с фрактальной (самоафинной) структурой, когда помимо основной доли примесей Fe с КЧ = 6 могут быть примеси с другими координационными числами, например 4 (подтверждено данными ЭПР [8]), 5 и, возможно, 8.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Во время плазменных разрядов токамака T-10 обращенные к плазме компоненты из мелкозернистого плотного графита МПГ-8, а именно лимитер и кольцевая диафрагма, предназначенные для удержания центральной плазмы и защиты стенок камеры от тепловой нагрузки и срывов плазмы, подвергаются физическому и химическому распылению. Аморфные пленки  $CD_x$  с высоким отношением D/C (H/C) были получены вне “прямого видения” центральной дейтериевой плазмы в результате эрозии и переосаждения на стенках вакуумной камеры токамака T-10 при температуре 300–400 К под многократным воздействием как плазменных рабочих разрядов, так и чистящих разрядов низкотемпературной плазмы [3, 7].

Максимальная атомарная доля изотопов водорода (H + D)/C может возрасти до ~1–2 для образцов с высокой долей состояний  $sp^3$  в результате хемосорбции C–H(D) без учета влияния физической адсорбции. Пленки  $CD_x$  толщиной ~20–30 мкм и плотностью менее  $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  образуются на стенках дивертора в результате распыления графитовых элементов частицами плазмы (нейтральными частицами, ионами и электронами с энергией менее 1 кэВ) и совместного осаждения углерода с изотопами водорода из плазмы, а также при последующих переосаждениях. Речь идет о воздействии около 1600 рабочих разрядов D-плазмы длительностью 1 с и чистящих разрядов низкотемпературной плазмы общей длительностью около 1000 ч.

Важно отметить, что указанное переосаждение дает более высокий (на один–два порядка) квантовый выход углеводородов с разупорядоченной аморфной рыхлой структурой со свободной валентностью (оборванными связями) по сравнению с эрозией упорядоченного графита [9]. В результате образуются пленки с большой удельной поверхностью, необходимой для накопления водорода. Достигнув толщины ~20–30 мкм, они, испытывая внутреннее напряжение, начинают распадаться на “чешуйки” площадью ~1 см<sup>2</sup>, отслаиваясь от стенок камеры и падать. Эти пленки могут и дальше накапливать изотопы водорода до толщин ~100 мкм при более длительном времени работы токамаков (~6000 разрядов) с угле-

родными стенками [10]. Углеводородные пленки  $CD_x$  обладают химической и радиационной стойкостью, как и их модельные аналоги, получаемые в лабораторных плазменных установках, – полимерные пленки  $\alpha$ -C:H(D), т.е. с большой долей состояний  $sp^3$  и большим отношением H/C.

В настоящей работе использовали следующие экспериментальные методы: термогравиметрический анализ, термодесорбционную спектроскопию с масс-спектрометрическим анализом, а также спектроскопию рентгеновского поглощения вблизи K-края углерода и железа. NEXAFS-спектры C1s были измерены на российско-германском канале (RGL) накопителя BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin (Берлин, Германия) [11] путем регистрации полного выхода рентгеновской фотоэмиссии электронов в режиме измерения тока утечки с образца. Для уменьшения эффекта поверхностной зарядки чешуйки  $CD_x$  впрессовывали в индиевую фольгу. Измерения проводили при энергии фотонов  $h\nu = 275$ – $330$  эВ с шагом  $0.05$  эВ при угле падения фотонов на образец  $\sim 45^\circ$  в вакууме  $2 \times 10^{-10}$  мбар. В окрестности СК-края поглощения разрешение монохроматора составляло  $\sim 70$  мэВ. Спектры поглощения нормировали на падающий фотонный поток путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности кристалла золота, установленного на держателе манипулятора. Спектры поглощения NEXAFS калибровали по энергии с помощью измерения спектра поглощения  $C_{60}$  по позиции резонанса C1s  $\rightarrow \pi^*(C=C)$  при  $284.5$  эВ.

Спектры EXAFS вблизи края FeK-края ( $7100$  эВ) примеси Fe в пленках  $CD_x$  измеряли на “Станции EXAFS спектроскопии” (энергетический диапазон  $4.5$ – $31$  кэВ с монохроматором Si(111)) на накопителе синхротронного излучения ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН. Энергетическое разрешение составляло  $6000$ , а область измеряемых межатомных расстояний  $0.15$ – $0.8$  нм ( $\pm 1\%$ ). Спектры измеряли во флуоресцентном режиме и обрабатывали общепринятыми методами [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термогравиметрический анализ и оценка удельной поверхности пленок $CD_x$

Об удельной поверхности пленок  $CD_x$  по отношению к водороду свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 1) относительных потерь обезгаживаемой массы при нагреве, которые можно связать с литературными данными. ТГА-измерения проводили на стандартном оборудовании – термогравиметрическом анализаторе TA 2050 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) в Университете Сингапура. Оборудование позволяет одновременно измерять по-

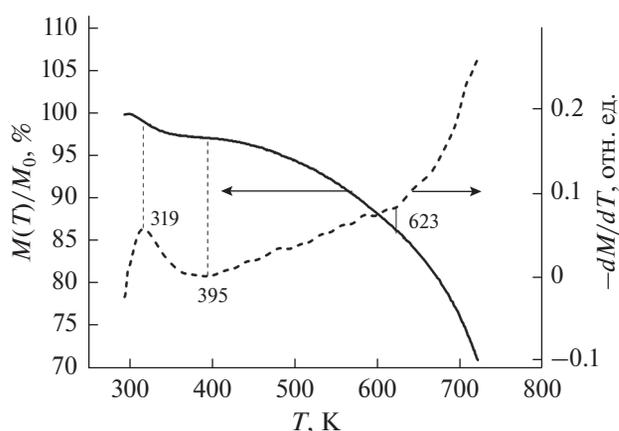


Рис. 1. Термогравиметрический анализ пленки  $CD_x$ : относительное изменение массы пленки  $M(T)/M_0$  (сплошная линия) и ее производной  $-dM/dT$  (пунктир) в зависимости от температуры в результате частичной десорбции изотопов водорода и углеводородов при нагреве в проточной атмосфере чистого азота.

тери массы  $M(T)/M_0$  (в результате эрозии пленки и частичной десорбции изотопов водорода и углеводородов) и ее производной  $-dM/dT$  от температуры (рис. 1), т.е. в режиме ТГА + ДТА (дифференциально-термический анализ). Точность установившегося баланса поддона для взвешивания нагреваемых образцов составляет  $\pm 0.1\%$ , а чувствительность метода –  $0.2$  мкг. Нагрев пленки  $CD_x$  от  $296$  до  $723$  К со скоростью  $20.7$  К/мин проводили в проточной атмосфере ( $50$  мл/мин) чистого азота  $99.5\%$ , когда кислородсодержащие примеси  $CO$  ( $5$  мд),  $CO_2$  ( $300$  мд),  $O_2$  ( $50$  мд),  $H_2O$  ( $67$  мд) составляли в сумме  $0.042\%$ . Начальная масса пленочных чешуек, помещенных в алюминиевый тигель, составляла  $M_0 = 1.2$ – $2.3$  мг.

Как видно из рис. 1, первый максимум производной наблюдается около  $319$  К и обусловлен физической сорбцией. Постоянный рост потери массы начинается с температуры  $395$  К, при которой она равна  $3.5\%$ . Однако область заметного роста скорости потери массы пленки видна при  $T > 623$  К, где потери составляет уже  $14\%$  от первоначальной массы. В [13] потеря массы “мягких” аморфных пленок  $\alpha$ -C:D и  $\alpha$ -C:D:H (где  $(H + D)/C \approx 1$ ), т.е. близких к пленкам  $CD_x$ , при нагреве в сверхвысоком вакууме до  $623$  К со скоростью  $17$  К/мин составила около  $17\%$ , что недалеко от  $14\%$  для пленок  $CD_x$ . Потеря массы  $14\%$  соответствует сорбционной емкости около  $200$  м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, как следует из типичной зависимости сорбционной емкости от доли потери массы для аналогичных аморфных пленок  $\alpha$ -C:H с высокой долей  $sp^3$ -состояний  $\sim 0.6$  и плотностью около  $1$  г·см<sup>-3</sup> [14]. Таким образом, при нагреве от комнатной температуры до  $623$  К удельная поверхность пленок  $CD_x$  возрастает от первоначальной  $\sim 30$  до

$\sim 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  за счет дополнительного открытия микропор. Рост производной  $-dM/dT$  при  $T > 623 \text{ К}$ , как будет показано ниже, согласуется с термодесорбцией углеводородов  $\text{C}_x\text{H}(\text{D})_y$  и с началом роста первого (из двух основных) пиков десорбции  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ .

Качественное объяснение сказанного состоит в том, что пористость присуща полимероподобным пленкам а-С:Н с большим содержанием водорода [15], полученным при низкой температуре осаждения  $\sim 300 \text{ К}$ , а высокая концентрация атомарного водорода препятствует диффузии адсорбированных частиц к поверхности или внутри объема, что и приводит к образованию пор. Видимая в электронный и оптический микроскопы поверхность пленок  $\text{CD}_x$  при  $300 \text{ К}$  имеет дефекты в виде кратеров и блистеров микронных размеров, образовавшихся в результате воздействия ионов плазмы, электронов и нейтральных частиц, которые создают дополнительные адсорбционные центры для изотопов водорода. Кроме того, преимущественное образование фазы  $sp^3$  с высокой долей Н(D)/С в пленках  $\text{CD}_x$  ( $\text{CH}_x$ ) из первоначально ненасыщенных состояний  $sp^2$  (т.е. от эрозии графита) связано с большим потоком тепловых, т.е. химически активных атомов Н(D) в плазме токамака [16].

#### Термодесорбция и влияние железного катализа

Напомним, что спектры термодесорбции пленок  $\text{CD}_x$  для  $\text{D}_2$  ( $\text{H}_2$ ) [4] в интервале температур  $400\text{--}1000 \text{ К}$  состоят из двух групп пиков: широкой полосы при  $450\text{--}800 \text{ К}$  с максимумом около  $750 \text{ К}$  (слабосвязанные состояния) и узкого асимметричного пика в области  $900\text{--}1000 \text{ К}$  с максимумом при  $970 \text{ К}$  (сильно связанные состояния). Десорбция  $\text{H}_2$  начинается около  $500 \text{ К}$ ,  $\text{D}_2$  — после  $600 \text{ К}$ , а десорбция углеводородов  $\text{C}_x\text{H}_y$  заканчивается преимущественно до  $\sim 700 \text{ К}$ .

Как сообщалось, спектры термодесорбции  $\text{D}_2$  пленок  $\text{CD}_x$  [5] и механически размолотого порошка наноструктурного графита [6] близки, и оба спектра были измерены при одинаковой скорости нагрева  $10 \text{ К/мин}$ . В [6] использовали планетарную шаровую мельницу (со стальными шариками) при измельчении в атмосфере водорода под давлением  $1 \text{ МПа}$  при комнатной температуре в течение  $80 \text{ ч}$  до размеров кристаллитов графита менее  $4 \text{ нм}$ . Водородная сорбционная емкость нанографита  $6 \text{ масс. \%}$ , а его удельная поверхность при комнатной температуре составила  $\sim 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что оказалось ниже отмеченной выше удельной поверхности  $\sim 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  пленок  $\text{CD}_x$ . Близость спектров термодесорбции и наблюдаемая близость спектров рентгеновского и комбинационного рассеяния указывают на определенную

схожесть процессов термодесорбции, происходящих в обеих системах в данном температурном диапазоне. Кроме того, минимально достижимые размеры  $sp^2$ -кристаллитов наноструктурного графита менее  $4 \text{ нм}$  [5] оказались близкими к размеру минимального фрактального агрегата  $sp^2 \sim 2\text{--}3 \text{ нм}$ , состоящего из графеноподобных кластеров  $9 \times \times \text{C}_{13}$  во фрактальной (самоафинной) модели пленок  $\text{CD}_x$  [3], где графеноподобный кластер  $\text{C}_{13}$  состоит из трех взаимосвязанных бензольных колец. Поэтому представленные данные об энергии активации десорбции  $\text{H}_2$  [6] были использованы для интерпретации пиков термодесорбции пленок  $\text{CD}_x$ , соответствующих двум основным состояниям адсорбции изотопов водорода: слабосвязанному состоянию с энергией активации десорбции на атом водорода  $E_a \approx 0.65 \text{ эВ}$  с прыжковой атомарной диффузией между  $sp^2$ -кластерами и последующей быстрой рекомбинацией  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ , а также сильно связанному состоянию с  $E_a \approx 1.25 \text{ эВ}$  на атом и резонансным механизмом десорбции [5].

Кривая термодесорбции с максимумами около  $730$  и  $1000 \text{ К}$ , близкая к кривой пленок  $\text{CD}_x$ , представлена также в [17] для нанографита, размолотого под давлением  $\text{H}_2$   $1 \text{ МПа}$ , сорбционная емкость которого  $6 \text{ масс. \%}$ . Показано, что используемая твердотельная реакция размалывания графеновых листов стальными шарами приводит к созданию активных дефектов с последующей диссоциацией молекул  $\text{H}_2$  и хемосорбцией атомарного водорода. В случае аморфных пленок а-С:Н:Me (Me — металл) при относительных концентрациях микропримесей металлов  $\sim 1 \text{ ат. \%}$  обычно наблюдается их относительно равномерное растворение в аморфной матрице, и с ростом концентрации примесей металлы могут образовывать либо нанокластеры (особенно в случае переходных металлов, не реагирующих с углеродом), либо карбиды, но при определенных условиях [18].

Основным экспериментальным результатом влияния на термодесорбцию примесей Fe (менее  $1 \text{ ат. \%}$ ) в пленках  $\text{CD}_x$  является уменьшение температуры, при которой наблюдается узкий пик десорбции  $\text{D}_2$  вблизи  $970 \text{ К}$ , на  $-24 \text{ К}$ , а также увеличение доли слабосвязанных адсорбционных состояний в широкой полосе термодесорбции  $\sim 750 \text{ К}$ . Это происходит при росте содержания примеси Fe на  $\sim 1 \text{ ат. \%}$ , т.е. в результате снижения десорбционного порога благодаря частичной гибридации  $\text{Fe}3d\text{--}C2p$  при нагревании [7]. Снижение порога десорбции при железном катализе для пленок  $\text{CD}_x$  подтверждают и модельные расчеты [7]. Так, для описания уменьшения температуры десорбции была предложена структурная кластерная модель, основанная на взаимодей-

ствии иона  $\text{Fe}^+$  ( $S = 5/2$ ) с молекулой 1,3-циклогексадиена  $\text{C}_6\text{H}_8$  с использованием методов *ab initio* квантовой химии [7], и было установлено снижение активационного барьера термодесорбции примерно на 1 эВ.

Аналогичное уменьшение порога термодесорбции водорода на 50 К, а также двукратное увеличение десорбируемого количества водорода до 9.6 масс. % описано в случае размолотого наногрфита при давлении 3 бар  $\text{H}_2$  с примесью наночастиц железа 0.5 масс. % [19]. Действительно, высокодисперсные наночастицы металлического катализатора, например Fe, присутствующие также в пленках  $\text{CD}_x$  в виде частиц примесей размером около 1 нм и не вступающие в химическое взаимодействие с углеродом, в несколько раз увеличивают сорбционную емкость углеродной матрицы даже при комнатной температуре. Это увеличивает площадь поверхности для эффективной диссоциации адсорбированных молекул  $\text{H}_2$ , в особенности на металлических частицах, с целью облегчения последующего транспорта атомарного водорода в углеродной матрице и адсорбции [20]. Однако данный механизм не проверен экспериментально для пленок  $\text{CD}_x$ .

#### Термодесорбция углеводородов при $T \approx 450$ и $680$ К

На рис. 2 показан сравнительный масс-спектр термодесорбции пленок  $\text{CD}_x$  для десорбируемых масс в диапазоне  $M/z = 1-50$  а.е.м. при температуре  $T \approx 450$  К (сплошная линия), т.е. в области начала десорбции  $\text{H}_2$ , и около 680 К (точечная линия), т.е. в области роста десорбции первого пика  $\text{D}_2$  около 700 К. Скорость нагрева составила 10 К/мин, как при десорбции  $\text{D}_2$ , а масс-спектр измеряли с помощью квадрупольного масс-спектрометра АПДМ-1. Масс-спектр десорбции при  $T \sim 680$  К представлен также в табл. 1, в которой указаны основные, наиболее заметные по величине массы с поправкой на сечение диссоциативной ионизации электронами в ионизаторе масс-спектрометра [21]. Как видно из рис. 2 и табл. 1, помимо водородных изотопомеров  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$ , присутствуют несколько углеводородных семейств, включая метановую группу  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$ ,  $\text{CD}_2$ ,  $\text{CD}_3$  и так далее вместе с семействами  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  соответственно для масс  $M/z = 26-34$  и  $40-42$ . При 680 К парциальный вклад  $\text{CO}$  кажется незначительным, поскольку сигнал  $\text{CO}_2$  ( $M/z = 44$ ) едва заметен на рис. 2, то же касается и малого вклада  $\text{O}_2$ . Поэтому возможное присутствие масс  $\text{OH}$ ,  $\text{OD}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  ( $M/z = 17, 18, 20$ , в табл. 1 показаны в скобках) представляется незначительным. Интересно, что интенсивность сигналов с  $M/z = 42$  ( $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{D}_3$ ) и  $44$  ( $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ ) при  $T \sim 450$  К оказалась даже выше, чем при 680 К.

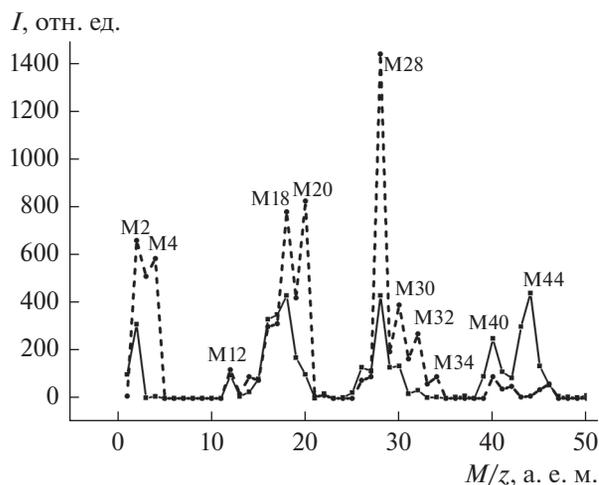


Рис. 2. Сравнительный масс-спектр термодесорбции углеводородов с  $M/z = 1-50$  а. е. м. пленок  $\text{CD}_x$  для  $\sim 450$  К (сплошная линия) и  $\sim 680$  К (пунктир) с поправкой на сечение диссоциативной ионизации.

Известно, что образование тяжелых углеводородов в токамаках становится доминирующим под воздействием потоков тепловых атомов водорода из плазмы, а образование метана происходит при более высокой энергии ионов  $\sim 1$  кэВ, когда метан образуется в конце пробега иона в углероде в процессе термализации [22]. Метан  $\text{CH}_4$  с насыщенными связями, т.е. химически наиболее стабильный продукт эрозии, является преимущественным продуктом химической эрозии углерода под действием энергетических ионов в токамаке. Приведенные в табл. 1 фрагменты углеводородных семейств  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  ( $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{D}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4 + \text{C}_3\text{D}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{D}_3$  и другие) также регистрировали другие авторы при термодесорбции пленок из токамака, осажженных на графитовых тайлах [22, 23], а также из пленок а-С:Н [24]. Возможно, что семейство метана является базовым элементом в формировании пленок  $\text{CD}_x$  и способствует также образованию тяжелых углеводородов в группах  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ .

Как следует из проведенных экспериментов и [23, 25], начало десорбции  $\text{H}_2$  совпадает с началом десорбции углеводородов  $\text{C}_x\text{H}(\text{D})_y$ . Начало термодесорбции водорода обычно объясняют тем, что десорбция хемосорбированного водорода связана с десорбцией углеводородных фрагментов, включая семейство метана  $\text{CH}_n$  как наиболее распространенной группы углеводородов. Для пленок  $\text{CD}_x$  было установлено, что тяжелые углеводороды и семейство метана  $\text{CH}(\text{D})_n$  начинают десорбироваться при более низкой температуре, чем дейтерий, что согласуется с данными других работ о термодесорбции из графита в токамаке и из пленок а-С:Н. Причина состоит в том, что

**Таблица 1.** Масс-спектр термодесорбции углеводородов с  $M/z = 1-42$  а. е. м. для пленок  $CD_x$  при  $T \sim 680$  К

$M/z$	Возможные радикалы	Интенсивность, отн. ед.	$M/z$	Возможные радикалы	Интенсивность, отн. ед.
1	H	9	20	$CD_4 (+D_2O)$	825
2	$H_2 (+D)$	660	26	$C_2H_2 + C_2D$	75
3	HD	510	27	$C_2H_3 + C_2DH$	90
4	$D_2$	585	28	$C_2H_4 + C_2D_2 (+CO)$	1440
12	C	120	29	$C_2H_5 + C_2D_2H$	195
13	CH	18	30	$C_2H_6 + C_2D_3$	390
14	$CH_2 + CD$	90	31	$C_2D_3H$	165
15	$CH_3 + CDH$	75	32	$C_2D_4 (+O_2)$	270
16	$CH_4 + CD_2$	300	33	$C_2D_4H$	60
17	$CD_2H (+OH)$	312	34	$C_2D_5$	90
18	$CD_3 (+H_2O + OD)$	780	40	$C_3H_4 + C_3D_2$	90
19	$CD_3H$	420	42	$C_3H_6 + C_3D_3$	50

Примечание. Показана основная часть масс (рис. 2) с поправкой на сечение ионизации. В скобках указаны менее вероятные массы.

энергия взаимодействия тяжелых углеводородов, адсорбированных на графите, с поверхностью составляет  $\sim 50$  мэВ на атом углерода [26, 27], что приближается к энергии поступательного движения десорбируемых фрагментов  $3/2k_B T$  при 400 К. Колебательные моды C–H ( $\sim 1000-3000$  см $^{-1}$ , или  $\sim 0.1-0.4$  эВ) усиливают этот процесс, что способствует высокой вероятности фрагментации при десорбции тяжелых углеводородов. После десорбции заметной доли тяжелых углеводородов семейства  $C_1-C_3$  начинается десорбция водорода при  $\sim 550$  К и дейтерия при  $\sim 650$  К.

#### Предкраевые состояния в спектре поглощения вблизи СК-края

Измеренные около СК-края рентгеновского поглощения спектры аморфных пленок  $CD_x$  ( $x \sim 0.5$ ) [28] оказались типичными для  $C1s$ -спектров углеводородных систем  $sp^3 + sp^2$  без примеси фазы карбина  $sp^1$  (в спектре отсутствуют резонансы тройных связей ( $C\equiv C$ )  $\pi^*$  и ( $C\equiv C$ )  $\sigma^*$ ). Атомное отношение H/C, полученное из этих спектров, составляет  $\sim 0.6$ , а отношение  $sp^2/sp^3$  равно 0.37/0.63. Все это соответствует результатам, полученным ранее другими методами. Также спектральные результаты согласуются с фрактальной структурой пленок  $CD_x$ , образующих разветвленную и сильно сшитую трехмерную углеродную сетку  $sp^3 + sp^2$  с высокой долей  $sp^3$ , т.е. матрицу, накапливающую большое количество H-изотопов и углеводородов.

В настоящей работе проведен дополнительный анализ NEXAFS-спектров  $C1s$  в области слабого предкраевого пика с энергией около 283 эВ

(рис. 3) и интенсивностью около 0.04 относительно максимума поглощения, не рассмотренного ранее в [28]. Схожий предкраевой пик наблюдали также в ряде работ, но его природа не была установлена однозначно. Он был получен, например, в случае углеродных пленок (а-С) с высокой долей фазы  $sp^3 \sim 0.7-0.8$  и малой долей водорода в области энергии  $h\nu = 283.5 \pm 0.5$  эВ спектра характеристических потерь электронов вблизи СК-края [29] при предположении влияния обрванных углеродных  $sp^3$ -связей (свободной валентности). Он наблюдался также в алмазных пленках а-С:Н с долей  $sp^3 \sim 0.5-0.7$  в области энергии поглощения 283.8 эВ [30], в графене около 283.7 эВ [31]. Предкраевой пик связывали с особенностями незанятых  $\pi^*$ -состояний для одного слоя атомов углерода, т.е. с расщеплением  $\pi^*$ -состояний вдоль направления высокой симметрии  $M-K$  в импульсном пространстве, что свойственно однослойному графену. В [32] было указано, что данный пик локализован в определенных доменах однослойного графена, которые подвержены легированию или загрязнению окружающей среды из-за адсорбции примесей. Кроме того, авторы отмечают существенное влияние электронно-дырочного возбуждения  $C1s$  на плотность состояний, способного модифицировать исследуемую локальную зонную структуру, что и наблюдают в эксперименте. В [33] показано, что в случае двухслойного графена ширина наблюдаемого пика при 283.7 эВ выросла, и он не наблюдался для последующих слоев. Модельные расчеты показали, что данный пик не должен присутствовать в идеальном графене, а является результатом образования дефектов. В [34] появление новых состояний по сравнению с высокоориентирован-

ным пиролизическим графитом (ВОПГ) в области  $h\nu = 283.7$  эВ для выращенного двух–трех-слойного графена на подложке из монокристалла  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  было приписано гибридизации валентных электронных состояний подложки и  $\pi$ -состояний атомов углерода. Графеноподобная плоская конфигурация из трех взаимосвязанных бензольных колец является структурным элементом фрактальной (самоафинной) модели пленок  $\text{CD}_x$  в 3D пространстве [3], а в графене наблюдается этот предкраевой пик.

Предкраевой пик отсутствует в графите ВОПГ, недопированных одностенных и многостенных углеродных нанотрубках (УНТ), которые широко исследуют в качестве материалов для хранения водорода [35]. Однако он был обнаружен в графите и одностенных УНТ в присутствии примеси с акцепторами электронов, например, с допированием  $\text{FeCl}_3$  в графите [36], а также в УНТ с наполнителем  $\text{CuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) [37]. Это легирование приводит к образованию дополнительных электронных незаполненных  $\pi$ -состояний, возникающих в результате гибридизации валентных орбиталей атомов наполнителя и нанотрубок с частичным переносом заряда электрона из валентной зоны нанотрубок, т.е. появляется предкраевой пик.

Кроме того, для указанных выше случаев появления предкраевого пика в спектрах аморфных углеродных пленок с большой долей  $sp^3$ -состояний, включая дефекты с оборванными связями  $\text{C}-$  (пленки а-С при  $sp^3 \sim 0.7-0.8$  [28], а-С:Н с  $sp^3 \sim 0.5-0.7$  [29] и рассматриваемые пленки  $\text{CD}_x$  с  $sp^3 \sim 0.63$ ), известно следующее. Существование одной оборванной связи  $\text{C}-$  вызывает структурную модификацию соседнего атома  $\text{C}$ , т.е. такой дефект  $\text{C}-$  стремится спариться с соседним дефектом  $\text{C}-$  и релаксировать в  $sp^2$ -конфигурацию как более стабильную. Электронные уровни дефектной пары располагаются так, чтобы снизить полную энергию системы, т.е. образуется одно незаполненное  $\pi^*$ -состояние над диэлектрической щелью (наблюдаемый предкраевой пик, расположенный ниже зоны проводимости), а заполненное  $\pi$ -состояние – внизу щели (вверху валентной зоны) согласно [38]. Возможно, что обе отмеченные причины, т.е. присутствие графеноподобного структурного элемента в пленках  $\text{CD}_x$  и оборванных  $sp^3$ -связей  $\text{C}-$ , приводят к возникновению предкраевого пика в спектре поглощения вблизи СК-края.

#### Предкраевые состояния в спектре поглощения вблизи К-края примеси железа

Примесные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\sim 0.7$  ат. %) с электронной конфигурацией  $3d^5$  в спиновом состоянии

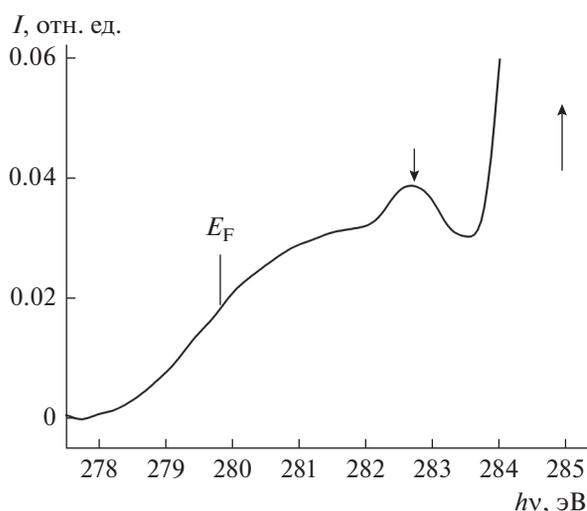
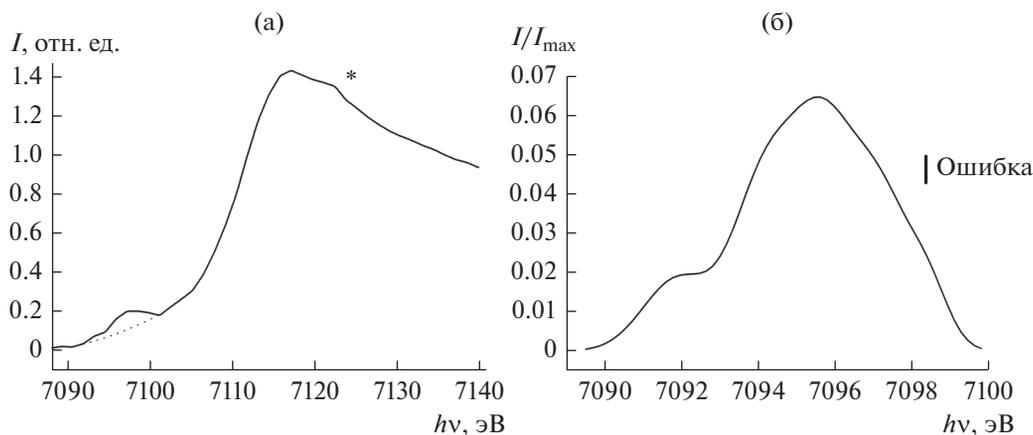


Рис. 3. Фрагмент спектра поглощения СК-края, указаны: предкраевой пик около 283 эВ (стрелка вниз), уровень Ферми (279.8 эВ) и позиция первого экситонного пика при 285.0 эВ (стрелка вверх) для перехода  $\text{Cl}s \rightarrow \pi^*$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$S = 5/2$ , обнаруженные в пленках  $\text{CD}_x$  по спектрам EXAFS вблизи К-края Fe и по спектрам ЭПР в поле 6000 Гс в виде кластерной структуры  $\text{FeC}_{6.2}$  с координацией атомов железа, близкой к октаэдрической, имеют длину связи  $\text{Fe}-\text{C} = 0.211$  нм и  $\text{КЧ} = 6.2 \pm 10\%$  [28]. В то же время согласно данным ЭПР пленок  $\text{CD}_x$  в поле 6000 Гс [39] широкая линия с  $g \sim 2.1$  относится к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) преимущественно в состоянии  $\text{Fe}-\text{C}$  и соответствует слабо искаженной октаэдрической или, возможно, тетраэдрической координации в слабом кристаллическом поле в объеме пленки, а линии с  $g \sim 4.3$  и  $9.9$  соответствуют ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в сильно искаженном ромбическом или тетраэдрическом состоянии на поверхности пленки  $\text{CD}_x$  или в порах. Плотность спинов в широкой линии с  $g \sim 2.1$  составляет величину около 0.8 ат. % ( $\pm 40\%$ ), которая близка к концентрации  $\text{Fe} \sim 0.7$  ат. % в объеме пленки, т.е. относится в основном, с учетом координации 6.2, к слабо искаженной структуре с октаэдрической координацией атомов железа. Октаэдрическая координация известна как самая распространенная геометрия для переходного металлического комплекса. Полагаем, что экспериментально полученное  $\text{КЧ} = 6.2$  означает усредненное значение для неупорядоченных углеродных систем с фрактальной структурой, когда помимо примесей с  $\text{КЧ} = 6$  могут быть примеси с другими  $\text{КЧ} = 4$  и, возможно, 5 и 8. Это предположение основано на анализе предкраевого пика (интенсивности и ширины), формы основного пика поглощения вблизи FeK-края в области XANES и сравнении с известными экспериментальными, теоретическими ра-



**Рис. 4.** Фрагменты спектра EXAFS вблизи FeK-края поглощения примеси Fe в пленках  $CD_x$ : а – предкраевой пик, пунктиром обозначен фон (квадратичный полином), звездочкой – область излома на части основного пика поглощения; б – нормированный предкраевой пик после вычета фона.

ботами и модельными расчетами предкраевых пиков железосодержащих минералов со схожим набором КЧ. В монографии [40] и [41–49], где изучен предкраевой пик вблизи FeK-края железосодержащих минералов, широко представлены также результаты теоретического исследования. Например, использованы теории: функционала плотности [42, 46], молекулярных орбиталей и групп [42], поля лигандов и функционала плотности для расчета предкраевых пиков вблизи FeK-края [44, 46, 48], проведены модельные расчеты мультиплетов в рамках теории кристаллического поля с помощью большого пакета компьютерных программ [43–45, 49].

На рис. 4 показан фрагмент спектра EXAFS вблизи FeK-края поглощения для примеси Fe в пленках  $CD_x$ : предкраевой пик и часть основного пика с областью излома (рис. 4а), предкраевой пик после вычета фона (квадратичный полином), нормированный на максимум поглощения (рис. 4б). Максимальная интенсивность предкраевого пика с энергией около  $h\nu = 7095.5$  эВ, нормированная на максимум основного пика поглощения, составляет 0.065, интенсивность “плеча” (слева, в точке перегиба 7092.2 эВ) равна 0.019 при полной ширине пика около 9.8 эВ. Форма основного пика поглощения при максимуме 7117.2 эВ имеет излом около 7122 эВ (рис. 4а, отмечен звездочкой), что, возможно, указывает на асимметрию атомов углерода в ближайшем окружении Fe в области околороговой тонкой структуры. Изменение симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на характер спектра в области XANES согласно известной монографии [40], т.е. в области  $+(30–50)$  эВ вблизи скачка поглощения, что в данном случае может означать наличие искаженного октаэдра в координации Fe или

примеси других координаций. Форма широкого предкраевого пика (рис. 4б) указывает на присутствие нескольких состояний с различными КЧ. Анализ показывает, что предкраевой пик можно аппроксимировать, в основном, гауссианами (вклад лоренциана менее 5%), например, пятью гауссианами с полушириной  $\sim 1.2–2.0$  эВ (не показано).

Нарастающий FeK-край поглощения (рис. 4а) обусловлен переходом  $1s \rightarrow 4p$  ( $\Delta l = \pm 1$ ) при слабом по интенсивности предкраевом пике Fe для перехода  $1s \rightarrow 3d$  [41]. В октаэдрическом окружении  $3d$ -уровень атома металла расщепляется на трехкратно вырожденный уровень симметрии  $t_{2g}$  и лежащий несколько выше по энергии двукратно вырожденный уровень симметрии  $e_g$ . Тетраэдрическая координация дает более узкое расщепление на верхний уровень  $t_{2g}$  (трехкратно вырожденный) и нижний  $e_g$  (двукратно вырожденный) [42].

В часто цитируемых работах по исследованию K-края многих Fe-содержащих минералов [43–45] и анализу предкраевого пика были получены КЧ = 6 с примесями других КЧ = 4, 5, 8, 9. Ширины предкраевых пиков составляли  $\sim 5–9$  эВ с участием трех–пяти состояний, причем в ряде случаев этот пик представлял собой ансамбль “чистых” пяти гауссианов, например, для гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с шириной предкраевого пика 8 эВ в [44], что качественно близко к случаю  $CD_x$ . Также наблюдается близость позиции предкраевого пика  $CD_x$  (рис. 4б) к энергетическому диапазону предкраевого пика в диоктаэдральных смектитах с плохой кристаллизующимися фазами железа  $\text{Fe}^{3+}$  с КЧ = 6 [43]. Уровень  $\text{Fe}3d$  расщепляется на компоненты  $t_{2g}$  и  $e_g$  с разделением  $\sim 2$  эВ при ширине предкраевого пика 6 эВ в интервале  $h\nu = 7091–7097$  эВ и при его малой интенсивности 0.015–0.03 в случае преимущественно шестикратной координации.

Это совпадает с началом более широкого интервала 9.8 эВ для предкраевого пика  $CD_x$  с интенсивностью 0.019–0.065.

Октаэдрические координационные комплексы проявляют слабые предкраевые особенности при квадрупольных переходах  $1s \rightarrow 3d$ , а тетраэдрические координационные комплексы имеют более выраженные предкраевые структуры из-за локального смешивания  $3d$ - и  $4s$ -состояний. Гибридизация  $3d$ -орбиталей с  $p$ -орбиталями также усиливает интенсивность предкраевого пика [42], что в случае пленок  $CD_x$ , возможно, относится к влиянию слабой гибридизации (при комнатной температуре) конечных состояний  $Fe3d-C2p$ . Как показано в [39], относительно низкая интенсивность предкраевого пика на  $K$ -крае  $Fe^{3+}$  – менее 0.2 – считается стандартной, поскольку это было подтверждено для трехвалентных соединений Fe, таких как комплексные соединения железа [46], бинарные оксиды и цеолиты [42]. Комплексы в нецентросимметричных (тетраэдрических) средах имеют более интенсивные и более узкие предкраевые пики, чем центросимметричные. Это увеличение интенсивности связано с примешиванием металлической орбитали  $4p$  к  $3d$ -орбитали, что как бы придает переходу разрешенный дипольный характер  $1s \rightarrow 4p$ , интенсивность квадрупольного механизма возрастает. Напротив, интенсивность предкраевого пика уменьшается с увеличением КЧ [42].

На другую возможность разброса значений КЧ указывают, во-первых, исследования точности оценки КЧ в измерениях EXAFS различных позиций  $Fe^{3+}$  – часто не лучше, чем  $\pm(15-30)\%$  [41]. КЧ тесно связаны с параметрами беспорядка, такими как фактор Дебая–Уоллера, поскольку на них могут влиять большие систематические или статистические ошибки, до  $\pm 40\%$ . Во-вторых, переходные металлы, такие как Fe и Ni, имеют более слабые связи  $Me-C$ , приводящие к формированию слабых лигандов [47]. В-третьих, высокому КЧ соответствуют высокая степень окисления в металлах и слабые лиганды с небольшим зарядом. Таким образом, чем больше заряд центрального атома (в рассматриваемом случае  $Fe^{3+}$  со спином  $5/2$ ) и чем меньше заряд лиганда (высокоспиновые комплексы  $FeC_{6,2}$  с лигандами слабого поля), тем больше координационное число системы  $Fe-C$  согласно координационной теории Альфреда Вернера [48].

На рис. 46 уширение предкраевого пика Fe по сравнению с железосодержащими минералами при сопоставимой интенсивности может быть связано с разупорядоченной структурой аморфных пленок  $CD_x$  – они содержат многие состояния  $Fe-C$  с различными КЧ и интенсивностями,

включая, как минимум, октаэдрические и, возможно, тетраэдрические (согласно указанным выше данным ЭПР). Кроме того, для получения средней величины КЧ = 6.2 необходима примесь более высоких координаций, указанных выше, – например, 8. Характеристики предкраевого пика зависят от координации атомов Fe, которая обычно бывает тетраэдрической или октаэдрической. В случае тетраэдрической координации пик более узкий и более интенсивный. В случае октаэдрической координации предкраевой пик более широкий, и квадрупольным переходам, обусловленным высокой плотностью  $3d$ -состояний, соответствуют небольшие пики с интенсивностью  $\sim 0.01-0.03$  в большинстве октаэдрических систем переходных металлов [49]. Кроме того, поскольку интенсивность предкраевого пика уменьшается с увеличением КЧ, возможно, что состояния с  $КЧ > 6$  могут присутствовать в “плече” слева у предкраевого пика (рис. 46). Однако простое использование высоты предкраевого пика не всегда годится для оценки КЧ, поскольку различная координационная геометрия влияет не только на интенсивность пика, но и на его расщепление [42]. В итоге, для пленок  $CD_x$  интенсивность предкраевого пика шириной более 9 эВ составляет 0.019–0.065. Более интенсивная правая часть пика (рис. 46) может быть связана с переходами искаженного октаэдра с примесью тетраэдрической координации, и, возможно, с  $КЧ = 5$ , а левая слабоинтенсивная часть – с примесью более высоких КЧ, например, 8.

В целом, анализ предкраевого пика и формы основного пика поглощения вблизи  $FeK$ -края в области XANES был выполнен в сравнении с предкраевыми пиками хорошо изученных железосодержащих минералов, состоящих из полос атомов со “стандартным” набором КЧ, которые были рассмотрены в многочисленных экспериментальных работах и смоделированы с использованием различных теоретических методов в [40–49], включая часто цитируемые работы [43–45].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов термогравиметрического анализа, термодесорбционной спектроскопии с масс-спектрометрией, а также спектроскопии рентгеновского поглощения вблизи  $K$ -краев углерода и примесного железа получены новые данные о пленках  $CD_x$  ( $x \sim 0.5$ ), указывающие на возможность их использования для хранения и транспортировки изотопов водорода и углеводородов.

Термодесорбционные свойства пленок  $CD_x$  и размолотого в шаровых мельницах наногрифта в атмосфере водорода под давлением (с сорбцион-

ной емкостью 6 мас. %), содержащих примеси Fe около 1 ат. %, оказались близки по двум основным хемосорбированным состояниям водорода, а удельная поверхность пленок  $CD_x$  при комнатной температуре  $\sim 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  значительно превышала удельную поверхность нанографита  $\sim 10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Десорбционные свойства пленок и нанографита могут быть улучшены с помощью содержащихся в них каталитических примесей железа, что понижает порог термодесорбции, и это подтверждают модельные расчеты. В то же время имеет место увеличение сорбционной емкости.

При термодесорбции пленок могут быть получены также углеводородные радикалы (с изотопами D, H) – группы метана  $C_1$ , групп  $C_2$  и  $C_3$ , причем при температурах ниже начала десорбции  $H_2$  при  $\sim 550 \text{ K}$  и  $D_2$  при  $\sim 650 \text{ K}$ . Семейство метана является базовым элементом в формировании пленок  $CD_x$  в условиях токамака, а получение метана в процессе термодесорбции представляет практический интерес в качестве топливного газа водород–метан.

Слабый предкраевой пик около 283 эВ в спектрах рентгеновского поглощения пленок  $CD_x$  вблизи СК-края наблюдался также в других углеродных системах: пленках а-С и а-С:Н с высокой долей  $sp^3$ -состояний, графене, допированных примесью с акцепторами электронов графите и УНТ, т.е. относящихся к области незанятых  $\pi^*$ -состояний со структурным дефектом. Для пленок  $CD_x$ , как и для углеродных аморфных систем с большой долей  $sp^3$ -состояний, типичным дефектом является оборванная  $sp^3$ -связь С–, релаксирующая в более стабильную плоскую  $sp^2$ -конфигурацию, когда образуется незаполненное  $\pi^*$ -состояние. Кроме того, графеноподобная плоская конфигурация из трех взаимосвязанных бензолных колец является структурным элементом фрактальной (самоафинной) модели пленок  $CD_x$  в 3D пространстве. Присутствие графеноподобного структурного элемента в пленках  $CD_x$  и оборванных  $sp^3$ -связей С– может вызвать незаполненное  $\pi^*$ -состояние, т.е., предкраевой пик в спектре поглощения вблизи СК-края.

Анализ широкого предкраевого пика с интенсивностью 0.019–0.065 (относительно основного пика поглощения) в спектре рентгеновского поглощения вблизи К-края примеси Fe, выполненный в сравнении с предкраевыми пиками железосодержащих минералов, исследованных экспериментально и теоретически, позволяет сделать предположение, что координационное число 6.2 для примесных кластеров  $FeC_{6.2}$  является усредненным значением в случае неупорядоченных углеродных пленок  $CD_x$  с фрактальной (самоафин-

ной) структурой. Так, помимо основной доли атомов Fe с КЧ = 6 могут быть примеси других КЧ, например, 4, 5 и, возможно, 8.

Полученные результаты характеризуют структурные особенности пленок  $CD_x$  как систему с состояниями  $sp^3 + sp^2$  (с преимущественной долей  $sp^3$ ), образующих разветвленную трехмерную углеродную сеть с фрактальной (самоафинной) структурой с высокой удельной поверхностью. Такая структура способствует накоплению и хранению изотопов водорода и углеводородов в стабильном хемосорбированном состоянии, причем десорбционные свойства пленок могут быть улучшены с помощью имеющихся в них примесей железа, каталитический эффект которого понижает порог термодесорбции.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Б.Н. Колбасова и Л.Н. Химченко (НИЦ “Курчатовский институт”, Россия) за предоставление образцов пленок  $CD_x$ . Авторы выражают благодарность Helmholtz–Zentrum Berlin (Германия) за выделение пучкового времени для синхротронных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brzhezjinskaya M., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 713. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.107>
2. *Atsumi H., Tauchi K.* // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 705. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00290-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00290-1)
3. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Колбасов Б.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 12. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0207352817120010>
4. *Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В. и др.* // Газовая промышленность. 2017. Т. 1. № 750. С. 82.
5. *Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Sukhanov L.P. et al.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 376. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.072>
6. *Orimo S., Matsushima T., Fujii H. et al.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 1545. <https://doi.org/10.1063/1.1385362>
7. *Stankevich V.G., Sukhanov L.P., Svechnikov N.Yu. et al.* // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2017. V. 80. P. 20301. <https://doi.org/10.1051/epjap/2017170226>
8. *Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Лебедев А.М. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 12. С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0207352815120173>
9. *Philipps V.* // Fusion Sci. Technol. 2004. V. 45. № 2Т. P. 237. <https://doi.org/10.13182/FST04-A488>

10. Von Seggern J., Rubel M., Karduck P. et al. // *Physica Scripta*. 1991. V. T81. P. 31.  
<https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.081a00031>
11. Molodtsov S.L., Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V. et al. // *Appl. Phys. A*. 2009. V. 94. P. 501.  
<https://doi.org/10.1007/s00339-008-4916-1>
12. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992. 145 с.
13. Maruyama K., Jacob W., Roth J. // *J. Nucl. Mater.* 1999. V. 264. P. 56.
14. Yin Y., Collins R.E., Zhang Q.-C. // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. P. 5794.
15. Cicala G., Bruno P., Dragone A. et al. // *Thin Solid Films*. 2005. V. 482. P. 264.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.156>
16. Biener J., Schubert U.A., Schenk A. et al. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 3125.
17. Smith C.I., Miyaoka H., Ichikawa T. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 5409.  
<https://doi.org/10.1021/jp809902r>
18. Miyaoka H., Ichikawa T., Fujii T. et al. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 507. № 2. P. 547.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.221>
19. Zhang Y., Book D. // *Int. J. En. Res.* 2013. V. 37. № 7. P. 720.  
<https://doi.org/10.1002/er.1903>
20. Xia Y., Yang Z., Zhu Y. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 9365.  
<https://doi.org/10.1039/C3TA10583K>
21. Federici G., Skinner Ch.H., Brooks J.N. et al. // *Nucl. Fusion*. 2001. V. 41. № 12. P. 1967.  
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/12/218>
22. Franzen P., Behrisch R., Garcia-Rosales C. et al. // *Nucl. Fusion*. 1997. V. 37. № 10. P. 1375.  
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/37/10/105>
23. Hirohata Y. // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 337–339. P. 609.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.10.078>
24. Schenk A., Winter B., Biener J. et al. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. P. 2462.
25. Kürpick U., Meister G., Goldmann A. // *Appl. Phys. A*. 1992. V. 55. P. 529.
26. Roth J., Preuss R., Bohnmeyer W. et al. // *Nucl. Fusion*. 2004. V. 44. № 11. P. L21.  
<https://doi.org/10.1088/0029-5515/44/11/L01>
27. Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 155406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155406>
28. Brzhezinskaya M., Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G. et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. № 3. P. 173.  
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1686616>
29. Fallon P.J., Veerasamy V.S., Davis C.A. et al. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 4777.
30. Ray S.C., Pong W.F., Papakonstantinou P. // *Thin Solid Films*. 2016. V. 610. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.048>
31. Pacile D., Papagno M., Fraile Rodríguez A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 066806.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.066806>
32. Schultz B.J., Patridge Ch.J., Lee V. et al. // *Nature Commun.* 2011. V. 2. P. 372.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms1376>
33. Hua W., Bin Gao, Shuhua Li et al. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. P. 155433.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155433>
34. Brzhezinskaya M., Irzhak A., Irzhak D. et al. // *Phys. Stat. Sol. (Rapid Res. Lett.)*. 2016. V. 10. № 8. P. 639.  
<https://doi.org/10.1002/pssr.201600122>
35. Brzhezinskaya M., Baitinger E.M., Belenkov E.A. et al. // *Phys. Solid State*. 2013. V. 55. № 4. P. 850.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783413040057>
36. Mele E.J., Ritsko J.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. V. 43. № 1. P. 68.
37. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I. et al. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 4021.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.046>
38. Robertson J. // *Phylosoph. Magazine. B*. 1997. V. 76. P. 335.  
<https://doi.org/10.1080/0141863970824109>
39. Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г., Лебедев А.М. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. ис-след.* 2016. № 1. С. 1.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352816010182>
40. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Science. V. 25. / Ed. Ertl G. et al. Berlin–Heidelberg–New York: Springer–Verlag, 1996. 403 p.
41. Manceau A., Gates W. P. // *Clays and Clay Minerals*. 1997. V. 45. P. 448.
42. Yamamoto T. // *X-Ray Spectr.* 2008. V. 37. P. 572.  
<https://doi.org/10.1002/xrs.1103>
43. Manceau A., Lanson B., Drits V.A. et al. // *Am. Mineral.* 2000. V. 85. P. 133.
44. Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al. // *Am. Mineral.* 2001. V. 86. P. 714.  
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-612>
45. Choi S.H., Wood B.R., Bell A.T. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 8970.  
<https://doi.org/10.1021/jp040065e>
46. Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 6297.
47. Jansson U., Lewin E. // *Thin Solid Films*. 2013. V. 536. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.019>
48. Jüstel T. Coordination and Transition Metal Chemistry. Inorganic Chemistry II. [https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische\\_Chemie\\_II-Koordinationschemie\\_englisch\\_.pdf](https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Anorganische_Chemie_II-Koordinationschemie_englisch_.pdf)
49. De Groot Fr., Vank G., Glatzel P. // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2009. V. 21. P. 104207.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/10/104207>

## T-10 Tokamak Hydrocarbon Films as Storage of Hydrogen and Hydrocarbon Isotopes

N. Yu. Svechnikov<sup>1,\*</sup>, M. Brzhezinskaya<sup>3</sup>, V. G. Stankevich<sup>1</sup>, A. M. Lebedev<sup>1</sup>, L. P. Sukhanov<sup>1,2</sup>,  
R. Dharmarajan<sup>4</sup>, K. A. Menshikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Synchrotron-Neutron Research, National Research Centre Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

<sup>2</sup>Department of Theoretical Physics, Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700 Russia

<sup>3</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, 12489 Germany

<sup>4</sup>Global Centre for Environmental Remediation, University Drive, Callaghan, NSW 2308, Australia

\*e-mail: svechnikov47@mail.ru

The results of the study of the properties and structural features of amorphous hydrocarbon films  $CD_x$  ( $x \sim 0.5$ ) obtained in the plasma discharge of the T-10 tokamak are presented, which characterize these films as a hydrocarbon system with carbon  $sp^3 + sp^2$  states (mainly with  $sp^3$  states). The films form a branched three-dimensional fractal carbon network with a fractal structure and a high specific surface. Such a  $CD_x$  system facilitates accumulation and storage of both hydrogen isotopes and hydrocarbons in a stable state. Its desorption characteristics can be improved by the catalytic effect of iron impurities.

**Keywords:** amorphous hydrocarbon films, nanographite, specific surface, thermally stimulated desorption, thermal desorption threshold, chemisorption, “iron” catalysis, fractal (self-affine) structure, X-ray absorption, pre-edge peak, coordination number.

УДК 541.64:532.77

## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ БИОАКТИВНЫХ МЕДЬ-, СЕЛЕН- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-АКРИЛОИЛМОРФОЛИНА

© 2021 г. С. В. Валужева<sup>а</sup>, \*, М. Э. Вылегжанина<sup>а</sup>, К. А. Митусова<sup>а</sup>, М. А. Безрукова<sup>а</sup>,  
О. В. Назарова<sup>а</sup>, Ю. И. Золотова<sup>а</sup>, Е. Ф. Панарин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, 199004 Россия

\*e-mail: svalu67@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, УФ/видимой спектроскопии и динамического светорассеяния проведено сравнительное исследование новых гибридных биоактивных наносистем на основе наночастиц различной природы: нуль-валентной меди ( $\text{Cu}^0$ ), нуль-валентного селена ( $\text{Se}^0$ ) и нуль-валентного серебра ( $\text{Ag}^0$ ), стабилизированных водорастворимым гомополимером поли-4-акрилоилморфолином (ПАМ). Показана возможность регулирования структурно-морфологических параметров, а также размерных и спектральных характеристик биоактивных наносистем путем варьирования природы наночастиц. Установлено, что восстановление в воде ионов биогенных элементов в присутствии поли-4-акрилоилморфолина за счет достаточно хорошей экранировки позволяет получать наноструктуры сферической формы диаметром, не превышающим 180 нм (ПАМ/ $\text{Se}^0$ ). Наиболее вероятные размеры наночастиц не превышают 12 нм.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, морфология, структура, наночастицы меди, селена и серебра, поли-4-акрилоилморфолин, гибридные биоактивные наносистемы, наноструктуры, УФ/видимая-спектроскопия, динамическое светорассеяние.

DOI: 10.31857/S1028096021020151

### ВВЕДЕНИЕ

Получение гибридных наноматериалов полимер-металл/металлоид путем формирования наночастиц (НЧ) металлов/металлоидов в водных растворах высокомолекулярных соединений дифильного строения является динамично развивающимся направлением в последние годы. Одним из наиболее актуальных направлений современной бионанотехнологии является создание полифункциональных лекарственных форм, включающих модифицированные компоненты, поскольку модифицированные препараты обладают рядом преимуществ по сравнению с исходными веществами. Перспективной в этой связи представляется идея модификации водорастворимого биосовместимого гомополимера поли-4-акрилоилморфолина (ПАМ) [1], наночастицами биогенных элементов, с целью создания гибридных биоактивных наносистем — потенциальных лекар-

ственных препаратов. Нанодисперсные системы биогенных элементов таких как медь, серебро и селен представляют особый интерес. Так, медь в нанодисперсном состоянии обладает антимикробными, противовирусными, противоопухолевыми и фунгицидными свойствами, и в тоже время характеризуется сравнительно низкой токсичностью (медь в нуль-валентной форме ( $\text{Cu}^0$ ) в 7–50 раз менее токсична, чем медь в ионной форме) [2–9]. Кроме того, НЧ  $\text{Cu}^0$  стимулируют обменные процессы и проявляют полифункциональную биологическую активность [4]. Соединения меди являются контактными фунгицидами в отношении большинства фитопатогенов, ими обрабатывают сады, виноградники и овощные культуры [6–9].

Наночастицы нуль-валентного серебра ( $\text{Ag}^0$ ) проявляют сильно выраженные антимикробные свойства, причем степень антибактериального

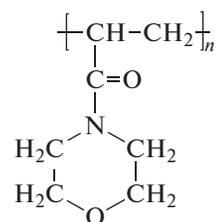
эффекта в значительной мере определяется морфологией НЧ [10, 11].

Селен — жизненно важный микроэлемент, входит в состав многих ферментов-антиоксидантов и выполняет в организме функцию антиоксиданта с иммуностимулирующим и противоопухолевым действием. Существует зависимость между содержанием селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями [12–15]. В клинической медицине показана эффективность использования НЧ селена в нульвалентной форме ( $\text{Se}^0$ ) в комбинации с известными противоопухолевыми веществами [16].

Известно, что наночастицы кинетически неустойчивы в растворе и имеют тенденцию как к агрегации, так и к окислению, поэтому их необходимо стабилизировать. Известными стабилизаторами являются высокомолекулярные соединения [17]. Стабилизация наночастиц полимерами может осуществляться как по стерическому, так и по электростерическому механизму [18], за счет разных по природе нековалентных взаимодействий (гидрофобных и водородных связей, кулоновских и ион-дипольных взаимодействий), при этом тип стабилизации определяется, в первую очередь, природой НЧ. Предполагается, что макромолекулярные экраны, препятствующие дальнейшему росту частиц и предохраняющие их от агрегации, образуются благодаря нековалентным (адсорбционным) взаимодействиям полимерных цепей с поверхностью растущих НЧ. К таким взаимодействиям относятся стерические, электростатические и гидрофобные, а также водородные и координационные связи. Адсорбция макромолекул полимера на НЧ сопровождается формированием органической оболочки на неорганическом ядре и приводит к снижению поверхностного натяжения, стабилизации образующихся НЧ от их агрегации, торможению роста, а также повышению их устойчивости [19]. Кроме того, в таких процессах часто образуются НЧ с достаточно узким распределением по размерам, что важно с практической точки зрения для получения хорошо организованных трехмерных периодических наноструктур. Следует также заметить, что средний размер НЧ, образующихся в присутствии органических соединений, существенно меньше, чем в их отсутствие. Эти факты свидетельствуют о влиянии адсорбции органических молекул на поверхности НЧ металлов/неметаллов на процесс формирования НЧ [20].

Цель настоящей работы — синтез и сравнительное исследование структурно-морфологических, размерных и спектральных характеристик гибридных биоактивных наносистем на основе

НЧ биогенных элементов  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Ag}^0$  и  $\text{Se}^0$ , стабилизированных водорастворимым дифильным гомополимером поли-4-акрилоилморфолином (ПАМ), структурная формула представлена ниже:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Для синтеза наночастиц меди, серебра и селена использовались сульфат меди и аммиак водный (“Реахим”, Москва), гидразин гидрат и нитрат серебра (“ЭкросХим”, Москва), боргидрид натрия и селенистая и аскорбиновая кислоты (“Вектон”, Санкт-Петербург). Вещества растворялись в апирогенной воде для инъекций.

Гомополимер 4-акрилоилморфолина (поли-4-АМ) синтезировали методом свободно-радикальной полимеризации в запаянной ампуле в атмосфере аргона. Процесс проводили в растворе N,N-диметилформамида при 60°C в течение 24 ч. Концентрация мономера составляла 20 мас. %, инициатора — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила — 1% от массы мономера. Полученный полимер очищали от низкомолекулярных примесей диализом против воды. Использовали диализные мембраны Spectra/Por 7 фирмы “Spectrum Lab. Inc.” (США), позволяющие удалять соединения с молекулярной массой  $M \leq 1000$ . Из водного раствора полимер выделяли лиофильной сушкой.

### *Методы исследования.*

#### *Изучение морфологии гибридных биоактивных наносистем методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)*

Исследование морфологии гибридных биоактивных наносистем ПАМ/НЧ проводили методом АСМ на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО “Микротестмашины”, Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS с коэффициентом жесткости  $k = 3.0$  Н/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer. В качестве подложки использовали слюду.

### *Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)*

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 (фирмы “Tesla”, Чехия) при ускоряющем напряжении  $U = 60$  кВ, в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием водные растворы наносистем наносили на медную сетку, покрытую формваровой пленкой, и сушили на воздухе.

### *Регистрация спектров поглощения*

Спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях измеряли с помощью спектрофотометра Spesord M-40 (“Карл Цейс” г. Йена, Германия) в рабочем диапазоне от 220 до 900 нм, в кварцевых кюветках с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

### *Измерения динамического светорассеяния*

Гидродинамические радиусы наноструктур ( $R_h^*$ ) в водных растворах определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на корреляционном спектрометре Photocor Complex (источник света – гелий-неоновый лазер фирмы “Coherent” мощностью 20 мВт и длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм) с программируемым коррелятором Photocor-FC (число каналов 288, ООО “Фотокор”, Россия). Обработку корреляционной функции осуществляли с помощью программы DynaLS (“Гелиос”, Россия). Величины гидродинамических радиусов  $R_h^*$  рассчитывали из значений коэффициентов диффузии ( $D^*$ ) по уравнению Эйнштейна – Стокса:  $R_h^* = kT/6\pi\eta_0 D^*$  ( $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура) [21].

### *pH-Метрия*

Для измерения pH-среды использовали милливольтметр И-160 МИ.

### *Диффузия и скоростная седиментация*

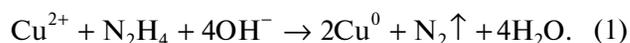
Для исследования молекулярно-конформационных характеристик синтезированного гомополимера поли-4-акрилоилморфолина использовались гидродинамические методы – поступательная диффузия и скоростная седиментация. Гидродинамические характеристики определяли в водном растворителе (0.1 н HCl + 0.1 н NaCl). Коэффициент поступательной диффузии  $D$  был

определен методом дисперсии границы раствор-растворитель на поляризационном диффузомере Цветкова [22] при температуре 24°C. Образование границы раствор-растворитель выполняли в подслаивающей оптической кювете длиной 3 см по ходу луча света. Фотографии интерференционных полос границы раствор-растворитель обрабатывали методом максимальной ординаты и площади под интерференционной полосой [23]. По площадям под интерференционными кривыми рассчитывали инкремент показателя преломления  $dn/dc$  ( $dn/dc = 0.156$  см<sup>3</sup>/г). По измеренным коэффициентам диффузии  $D$  рассчитали гидродинамический радиус эквивалентной сферы  $R_h$  по уравнению Эйнштейна–Стокса:  $R_h = kT/6\pi\eta_0 D$ . Коэффициенты седиментации  $s$  макромолекул в центробежном поле измерены на ультрацентрифуге (фирмы “МOM 3180”, Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой [24], при скорости вращения ротора  $40 \times 10^3$  об./мин при температуре 24°C. Использовали двухсекторную кювету с образованием искусственной границы методом наслаивания. Толщина кюветы по ходу луча света равнялась 12 мм. Поляризационно-интерферометрическая оптика, установленная на ультрацентрифуге и диффузомере, позволила проводить измерения при концентрациях, не превышающих  $0.15 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>, и не исследовать концентрационные зависимости. По данным седиментационно-диффузионных измерений определена абсолютная молекулярная масса  $M_{s,D}$  ПАМ методом Сведберга:  $M_{s,D} = (s/D)N_A kT/(1 - \nu\rho_0)$ , где  $\rho_0$  – плотность растворителя. Для фактора плавуности  $(1 - \nu\rho_0)$  ПАМ приняли значение 0.254 [23]. Значения гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина рассчитывали по формуле [24]:  $A_0 = (\eta_0 D/T) \times (M_{s,D}[\eta]/100)^{1/3}$ . Молекулярно-конформационные характеристики ПАМ, полученные методами вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа представлены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез наночастиц нуль-валентной меди*

Наночастицы нуль-валентной меди получали восстановлением сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  гидразин гидратом  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в водном растворе в присутствии ПАМ по реакции (1):

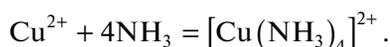


Согласно работе [25], кроме наночастиц  $\text{Cu}^0$  в качестве примесей могут образоваться наночастицы оксидов меди. Чтобы избежать образования примесей реакцию восстановления проводили в

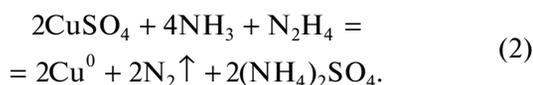
**Таблица 1.** Молекулярно-конформационные характеристики ПАМ, полученные методами вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа

Система	$[\eta]$ , дл/г	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$s \times 10^{13}$ , Св	$M_{sD}$	$R_h$ , нм
ПАМ в 0.1 н HCl + 0.1 н NaCl/вода	0.26	4.4	2.82	60 400	5

два этапа. Сначала к водному раствору CuSO<sub>4</sub> и ПАМ добавляли водный аммиак до pH 10.8 (цвет раствора становился *ярко синим*), чтобы обеспечить полное связывание Cu<sup>2+</sup> в комплексный ион:



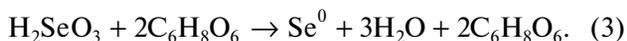
Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане до 60°C при механическом перемешивании и добавляли раствор гидразин гидрата в соотношении Cu : N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O = 1 : 30, после этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры (21°C). Реакция завершалась, когда раствор приобретал *насыщенный коричнево-красный цвет*, характерный для НЧ Cu<sup>0</sup>. В сильнощелочной среде реакция восстановления аммиака меди протекает с образованием НЧ меди и выделением азота:



Концентрация НЧ меди в наносистеме составляла: C<sub>Cu<sup>0</sup></sub> = 0.005 масс. %, концентрация ПАМ C<sub>ПАМ</sub> = 0.1 масс. % (v = C<sub>Cu<sup>0</sup></sub>/C<sub>ПАМ</sub> = 0.05, где v – массовое соотношение концентраций НЧ и гомополимера) [26]. pH медьсодержащих растворов составляла 10.8.

#### Синтез наночастиц нуль-валентного селена

Синтез НЧ нуль-валентного селена осуществлялся в результате реакции (3) между селенистой (H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>) и аскорбиновой (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) кислотами в присутствии ПАМ:



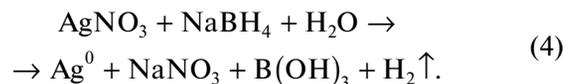
В реакционную колбу помещали водный раствор ПАМ (C<sub>ПАМ</sub> = 0.1 масс. %) и раствор H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (C<sub>Se<sup>0</sup></sub> = 0.005 масс. %). Смесь перемешивали при комнатной температуре 20 мин, затем добавляли раствор аскорбиновой кислоты в соотношении 1 : 2. После введения всех компонентов раствор выдерживали при комнатной температуре в течение суток. После завершения реакции раствор приобретал *красновато-оранжевый цвет*. В отсутствие

сополимера происходило образование золя нуль-валентного красного аморфного селена (Se<sup>0</sup>), который выпадал в осадок через ~24 часа. Кроме того, через 7–10 сут Se<sup>0</sup> из аморфной красной формы переходил в другую модификацию – серый металлический селен.

Таким образом, в отсутствие стабилизатора НЧ селена показали низкую агрегативную устойчивость. Введение в реакционную среду ПАМ позволило получить стабильные растворы красновато-оранжевого цвета, сохраняющие свои физико-химические свойства в течение 1–2 месяцев. pH селен-содержащих растворов составляла 3.8.

#### Синтез наночастиц нуль-валентного серебра

Наночастицы нуль-валентного серебра получали в результате окислительно-восстановительной реакции (4) нитрата серебра (AgNO<sub>3</sub>) с боргидридом натрия (NaBH<sub>4</sub>):



В колбу заливали водный раствор гомополимера ПАМ и раствор нитрата серебра (AgNO<sub>3</sub>). Синтез проводился из расчета C<sub>Ag<sup>0</sup></sub> = 0.005 масс. % и C<sub>СП</sub> = 0.1 масс. %. Колбу помещали в ледяную баню на 30–40 мин. Далее при механическом перемешивании в полученную смесь добавляли восстановитель NaBH<sub>4</sub> в избытке 1 : 24. Раствор выдерживали в ледяной бане в течение 1ч, а затем еще сутки в холодильнике. В результате восстановления серебра получался раствор *желтовато-коричневатого цвета*. При смешении растворов AgNO<sub>3</sub> и NaBH<sub>4</sub>, в отсутствие веществ, препятствующих агрегации частиц, происходит быстрая, необратимая реакция с выпадением черного осадка металлического серебра. В присутствии ПАМ растворы НЧ Ag<sup>0</sup> стабильны не менее двух месяцев. pH серебрясодержащих растворов составляла 10.5.

На рис. 1 приведены оптические спектры поглощения в УФ- и видимой областях для свободного гомополимера ПАМ (рис. 1, кривая 1) и для меди-, селен- и серебрясодержащих гибридных биоактивных наносистем: ПАМ/Cu<sup>0</sup> (рис. 1, кри-

вая 2), ПАМ/ $\text{Se}^0$  (рис. 1, кривая 3) и ПАМ/ $\text{Ag}^0$  (рис. 1, кривая 4) при  $\nu = 0.05$ . На оптических спектрах поглощения, полученных для медьсодержащей наносистемы ПАМ/ $\text{Cu}^0$  появлялась характерная для НЧ  $\text{Cu}^0$  полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) при  $\lambda = 580$  нм (рис. 1, кривая 2) (согласно работе [27] для наночастиц меди ППР наблюдается в диапазоне длин волн  $\lambda = 570\text{--}590$  нм). Полосы поглощения, характерные для оксидов меди, обычно наблюдаемые в диапазонах  $\lambda = 300\text{--}450$  и  $700\text{--}750$  нм [28, 29], на данном спектре отсутствовали. Следует отметить, что ПАМ в данном диапазоне длин волн не поглощает (рис. 1, кривая 1). В случае селенсодержащей наносистемы ПАМ/ $\text{Se}^0$  (рис. 1, кривая 3) на оптическом спектре поглощения наблюдается четко выраженный узкий пик при  $\lambda = 260$  нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ селена в нуль-валентном состоянии (согласно литературным данным пик поглощения для свободных НЧ  $\text{Se}^0$  наблюдается при  $\lambda = 256$  нм [30], что мало отличается от ранее исследованных нами селенсодержащих наносистем [17]). Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса для серебросодержащей наносистемы ПАМ/ $\text{Ag}^0$  наблюдается при  $\lambda = 400$  нм (рис. 1, кривая 4), что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ серебра в нуль-валентном состоянии [17, 31].

Важно отметить, что селен представляет собой гидрофобный неорганический полимер, поэтому стабилизация НЧ  $\text{Se}^0$  происходит преимущественно за счет взаимодействий НЧ с гидрофобными  $\text{CH}_2$ -группами ПАМ. То есть реализуется стерический механизм стабилизации за счет энтропийного эффекта, вызываемого уменьшением конфигурационной свободы полимерных цепей в области между частицами за счет гидрофобных взаимодействий [18, 32]. Для металлсодержащих наносистем ПАМ/ $\text{Cu}^0$  и ПАМ/ $\text{Ag}^0$  имеет место стерический механизм стабилизации за счет осмотического эффекта, возникающего из-за повышенной концентрации полимера в области между частицами [18, 32].

В гидродинамических экспериментах для исходного гомополимера были определены значения характеристической вязкости  $[\eta] = 0.26$  дл/г, коэффициентов поступательной диффузии  $D = 4.4 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с ( $dn/dc = 0.156$  см<sup>3</sup>/г) и скоростной седиментации  $s = 2.82$  Св, оценен гидродинамический радиус  $R_h = 5$  нм, рассчитаны молекулярная масса  $M_{sD} = 60400$  и гидродинамический инвариант  $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$  эрг/град. Найденная величина  $A_0$  характерна для гибкоцепных поли-

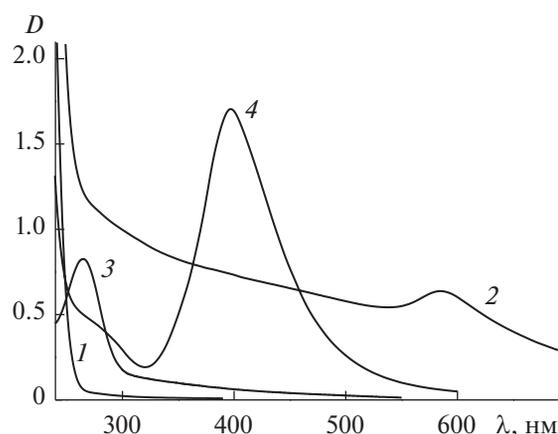
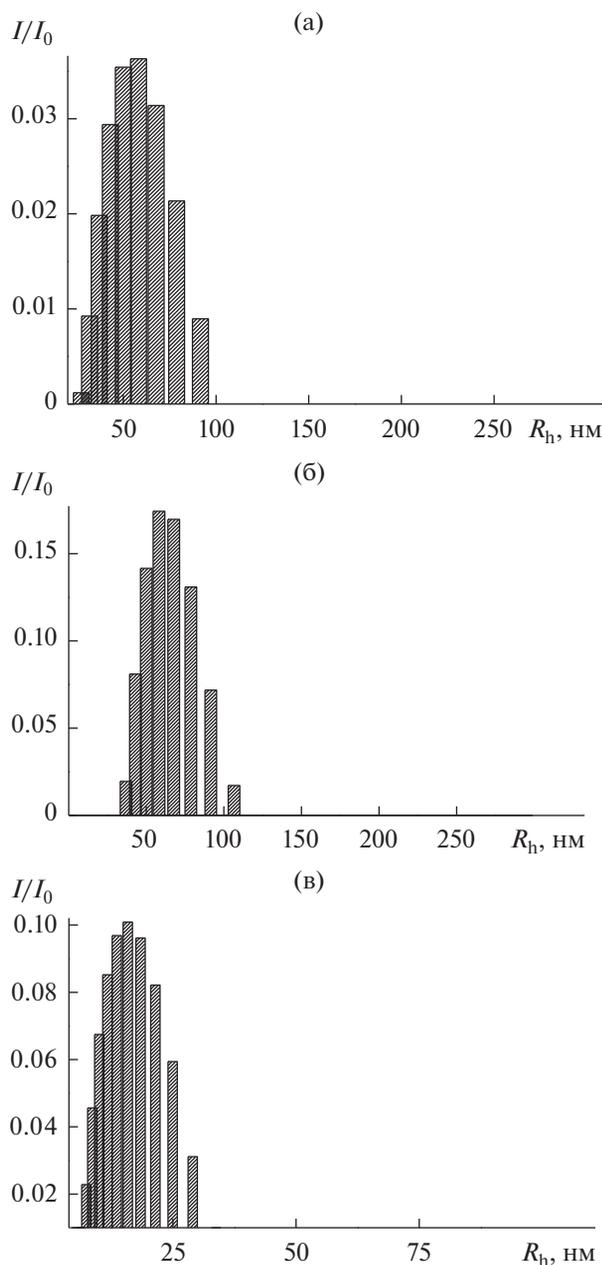


Рис. 1. УФ/видимые спектры для свободного гомополимера (кривая 1) и для гибридных биоактивных наносистем: ПАМ/ $\text{Cu}^0$  (кривая 2), ПАМ/ $\text{Se}^0$  (кривая 3) и ПАМ/ $\text{Ag}^0$  (кривая 4) при  $\nu = 0.05$ .

меров в хороших растворителях и согласуется с результатами работы [23].

Учитывая, что чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными на НЧ макромолекулами, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая в растворе система [33]. Были сопоставлены величины гидродинамических радиусов  $R_h^*$  для медь-, селен- и серебросодержащих гибридных биоактивных наносистем на основе ПАМ. При использовании в качестве стабилизатора НЧ гомополимера ПАМ в водных растворах при  $\nu = 0.05$  формируются наноструктуры с гидродинамическим радиусом  $R_h^* < 100$  нм (табл. 2 и рис. 2), без тенденции к агрегации в течение нескольких месяцев. Анализ данных показал, что величина гидродинамического радиуса наноструктуры  $R_h^*$  уменьшается для изученных наносистем следующим образом:  $R_h^* = 17$  нм (ПАМ/ $\text{Ag}^0$ )  $< R_h^* = 50$  нм (ПАМ/ $\text{Cu}^0$ )  $< R_h^* = 65$  нм (ПАМ/ $\text{Se}^0$ ) (табл. 2 и рис. 2), что, обусловлено большей степенью гидрофобности НЧ селена по сравнению с НЧ серебра и меди.

На рис. 3а–3г представлены АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, отлитой из водного раствора медьсодержащей наносистемы ПАМ/ $\text{Cu}^0$ , полученные в контактном режиме при комнатной температуре на слюде методом АСМ. На топографии и 3D-изображении (рис. 3а и 3г, соответственно) наблюдаются структуры двух морфологических типов: отдельные сферические наноструктуры радиусом 40–50 нм (табл. 2) и высотой над поверхностью подложки около 2 нм;



**Рис. 2.** Распределение по размерам  $R_h^*$  для гибридных биоактивных наносистем ПАМ/НЧ: ПАМ/ $\text{Cu}^0$  (а), ПАМ/ $\text{Se}^0$  (б) и ПАМ/ $\text{Ag}^0$  (в) при  $\nu = 0.05$  в соответствии с относительной интенсивностью  $I/I_0$  динамического светорассеяния.

кроме этого четко визуализируются кольцевые агрегаты размером  $\sim 0.5\text{--}0.7$  мкм, имеющими толщину  $100\text{--}200$  нм и высоту над поверхностью подложки не более  $1$  нм. Ситуация, когда сосуществуют относительно малые наноструктуры меди (сферической формы) с крупными агрегированными образованиями (произвольной формы) возможна при взаимодействиях макромолекул с растущими НЧ, усиливающимися по ходу реакции получения золя [20].

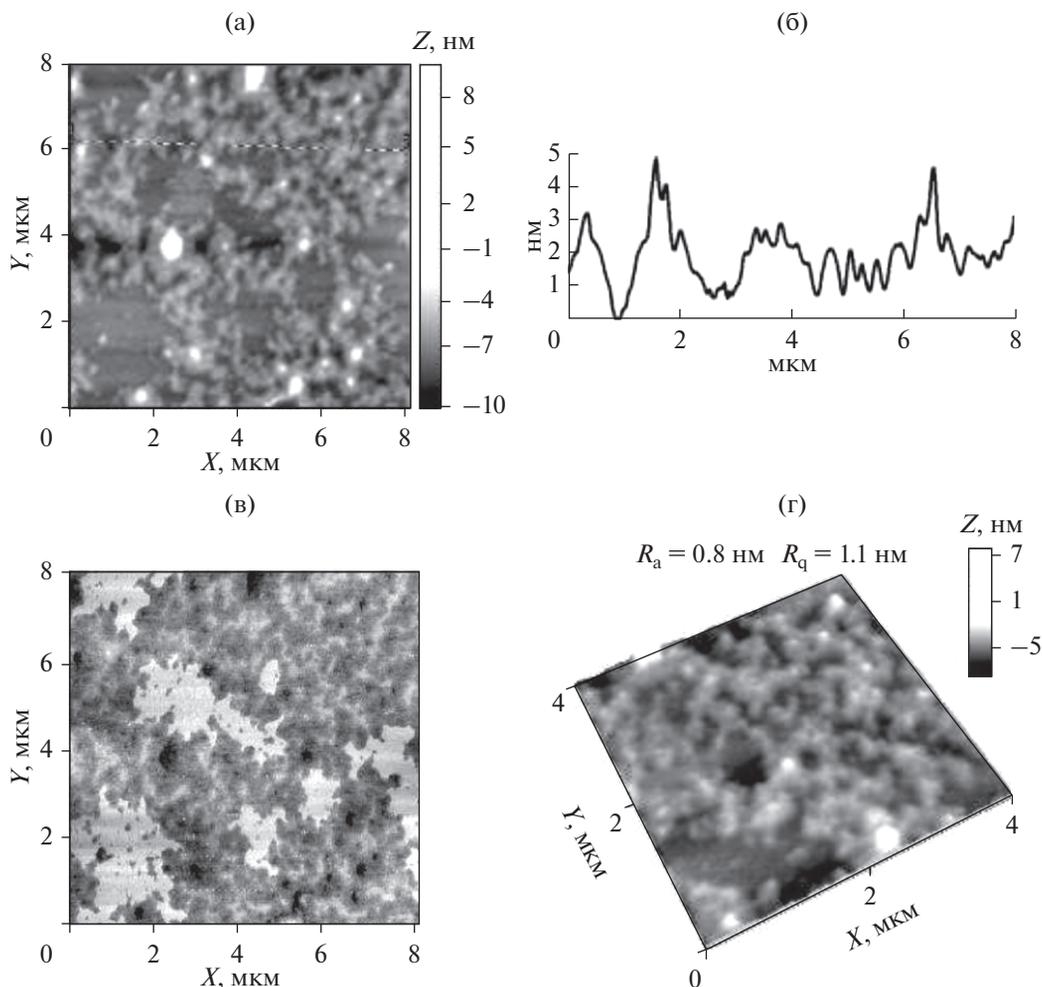
Радиусы сферических наноструктур, оцененные методом АСМ, хорошо коррелируют с геометрическими размерами наноструктур, полученными методом динамического светорассеяния,  $R_{sp}^* = 65$  нм (где  $R_{sp}^* = 1.29 R_h^*$  – соотношение, выполняемое для сферической модели наноструктуры) (табл. 2). Расчетные математические параметры шероховатости пленки невелики и имеют следующие значения: среднеарифметическая шероховатость составляет  $R_a = 0.8$  нм, среднеквадратическая шероховатость  $R_q = 1.1$  нм (для матрицы сканирования  $4 \times 4$  мкм) (табл. 2).

Дополнительную информацию дает анализ изображений контраста латеральных сил (рис. 3в, 4в, 5в). Для наносистемы ПАМ/ $\text{Cu}^0$  (рис. 3в) наблюдается островковая морфология – НЧ меди находятся в полимерной матрице, при этом видно, что пленка не сплошная.

На АСМ-изображениях, полученных для селенсодержащей наносистемы ПАМ/ $\text{Se}^0$  (рис. 4) хорошо видно, что наноструктуры представляют собой изолированные (дискретные) сферы. Радиусы этих наноструктур, оцененные методом АСМ,  $R_{АСМ}^* = 70\text{--}90$  нм (табл. 2), хорошо коррелируют с геометрическими размерами наноструктур  $R_{sp}^* = 86$  нм, полученными методом динамического светорассеяния. Высота наноструктур над поверхностью подложки не превосходит  $7\text{--}10$  нм (рис. 4г). Параметры шероховатости в этом случае имеют большие величины, чем для медьсодержащей наносистемы:  $R_a = 3.0$  нм и  $R_q =$

**Таблица 2.** Данные по размерным параметрам для гибридных биоактивных наносистем ПАМ/НЧ при  $\nu = 0.05$

ПАМ/НЧ	$R_h^*$ , нм	$R_{sp}^*$ , нм	$R_{АСМ}^*$ , нм	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	$R_{ПЭМ}^*$ , нм
ПАМ/ $\text{Cu}^0$	50	65	40–50	0.8	1.1	3.5 и 6.5
ПАМ/ $\text{Se}^0$	67	86	70–90	3.0	4.2	6 и 12
ПАМ/ $\text{Ag}^0$	17	22	50–80	2.3	3.7	3



**Рис. 3.** АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора наносистемы ПАМ/ $\text{Cu}^0$  на слюде (а–г): а – топография (высота) поверхности, б – профиль выделенного участка, в – контраст латеральных сил (torsion), г – 3D-изображение.

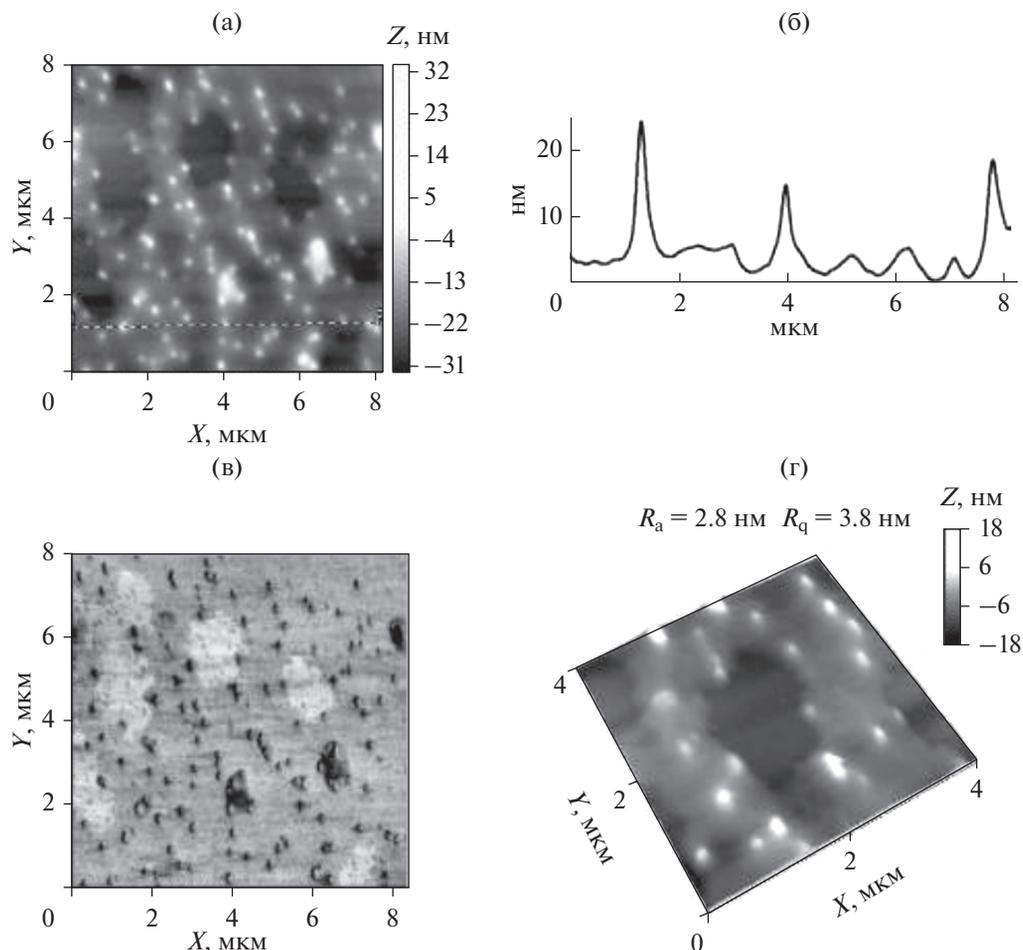
= 4.2 нм (для матрицы сканирования  $4 \times 4$  мкм) (табл. 2 и рис. 3г).

На рис. 5 представлены АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, отлитой из водного раствора серебросодержащей наносистемы ПАМ/ $\text{Ag}^0$ . Здесь так же, как и в случае с селенсодержащей наносистемой, наблюдаются изолированные сферические наноструктуры радиусом 50–90 нм (табл. 2) и высотой над поверхностью подложки около 5 нм. Однако, в этом случае, четкой корреляции размеров  $R_{\text{АСМ}}^*$  и  $R_{\text{сп}}^*$  не наблюдается (табл. 2).

Анализ данных АСМ показал, что размер наноструктуры  $R_{\text{АСМ}}$  уменьшается для изученных наносистем в ряду  $R_{\text{АСМ}}$  для ПАМ/ $\text{Cu}^0 < R_{\text{АСМ}}$  для ПАМ/ $\text{Ag}^0 < R_{\text{АСМ}}$  для ПАМ/ $\text{Se}^0$  (табл. 2 и рис. 3–5), что, в целом коррелирует с данными полученными методом ДСР.

Для наносистемы ПАМ/ $\text{Ag}^0$  (рис. 5в) наблюдается заметная разница коэффициентов трения агрегатов частиц и самой полимерной матрицы, из чего можно сделать вывод, что данные агрегаты не покрыты полимером.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были изучены НЧ  $\text{Cu}^0$ , стабилизированные ПАМ. Из рис. 6а видно, что сформировавшиеся НЧ  $\text{Cu}^0$  имеют сферическую форму и дискретны по всей матрице полимера. Распределение НЧ по размерам (гистограмма на рис. 6б) рассчитывали на основе полученных ПЭМ-изображений с помощью программы ImageJ 1.51j8. Анализ полученной гистограммы позволил установить, что диаметр НЧ  $\text{Cu}^0$  изменялся от 2 до ~10 нм, а наиболее вероятные размеры составляли 3.5 и 6.5 нм (табл. 2), что характерно при использовании в качестве стабилизатора неионогенного полимера, каковым и является ПАМ [34].



**Рис. 4.** АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора наносистемы ПАМ/Se<sup>0</sup> на слюде (а–г); а – топография (высота) поверхности, б – профиль выделенного участка, в – контраст латеральных сил (torsion), г – 3D-изображение.

Из литературных данных [35] известно о двух принципиально возможных механизмах формирования наночастиц – последовательном и параллельном. В процессе последовательного роста частицы формируются посредством присоединения на каждой стадии одного атома. Случайный процесс присоединения, происходящий на каждой последующей стадии с равной вероятностью, приводит к образованию продукта, подчиняющегося нормальному (Гауссову) распределению:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-2\left(\frac{x - xc}{w}\right)^2\right). \quad (5)$$

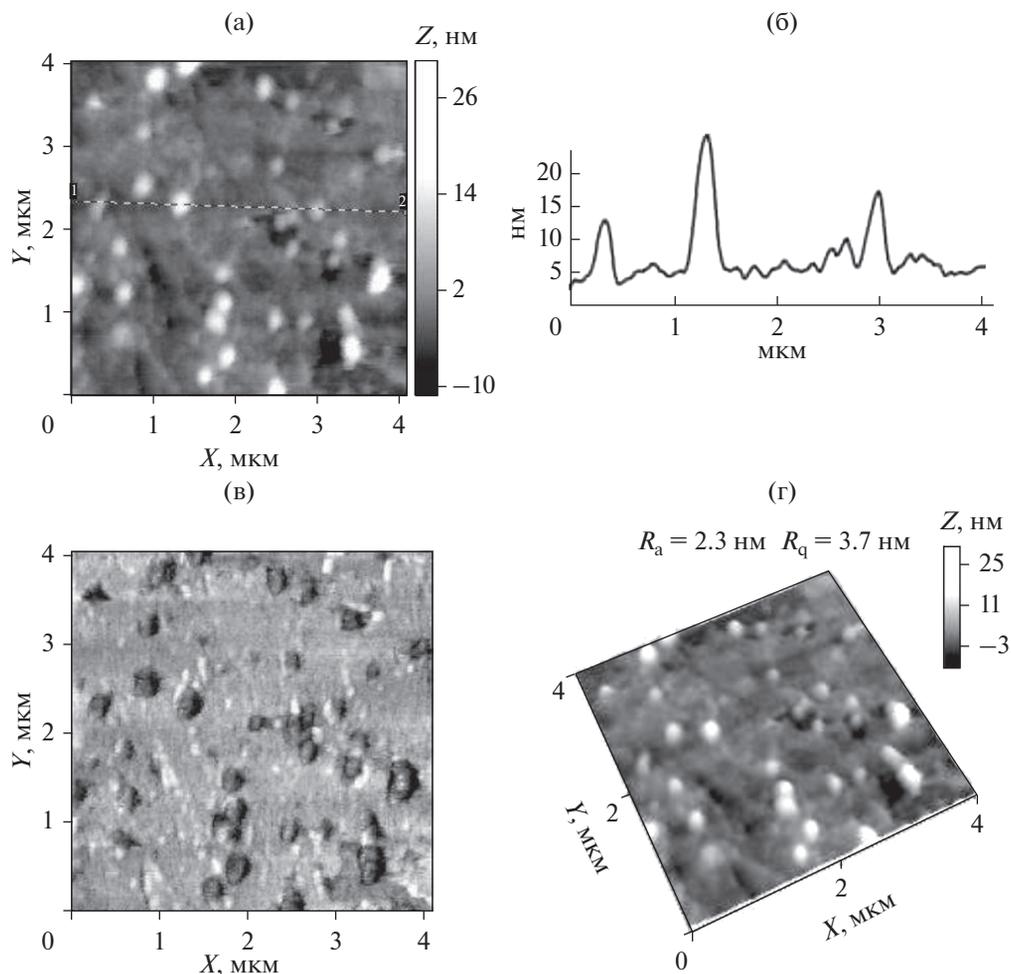
В процессе параллельного роста частиц из двух атомов формируется димер, два димера образуют тетрамер, два тетрамера – октамер и т.д. Случайный процесс, в котором реализуется параллельный механизм роста, приводит к образованию

продукта, подчиняющегося логарифмически нормальному распределению (ЛНР) соотношению:

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma x}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x) - \ln(\bar{x})}{\sigma}\right)^2\right). \quad (6)$$

Нами был проведен расчет с целью определения механизма роста НЧ меди. Полученное распределение НЧCu<sup>0</sup> по размерам было обработано в программе Origin 8 (рис. 6б вставка, кривая 1). Расчеты показали, что построенное по экспериментальным данным распределение имеет три-модальный характер, а каждая из отдельных мод описывается Гауссовым распределением (5) (рис. 6б вставка, кривая 2). Это соответствует последовательному механизму роста НЧ.

Из рис. 7а видно, что сформировавшиеся НЧ Se<sup>0</sup> имеют сферическую форму и дискретны по всей матрице полимера. Распределение НЧ по размерам (гистограмма на рис. 7б) показало, что



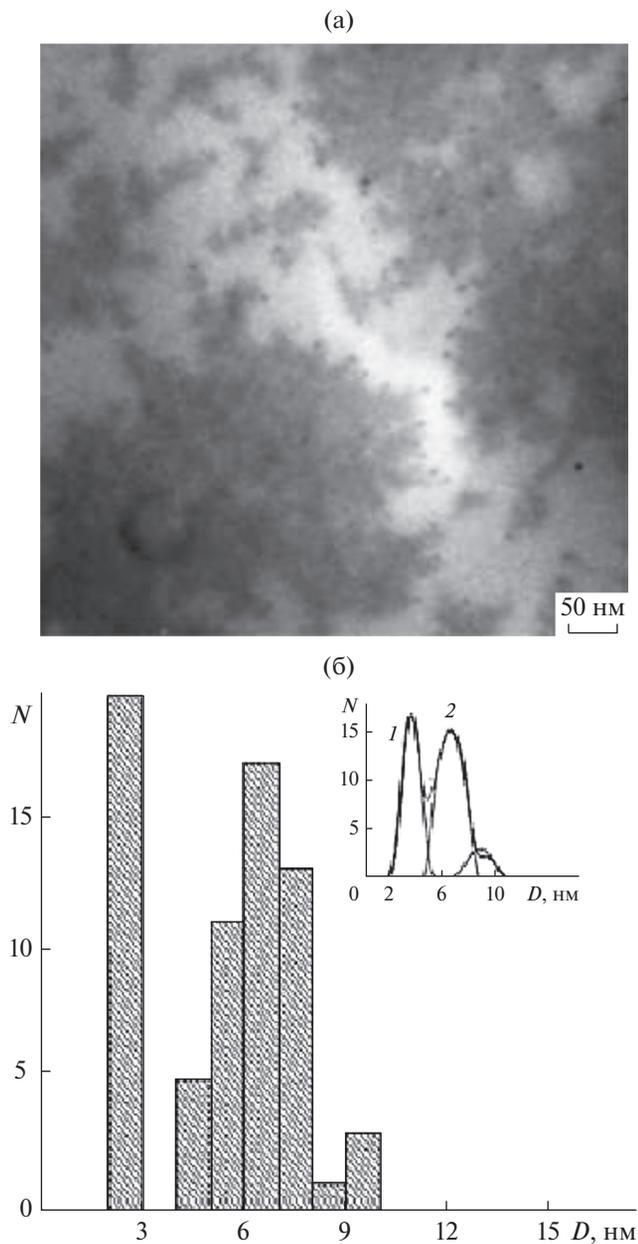
**Рис. 5.** АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора наносистемы ПАМ/Ag<sup>0</sup> на слюде (а–г); а – топография (высота) поверхности, б – профиль выделенного участка, в – контраст латеральных сил (torsion), г – 3D-изображение.

диаметр НЧ Se<sup>0</sup> изменялся от 2 до ~20 нм, а наиболее вероятные размеры составляли 6 и 12 нм (табл. 2). Аналогичная ситуация наблюдалась нами для селенсодержащих наносистем на основе других полимерных стабилизаторов различной природы (неионогенные полимеры (ПВП, ОЭЦ), катионный (ПТМАЭМ) и анионные (поли-2-акриламидо-2-метилпро-пансульфо-кислота и полиметакриловая кислота) полиэлектролиты) [36]: формировались плотные сферические наноструктуры с базовым размером селенового ядра, равным 6 нм и с размером “нанокластеров”, кратным 6 нм (12–30 нм). Построенное по экспериментальным данным распределение (рис. 7б, вставка, кривая 1) имеет бимодальный характер, а каждая из отдельных мод описывается Гауссовым распределением (5) (рис. 7б вставка, кривая 2), т.е. имеет место последовательный механизм формирования НЧ селена.

Распределение НЧ Ag<sup>0</sup> по размерам, представленное на рис. 8, было обработано в программе Origin 8. Расчеты показали, что построенное по экспериментальным данным распределение (рис. 8б вставка, кривая 1) описывалось формулой (6), соответствующей ЛНР (рис. 8б вставка, кривая 2), т.е. имеет место параллельный механизм формирования НЧ. Анализ полученной гистограммы (рис. 8б) позволил установить, что диаметр НЧ Ag<sup>0</sup> изменялся от 2 до ~17 нм, а наиболее вероятные размеры составляли 3 нм (табл. 2).

Таким образом, обнаружено, что серебро- и медьсодержащие наносистемы имеют меньшие размеры наноструктур и наночастиц, чем селенсодержащие наносистемы, что обусловлено большей степенью гидрофобности НЧ селена по сравнению с НЧ серебра и меди.

Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации полимер-

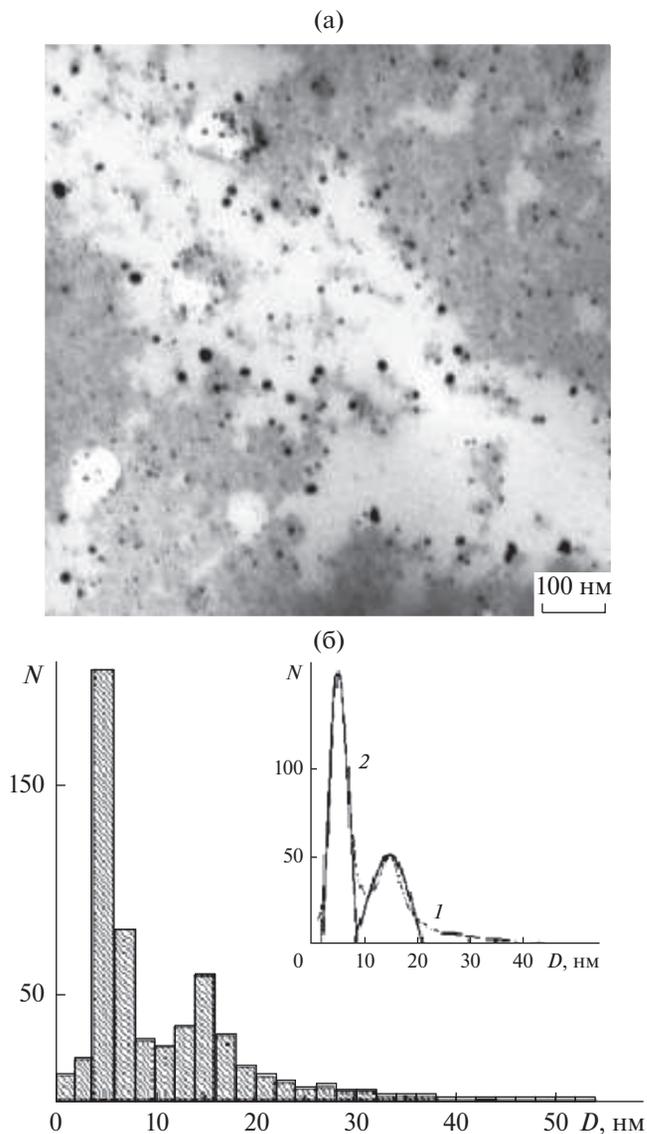


**Рис. 6.** ПЭМ-изображение наносистемы ПAM/Cu<sup>0</sup>(а); гистограмма распределения НЧ Cu<sup>0</sup> стабилизированных ПAM (б). Вставка – экспериментально полученное распределение НЧ Cu<sup>0</sup> по размерам (1), распределение частиц, построенное по экспериментальным данным, соответствующим распределению Гаусса (2).

ных материалов с выраженной физиологической активностью биогенными элементами в нуль-валентной форме.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые гибридные биоактивные наносистемы на основе наночастиц биоген-

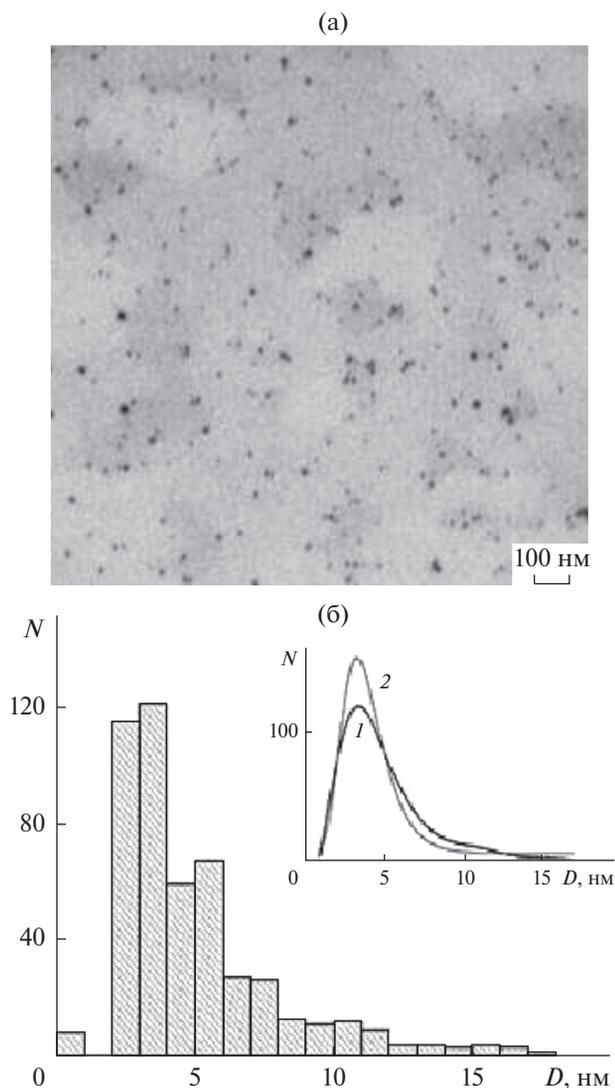


**Рис. 7.** ПЭМ-изображение наносистемы ПAM/Se<sup>0</sup>(а); гистограмма распределения НЧ Se<sup>0</sup> стабилизированных ПAM (б). Вставка – экспериментально полученное распределение НЧ Se<sup>0</sup> по размерам (1), распределение частиц, построенное по экспериментальным данным, соответствующим распределению Гаусса (2).

ных элементов различной природы (меди, селена и серебра) и дифильного гомополимера поли-4-акрилоилморфолина (ПAM).

2. Методом УФ/видимой спектроскопии для исследованных медь-, селен- и серебросодержащих наносистем на основе ПAM установлен факт образования в водном растворе наночастиц в нуль-валентном состоянии (Cu<sup>0</sup>, Se<sup>0</sup> и Ag<sup>0</sup>).

3. Показана возможность регулирования структурно-морфологических и размерных параметров биоактивных наносистем путем варьиро-



**Рис. 8.** ПЭМ-изображение наносистемы ПАМ/Ag<sup>0</sup> (а); гистограмма распределения НЧ Ag<sup>0</sup> стабилизированных ПАМ (б). Вставка – экспериментально полученное распределение НЧ Ag<sup>0</sup> по размерам (1), распределение частиц, построенное по экспериментальным данным, соответствующим ЛНР (2).

вания природы наночастиц. Установлено, что в водном растворе изученных наносистем формируются сферические наноструктуры/наночастицы, размеры которых в значительной мере определяются природой НЧ: медь- и серебросодержащие наноструктуры/наночастицы имеют меньшие значения размеров ( $R_n^*$ ,  $R_{АСМ}^*$  и  $R_{ПЭМ}^*$ ), чем селеносодержащие. Это обусловлено большей степенью гидрофобности наночастиц селена по сравнению с наночастицами меди и серебра.

4. Установлено, что восстановление в воде ионов биогенных элементов в присутствии ПАМ за счет достаточно хорошей экранировки позво-

ляет получать наноструктуры сферической формы диаметром, не превышающим 180 нм (ПАМ/Se<sup>0</sup>). Наиболее вероятные размеры НЧ/нанокластеров не превышают 12 нм.

5. Выдвинуто предположение, что стабилизация НЧ селена Se<sup>0</sup> происходит по стерическому механизму за счет энтропийного эффекта, а для металлсодержащих наносистем ПАМ/Cu<sup>0</sup> и ПАМ/Ag<sup>0</sup> имеет место стерический механизм стабилизации за счет осмотического эффекта.

6. Расчеты показали, что построенные по экспериментальным данным распределения НЧ меди и селена имеют, соответственно, тримодальный и бимодальный характер, а каждая из отдельных мод описывается Гауссовым распределением, что соответствует последовательному механизму роста этих НЧ. Распределение НЧ Ag<sup>0</sup> по размерам представляет собой логарифмически нормальное распределение, т.е. здесь имеет место параллельный механизм формирования НЧ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kipper A.I., Savinov A.G., Valueva S.V. et al. // Polym. Sci. Ser. B. 2003. V. 45. № 3. P. 100.*
2. *Borkow G., Gabbay J. // Current Chemical Biology. 2009. V. 3. № 3. P. 272. <https://doi.org/10.2174/2212796810903030272>*
3. *Lansdown A.B.G., Sampson B., Rowe A. // J. Anat. 1999. V. 195. P. 375. <https://doi.org/10.1046/j.1469-7580.1999.19530375.x>*
4. *Shende S., Ingle A.P., Gade A., Rai M. // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2015. V. 31. № 6. P. 865. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1840-3>*
5. *Halevas E.G., Pantazaki A.A. // Nanomed. Nanotechnol. J. 2018. V. 2. № 1. P. 119.*
6. *Saharan V., Sharma G., Yadav M. et al. // J. Biol. Macromol. 2015. V. 75. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.01.027>*
7. *Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 12. P. 2417. <https://doi.org/10.1063/1.1794381>*
8. *Abd-El salam K.A., Vasil'kov A.Y., Said-Galiev E.E. et al. // Eur. J. Plant Pathol. 2018. V. 151. P. 57. <https://doi.org/10.1007/s10658-017-1349-8>*
9. *Mekahlia S., Buzid B. // Physics Procedia. 2009. V. 2. P. 1045. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.061>*
10. *Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб.: Гиппократ, 1993. 264 с.*
11. *Назарова О.В., Ананьева Е.П., Зарубаев В.В., Синегубова Е.О., Золотова Ю.И., Безрукова М.А., Панарин Е.Ф. // Хим.-фарм. журн. 2019. Т. 53. № 11. С. 48.*
12. *Yoshizawa K., Willett W.C., Morris S.J. // J. Natl. Cancer Inst. 1998. V. 90. № 16. P. 1219. <https://doi.org/10.1093/jnci/90.16.1219>*

13. *Kok F.J., Hofman A., Witteman J.C.M. et al.* // JAMA. 1989. V. 261. № 10. P. 1161. <https://doi.org/10.1093/ajcp/45.2.462>
14. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 1329. ISSN: 0044-4537.
15. *Валуева С.В., Азизбеян С.Г., Кучинский М.П. и др.* // Журн. "Нанотехника". 2012. № 4(32). С. 53.
16. *Wang Y., Hang H., Yan L.* // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2016. V. 140. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.025>
17. *Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Плющенко А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 7. С. 27. ISSN: 1028-0960. <https://doi.org/10.1134/S0207352819070175>
18. *Mayer A.B.R.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96.
19. *Тальрозе Р.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Шаталова А.М., Отмахова О.А.* // Высокомолекулярные соединения А. 2009. Т. 51. № 11. С. 1930.
20. *Литманович О.Е.* // Высокомолекулярные соединения С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370.
21. *Brown W.* Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarendon Press, 1993. 305 p.
22. *Eskin V.E., Frenkel S.Ya.* Structure of Macromolecules in Solutions, National Lending Library for Sci. and Technol., Boston Spa, Yorkshire, England, 1979. 750 p.
23. *Андреева Л.Н., М.А. Безрукова М.А., Бушин С.В. и др.* // ВМС. А. 2014. Т. 56. № 4. С. 372.
24. *Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3447. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170221160>
25. *AL-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Khan Z.* // Colloid Polym. Sci. 2015. P. 12. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3633-5>
26. *Valueva S.V., Nazarova O.V., Vylegzhanina M.E., Boro-vikova L.N., Zolotova Yu. I., Panarin E.F.* // Doklady Chemistry. 2019. V. 489. Part 1. P. 264–266. <https://doi.org/10.1134/S0012500819110065>
27. *Guzman A., Arroyo J., Verdea L., Rengifo J.* // Procedia Materials Science. 2015. V. 9. P. 298. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.038>
28. *Sundaramurthy N., Parthiban C.* // IRJET (International Research J. Engineering and Technology). 2015. V. 2. № 6. P. 332.
29. *Rodriguez O.P., Pal. U.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2008. V. 28. № 11. P. 2375.
30. *Бусев А.И.* Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 467 с.
31. *Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* // Коллоидный журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 513. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14040127>
32. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э.* // Сборник трудов VII Межд. научно-практической конф. "Актуальные достижения европейской науки-2011", София, Болгария, С. 13.
33. *Kamat P.V.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 7729.
34. *Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 6. С. 1066.
35. *Оленин А.Ю.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 5–6. С. 53.
36. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Волков А.Я.* // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 7. С. 13.

## Structural-Morphological and Spectral Characteristics Hybrid Bioactive Copper-, Selenium- and Silver-Containing Nanosystems Based on Poly-4-Acryloylmorpholine

S. V. Valueva<sup>1,\*</sup>, M. E. Vylegzhanina<sup>1</sup>, K. A. Mitusova<sup>1</sup>, O. V. Nazarova<sup>1</sup>, M. A. Bezrukova<sup>1</sup>, Yu. I. Zolotova<sup>1</sup>, E. F. Panarin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199004 Russia

\*e-mail: [svalu67@mail.ru](mailto:svalu67@mail.ru)

By the methods of atomic force (AFM) and transmission electron (TEM) microscopy, UV/visible spectroscopy, and dynamic light scattering (DLS), a comparative study of new hybrid bioactive nanosystems based on nanoparticles (NPs) of various nature: zero-valent copper (Cu<sup>0</sup>), zero-valent selenium (Se<sup>0</sup>) and zero-valent silver (Ag<sup>0</sup>) stabilized by the water-soluble homopolymer poly-4-acryloylmorpholine (PAM) has been carried out. The possibility of controlling the structural and morphological parameters, as well as the dimensional and spectral characteristics of bioactive nanosystems by varying the nature of the NPs was shown. It was established that the reduction of biogenic element's ions in water in the presence of PAM due to sufficiently good screening allows to obtain spherical nanostructures with a diameter not exceeding 180 nm (PAM/Se<sup>0</sup>). The most probable sizes of NP/nanoclusters do not exceed 12 nm.

**Keywords:** atomic force microscopy, transmission electron microscopy, morphology, structure, copper, selenium and silver nanoparticles, poly-4-acryloylmorpholine, hybrid bioactive nanosystems, nanostructures, UV/visible spectroscopy, dynamic light scattering.

УДК 661.847.2:621.793.18

## ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ZnO, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ КОМПОЗИТНОЙ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ZnO:Ga–Zn: ЧАСТЬ 2

© 2021 г. А. Х. Абдуев<sup>а</sup>, А. К. Ахмедов<sup>а</sup>, А. Ш. Асваров<sup>а, б, \*</sup>, А. Э. Муслимов<sup>б</sup>, В. М. Каневский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, 367015 Россия

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

\*e-mail: abil-as@list.ru

Поступила в редакцию 23.02.2020 г.

После доработки 30.03.2020 г.

Принята к публикации 07.04.2020 г.

Исследовано влияние кислорода в составе рабочего газа на процесс осаждения, микроструктуру и функциональные свойства прозрачных проводящих слоев ZnO:Ga, полученных методом магнетронного распыления композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn. Показано, что с ростом содержания кислорода уменьшается доля избыточного цинка в потоке реагентов, и наблюдаемые изменения микроструктуры слоев ZnO:Ga и их электрических и оптических свойств обусловлены уменьшением дефицита кислорода в них. В целом, с увеличением содержания кислорода в рабочей камере наблюдалось повышение эффективности использования распыленного материала металлокерамической мишени. Однако прозрачные проводящие слои ZnO:Ga с удельной проводимостью  $\sigma > 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , приемлемой для практического использования, были получены при содержании кислорода менее 3%.

**Ключевые слова:** ZnO, пленка, прозрачный электрод, магнетронное распыление, мишень, керамика, металлокерамика, структура, проводимость, коэффициент пропускания.

DOI: 10.31857/S1028096021010039

### ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных методов формирования функциональных слоев на основе оксида цинка наиболее широкое применение нашли две разновидности магнетронного распыления – распыление керамической мишени в атмосфере инертного газа и реактивное распыление металлической мишени [1, 2]. Если принять во внимание достоинства и недостатки, присущие методу магнетронного распыления керамических мишеней (высокая стабильность процесса, высокое качество слоев, высокая стоимость мишени, низкая скорость роста) и методу реактивного распыления металлической мишени (высокая скорость роста, низкая стоимость мишени, низкая стабильность процесса и сложность его контроля), то разработка высококачественного способа формирования с большой скоростью высококачественных слоев ZnO функционального назначения представляет значительный прикладной интерес [3].

В свою очередь, в ходе исследования процесса формирования и свойств слоев при магнетронном распылении металлокерамической мишени

было обнаружено, что избыточный цинк в потоке реагентов при создании условий, препятствующих его активному встраиванию в растущий слой, способствуют улучшению структурных и функциональных характеристик прозрачных проводящих слоев ZnO:Ga [4]. Было показано, что значительная часть избыточного цинка, формирующегося при распылении металлокерамической мишени с содержанием металлической фазы 20 мас. %, перестает встраиваться в растущий слой при нагреве подложки до 200°C и выше.

Однако очевидно, что эффективность использования распыленного в среде инертного газа материала металлокерамической мишени для формирования слоя ZnO:Ga на нагретой подложке будет заметно ниже, чем в случае традиционной керамической мишени, так как металлический компонент металлокерамической мишени не встраивается в растущий слой. В связи с вышесказанным представляется интерес исследование процессов, происходящих при распылении металлокерамической мишени в присутствии контролируемого количества кислорода в рабочей камере

**Таблица 1.** Условия осаждения слоев ZnO:Ga

Слой	Тип мишени	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	$Y_{\text{O}_2}, \%$	$t, \text{мин}$
К-200-0	К	200	0	60
МК-200-0	МК	200	0	
МК-200-1			1	
МК-200-3			3	
МК-200-5			5	
МК-200-10			10	

Примечание.  $T_{\text{подл}}$  – температура подложки,  $Y_{\text{O}_2}$  – содержание кислорода,  $t$  – длительность осаждения.

В настоящей работе проведено исследование процесса осаждения, микроструктуры и функциональных свойств прозрачных проводящих слоев ZnO:Ga, полученных методом магнетронного распыления композитной металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn при различном содержании кислорода в рабочем газе аргоне. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками слоев ZnO:Ga, осажденных при распылении традиционной керамической мишени в среде аргона.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Детальное описание процесса изготовления металлокерамической мишени и условий магнетронного напыления слоев ранее было представлено в [4]. Для исследования влияния кислорода осаждение слоев на нагретые до  $200^\circ\text{C}$  подложки проводили путем распыления металлокерамической (МК) мишени при рабочем давлении 0.1 Па и плотности тока разряда  $3 \text{ мА/см}^2$  с использованием в качестве рабочего газа подготовленных газовых смесей Ar–O<sub>2</sub> с содержанием кислорода  $Y_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}/(P_{\text{Ar}} + P_{\text{O}_2})$  от 0 до 10%. Дополнительно для сравнения был синтезирован слой ZnO:Ga с использованием традиционной керамической (К) мишени в среде аргона ( $Y_{\text{O}_2} = 0\%$ ) и идентичных условиях. В табл. 1 обобщены данные об условиях напыления тонкопленочных образцов.

Для определения эффективности использования материала распыляемой мишени после каждого цикла напыления мишень снимали с магнетронного распылительного узла и путем взвешивания на аналитических весах ОНАУСПА114С регистрировали потерю массы мишени  $\Delta m$  за одинаковые промежутки времени напыления. После этого полученные данные сопоставляли с данными о толщинах соответствующих слоев  $d$ . Эффективность использования мишеней  $\epsilon$  оценивали как отношение  $d/\Delta m$ .

Морфологию поверхности, толщину и химический состав слоев, выращенных на подложках окисленного кремния, определяли с использова-

нием растрового электронного микроскопа Leo-1450 (Carl Zeiss), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDX IN-CA Energy-250, Oxford Instruments). Микроструктуру, электрические и оптические характеристики исследовали на тонкопленочных образцах, осажденных на стеклянные подложки. Рентгеноструктурные исследования проводили на порошковом дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical) с источником CuK $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Электрическое сопротивление слоев измеряли стандартным четырехзондовым методом (ИУС-3, Россия), концентрацию и подвижность свободных носителей определяли методом Холла при комнатной температуре. Оптические спектры пропускания в диапазоне от 250 до 1650 нм регистрировали при комнатной температуре с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

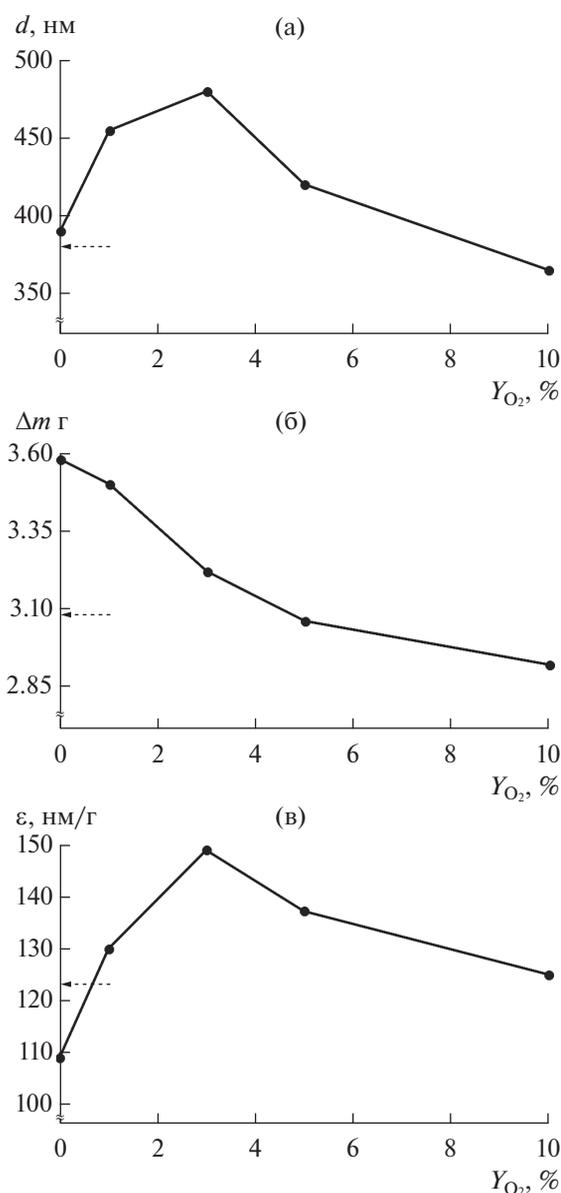
Как было отмечено выше, эффективность использования материала мишени  $\epsilon$  в случае роста на подложку, нагретую до  $200^\circ\text{C}$ , будет заметно ниже в случае мишени МК, чем в случае традиционной мишени К при распылении в чистом аргоне, так как металлический компонент мишени МК не встраивается в растущий слой ZnO:Ga. Очевидно, что при добавлении в рабочий газ кислорода эффективность использования распыленного материала мишени МК и скорость роста слоев на подложке должна повышаться за счет окисления свободного цинка в зоне эрозии, в газовой фазе и на нагретой поверхности роста.

На рис. 1а можно видеть, что при содержании кислорода  $Y_{\text{O}_2}$  до 5% наблюдается более высокая скорость роста слоев при распылении мишени МК по сравнению со скоростью роста слоя К-200-0, полученного при распылении мишени К в среде аргона. Максимальная скорость роста слоев достигается при  $Y_{\text{O}_2} = 3\%$ . В то же время с ростом содержания кислорода от 0 до 10% потеря массы  $\Delta m$  мишени МК монотонно уменьшается во всем диапазоне, и при  $Y_{\text{O}_2} > 5\%$  она опускается ниже уровня, соответствующего случаю распыления мишени К в среде Ar (рис. 1б). В соответствии с наблюдаемыми зависимостями скоростей распыления мишени и роста слоев (рис. 1в) можно заключить, что если при распылении в среде Ar ( $Y_{\text{O}_2} = 0\%$ ) эффективность использования материала мишени МК  $\epsilon$  была ниже, чем мишени К, то при добавлении в рабочий газ кислорода эффективность использования распыленного материала мишени МК значительно улучшается и превосходит значение, характерное для мишени К.

Очевидно, что механизм распыления металлического компонента мишени МК в присутствии

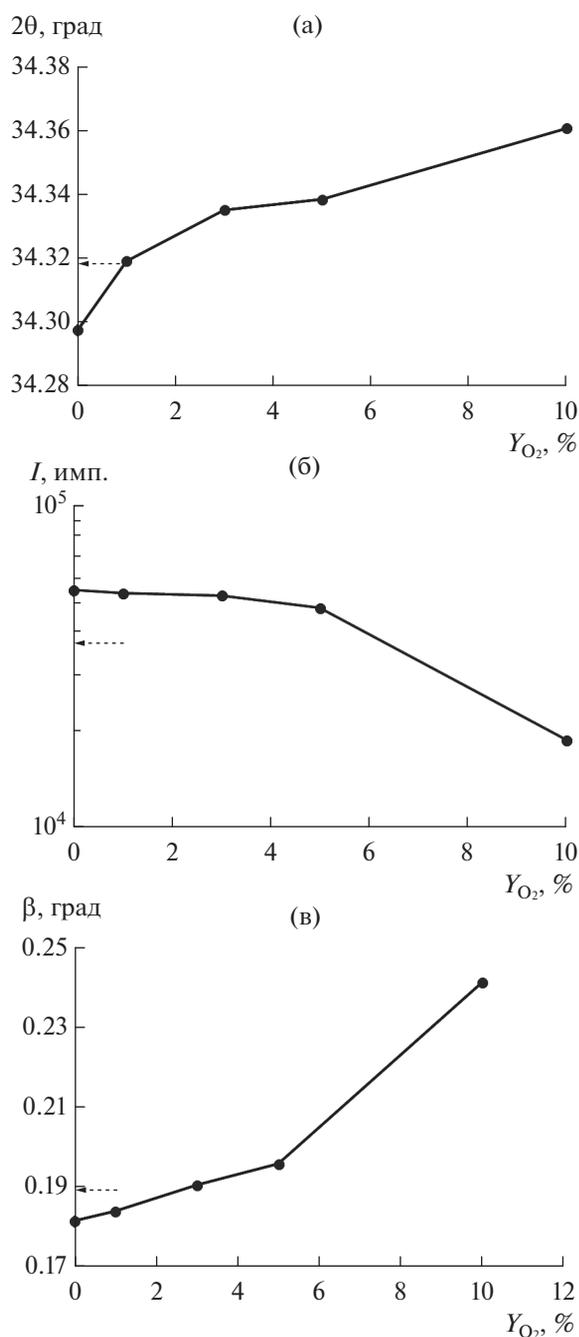
кислорода в рабочем газе можно описать процессами, происходящими при реактивном распылении металлической мишени в присутствии газо-окислителя. При малом содержании кислорода в камере значительная часть реакционного газа адсорбируется на внутренних поверхностях рабочей камеры, и распыление металлической мишени протекает в металлической моде [5]. Окисление металла происходит главным образом вблизи нагретой подложки и непосредственно на ней. При увеличении содержания кислорода скорость распыления снижается из-за увеличения степени окисления поверхности металлической мишени в зоне эрозии, и распыление переходит в режим оксидной моды, т.е. механизмы распыления окисленной поверхности мишени и роста слоев на подложке становятся аналогичными механизмам распыления и осаждения с использованием керамической мишени. Дополнительным фактором, обуславливающим снижение скорости распыления мишени (скорости осаждения слоя), является снижение в системе парциального давления аргона, ионы которого значительно эффективнее распыляют мишень, чем ионы кислорода.

Как показали проведенные рентгеноструктурные исследования, введение в систему дополнительного кислорода не влияло на присущую слоям ZnO ярко выраженную аксиальную текстуру [6]. Как и в случае распыления в чистом аргоне, на дифрактограммах присутствовали только два рефлекса – 002 и 004 – фазы ZnO. На рис. 2 представлены зависимости углового положения  $2\theta$  рефлекса 002 ZnO, его интенсивности  $I$  и интегральной ширины  $\beta$  от содержания кислорода в камере. Для сравнения штриховой стрелкой отмечены значения, наблюдаемые в слое К-200-0. Можно видеть, что заметные изменения интенсивности  $I$  и интегральной ширины  $\beta$  рефлекса 002 ZnO наблюдаются при содержании кислорода до  $Y_{O_2} > 5\%$ , а угловое положение монотонно сдвигается с ростом содержания  $O_2$  в область больших углов  $2\theta$  до значения  $34.36^\circ$ , приближаясь к стандартному значению для свободного от напряжений кристалла ZnO ( $2\theta_0 = 34.42^\circ$ ). Из характера зависимостей интенсивности и интегральной ширины можно сделать вывод, что при содержании кислорода  $Y_{O_2} \leq 5\%$  избыточный цинк все еще присутствует в потоке реагентов к подложке, но его концентрация снижается. Как видно из рис. 2 и табл. 2, снижение избытка цинка у поверхности роста приводит к уменьшению концентрации собственных дефектов в растущих слоях, связанных с частичным внедрением цинка в кристаллическую решетку ZnO. Это в свою очередь приводит к наблюдаемому сдвигу  $2\theta$  от  $34.30^\circ$  до  $34.34^\circ$ , соответствующему уменьшению параметра кристаллической решетки  $c$  от 0.5224 до 0.5217 нм [7]. При  $Y_{O_2} = 10\%$  металлический



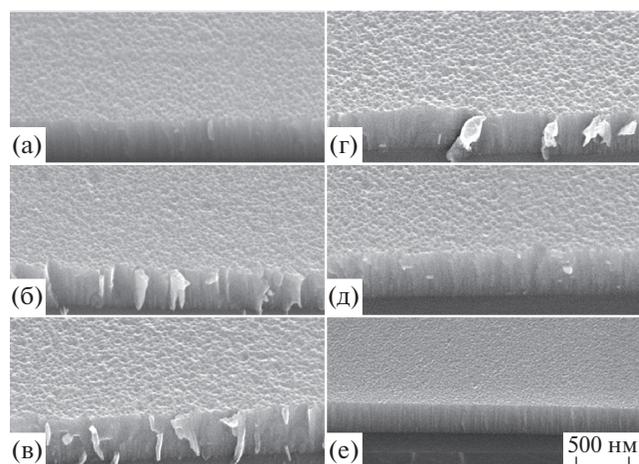
**Рис. 1.** Зависимости толщины слоев  $d$  (а), потери массы мишени  $\Delta m$  (б) и эффективности использования материала мишени  $\epsilon$  (в) от содержания кислорода в составе рабочего газа  $Y_{O_2}$ . Пунктирными стрелками указаны значения, соответствующие случаю распыления мишени К в среде чистого аргона (образец К-200-0).

компонент мишени МК полностью окисляется в приповерхностном слое в зоне эрозии мишени, и соотношение цинк/кислород в потоке реагентов становится меньше единицы. В слое МК-200-10 концентрация дефектов типа “межузельный цинк” и “вакансия кислорода” минимальна. Наблюдаемое небольшое отклонение параметра  $c = 0.5214$  нм от табличного значения ( $c_0 = 0.5207$  нм) связано, по-видимому, с присутствием в слоях сжимающих макронапряжений [8].



**Рис. 2.** Зависимости углового положения  $2\theta$  (а), интенсивности  $I$  (б) и интегральной ширины  $\beta$  (в) рефлекса 002 ZnO от содержания кислорода в составе рабочего газа  $Y_{O_2}$ . Пунктирными стрелками указаны значения, соответствующие случаю распыления мишени К в среде чистого аргона (образец К-200-0).

Результаты оценки размеров нанокристаллитов  $D_{002}$  и величины микроискажений  $\Delta d/d$  в них для слоев, синтезированных при распылении мишени МК в присутствии кислорода (табл. 2), показывают, что с ростом  $Y_{O_2}$  до 5% средний размер кристаллитов остается почти неизменным, а при



**Рис. 3.** РЭМ-изображения слоев ZnO:Ga, напыленных при различном содержании кислорода в рабочем газе  $Y_{O_2}$ : а – К-200-0; б – МК-200-0; в – МК-200-1; г – МК-200-3; д – МК-200-5; е – МК-200-10.

дальнейшем увеличении концентрации кислорода до 10% уменьшается до 70 нм. В то же время величина микроискажений  $\Delta d/d$  внутри нанокристаллитов уменьшается от 0.19 до 0.17% при увеличении концентрации кислорода до 5%, а затем увеличивается до 0.24% при максимальной концентрации кислорода. Такой характер зависимостей также свидетельствует об уменьшении соотношения цинк/кислород в потоке реагентов к подложке и переключении механизма распыления металлокерамической мишени на оксидную моду при  $Y_{O_2} > 5\%$ .

Исследование слоев методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало (рис. 3), что при низких концентрациях кислорода  $Y_{O_2} \leq 3\%$  морфология поверхности слоев мало отличается от морфологии слоев К-200-0 и МК-200-0, а при дальнейшем росте  $Y_{O_2}$  наблюдается тенденция к сглаживанию рельефа поверхности. Согласно данным рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии соотношение Zn/O с увеличением содержания кислорода приближается к единице, а соотношение Ga/Zn уменьшается от 0.033 для  $Y_{O_2} = 0\%$  до 0.025 для  $Y_{O_2} = 10\%$ . Уменьшение содержания галлия в слоях с ростом  $Y_{O_2}$  обусловлено тем, что в исходной мишени МК соотношение Ga/Zn с учетом вносимой металлической фазы было ниже, чем в мишени К, где соотношение Ga/Zn закладывали на уровне 0.031.

На рис. 4 представлены спектры оптического пропускания слоев ZnO:Ga, полученных при распылении мишени МК при изменении концентрации кислорода от 0 до 10%. Средний коэффициент оптического пропускания  $T$  всех слоев в видимой области спектра выше 90%. Присутствие

интерференционных полос во всех спектрах свидетельствует об однородности всех слоев и относительной гладкости границ разделов. Можно видеть, что с ростом концентрации кислорода наблюдается сдвиг края поглощения в длинноволновую область и увеличение прозрачности в ближней инфракрасной области ( $\lambda > 1000$  нм). На вставке рис. 4а приведены построенные для различных концентраций кислорода зависимости  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения, а  $h\nu$  – энергия фотонов. Зависимости от содержания кислорода оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$ , определенной в результате экстраполяции прямолинейных участков на ось энергии, приведены на рис. 4б. Можно видеть, что ширина запрещенной зоны монотонно уменьшается от значения 3.66 эВ в отсутствие кислорода (слой МК-200-0) до 3.22 эВ при максимальной концентрации кислорода (слой МК-200-10) [9]. Высокое значение  $E_g$  для слоев, синтезированных при распылении мишени МК в среде чистого аргона, можно объяснить эффектом Бурштейна–Мосса. Как отмечалось выше, слои МК-200-0 характеризуются высокой концентрацией свободных носителей ( $n > 10^{21}$  см<sup>-3</sup>), обусловленной как примесным легированием, так и собственными дефектами донорного типа. Очевидно, что с ростом  $Y_{O_2}$  концентрация свободных носителей должна снижаться, этим можно объяснить наблюдаемую зависимость  $E_g$  от содержания кислорода в камере в ходе распыления.

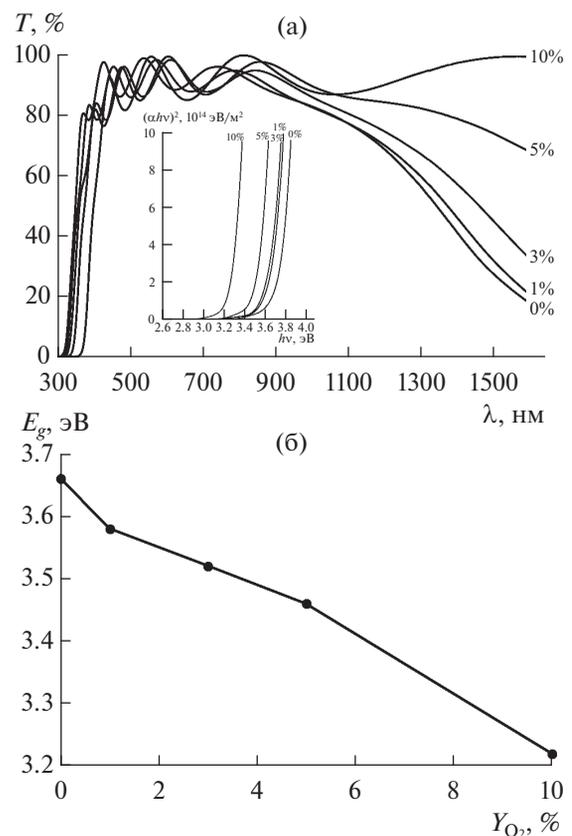
Действительно, как показали исследования электрических характеристик слоев (рис. 5а), с увеличением концентрации кислорода в рабочей камере наблюдается рост удельного сопротивления  $\rho$  более чем на два порядка величины. Это обусловлено в первую очередь уменьшением концентрации свободных носителей  $n$  с ростом  $Y_{O_2}$  (рис. 5б). На рис. 5г приведен график зависимости  $E_g$  от  $n^{2/3}$ . Можно видеть, что все точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию. Это подтверждает то, что сдвиг края оптического поглощения связан с эффектом Бурштейна–Мосса [10], а не с макронапряжениями в слоях [11, 12] или другими причинами [13, 14].

Если концентрация носителей уменьшается монотонно с ростом  $Y_{O_2}$ , то падение холловской подвижности наблюдается в слоях, синтезированных при  $Y_{O_2} > 3\%$  (рис. 5в). Известно, что в полукристаллических проводящих материалах двумя основными причинами рассеяния свободных носителей являются внутризеренное рассеяние на ионизированных примесях и рассеяние носителей на границах зерен [15]. В материалах на основе широкозонных оксидов регулируется на ионизированных примесях регулируется концентрацией вносимой примеси. При высоких уровнях легирования помимо увеличения рассеяния на

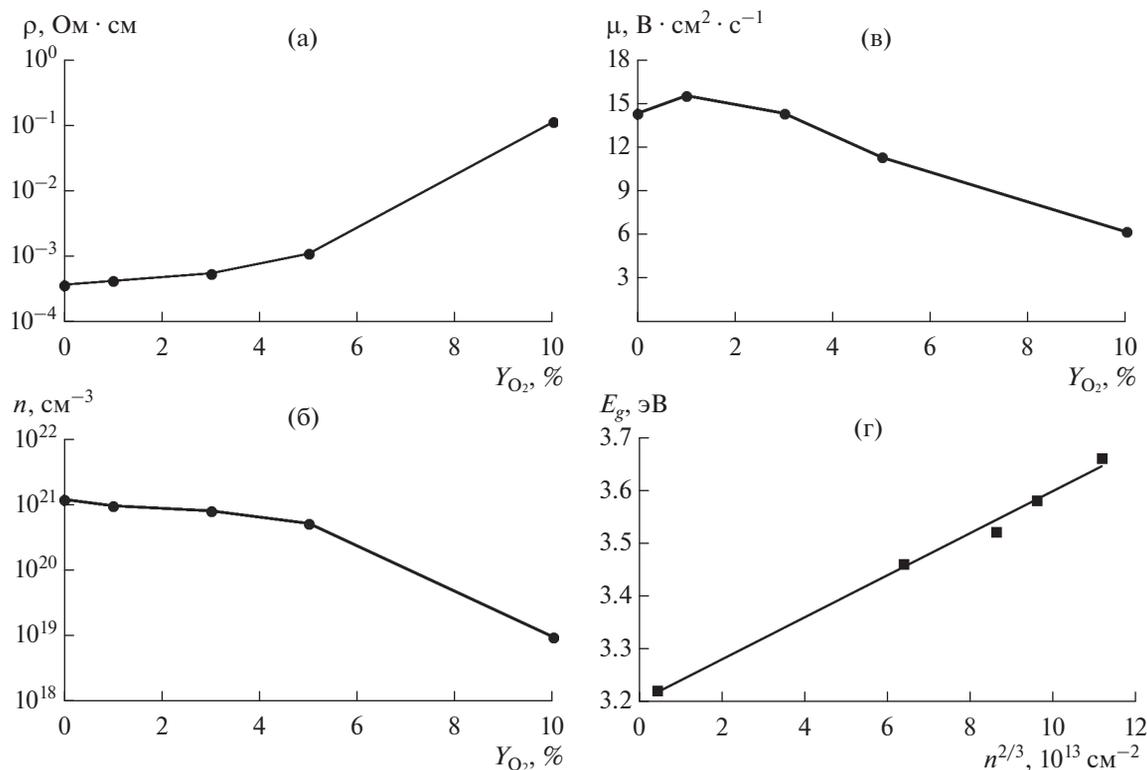
**Таблица 2.** Вычисленные из характеристик рефлексов 002 ZnO и 004 ZnO параметр кристаллической решетки  $c$ , средний размер нанокристаллитов  $D_{002}$  и величина микроискажений  $\Delta d/d$

Слой	$c$ , нм	$D_{002}$ , нм	$\Delta d/d$ , %
К_200_0	0.5221	80	0.18
МК_200_0	0.5224	82	0.19
МК_200_1	0.5222	81	0.19
МК_200_3	0.5220	80	0.18
МК_200_5	0.5217	78	0.17
МК_200_10	0.5214	70	0.24

примесных центрах может наблюдаться рост рассеяния и на границах зерен из-за сегрегации на них примесного материала и увеличения числа границ (снижение среднего размера кристаллитов) [16]. Однако основным фактором, влияю-



**Рис. 4.** Спектры оптического пропускания слоев ZnO:Ga, напыленных с использованием мишени МК при различном содержании кислорода в рабочем газе  $Y_{O_2}$  (а), на вставке представлены зависимости  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для данных слоев. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в рабочем газе  $Y_{O_2}$  (б).



**Рис. 5.** Зависимости удельного сопротивления (а), концентрации свободных носителей  $n$  (б) и холловской подвижности  $\mu$  (в) слоев ZnO:Ga, напыленных с использованием мишени МК, от содержания кислорода в рабочем газе  $Y_{O_2}$ . График зависимости оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  от  $n^{2/3}$  для слоев ZnO:Ga, напыленных с использованием мишени МК при температуре подложки 200°C (г).

щим на рассеяние на границах зерен, является их состояние, а именно степень обеднения кислородом поверхности нанокристаллитов, обеспечивающая снижение потенциальных барьеров для носителей заряда на границах контактирующих зерен [17, 18]. Справедливо полагать, что при концентрации кислорода  $Y_{O_2} \leq 3\%$  в формируемом потоке реагентов к подложке сохраняется избыток цинка относительно кислорода, что приводит к формированию слоев с низким рассеянием носителей на межзеренных границах из-за формирования на поверхности зерен, обедненных кислородом, тонких слоев. В свою очередь, наблюдаемый максимум подвижности при  $Y_{O_2} = 1\%$  можно объяснить снижением вклада рассеяния на ионизированных примесях в результате уменьшения концентрации собственных донорных дефектов внутри кристаллитов и примесных дефектов Ga $_{Zn}$  [19], что подтверждается данными энергодисперсионного анализа.

Известно, что электрические характеристики прозрачных проводящих слоев на основе ZnO, полученных при магнетронном распылении керамических мишеней, очень чувствительны даже к малому содержанию кислорода в рабочем газе [20, 21]. Таким образом, использование металло-

керамической мишени позволяет осуществлять рост прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка с высокой скоростью и с приемлемыми электрическими характеристиками ( $\rho \leq 5.5 \times 10^{-4}$  Ом·см,  $n \geq 8.0 \times 10^{20}$  см $^{-3}$  и  $\mu \geq 14$  В·см $^2$ ·с $^{-1}$ ) при содержании кислорода в составе рабочего газа  $Y_{O_2}$  до 3% и представляет прикладной интерес.

## ВЫВОДЫ

Сравнительные исследования процессов осаждения, микроструктуры, электрических и оптических свойств прозрачных проводящих слоев на основе ZnO, полученных методом магнетронного распыления традиционной керамической мишени ZnO:Ga в среде аргона и металлокерамической мишени ZnO:Ga–Zn в среде с различным содержанием кислорода в рабочем газе, показали следующее. Добавление в состав рабочего газа контролируемого количества кислорода приводит к более эффективному использованию распыленного материала металлокерамической мишени. Скорость осаждения слоев заметно увеличивается по сравнению со случаем использования керамической мишени. Оптические и электрические характеристики слоев ZnO:Ga, полученных с применением металлокерамической мишени при

температуре подложки 200°C и содержании кислорода в рабочей камере до 3%, по своим функциональным характеристикам пригодны для использования в качестве прозрачных электродов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках Государственных заданий ДФИЦ РАН и ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк, 19-07-00537а) с использованием оборудования ДФИЦ РАН и ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mereu R.A., Le Donne A., Trabattoni S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 626. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.150>
2. Ye W., Fang K. // *Surf. Engin.* 2020. V. 36. № 1. P. 49. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1555214>
3. Zhou L., Fan Q., Simões R., Neto V. // *MRS Commun.* 2015. V. 5. № 2. P. 327. <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.32>
4. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 1. С. 87. <https://doi.org/10.31857/S1028096021010027>
5. Safi I. // *Suf. Coat. Technol.* 2000. V. 127. P. 203.
6. Абдуев А.Х., Ахмедов А.К., Асваров А.Ш. и др. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 3. С. 489. <https://doi.org/10.31857/S0023476120030029>
7. Fairrose S., Ernest S., Daniel S. // *Sens. Imaging.* 2018. V. 19. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11220-017-0184-5>
8. Sarma B., Sarma B.K. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 734. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.028>
9. Zhu H., Hüpkes J., Bunte E., Huang S.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. № 14. P. 4601. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.057>
10. Juhnevica I., Masonkina M., Mezinskis G., Gabrene A. // *Mater. Sci. Appl. Chem.* 2015. V. 31. P. 33. <https://doi.org/10.7250/msac.2015.006>
11. Li Y.F. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 021915. <https://doi.org/10.1063/1.2757149>
12. Mohanty B.Ch., Jo Y.H., Yeon D.H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 062103. <https://doi.org/10.1063/1.3202399>
13. Liu H., Zeng F., Lin Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 181908. <https://doi.org/10.1063/1.4804613>
14. Shan F.K., Kim B.I., Liu G.X. et al. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 4772. <https://doi.org/10.1063/1.1690091>
15. Minami T., Miyata T., Tokunaga H. // *Phys. Stat. Sol. A.* 2018. V. 216. № 5. P. 1700783. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700783>
16. Mo G., Tang Z., He H. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 12804. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01646-w>
17. Hu Y.M., Li J.Y., Chen N.Y. et al. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. № 8. P. 085302. <https://doi.org/10.1063/1.4977104>
18. Nguyen V.H., Bellet D., Masenelli B., Muñoz-Rojas D. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. № 12. P. 6922. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01745>
19. Ellmer K. // *J. Phys. D.* 2000. V. 33. P. R17. <http://iopscience.iop.org/0022-3727/33/4/201>
20. Guo T., Dong G., Liu Q. et al. // *Superlatt. Microstr.* 2013. V. 64. P. 552. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.10.026>
21. Hong J.S., Matsushita N., Kim K.H. // *Semicond. Sci. Technol.* 2014. V. 29. P. 075007. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/7/075007>

## ZnO-Based Transparent Conductive Layers Deposited by Magnetron Sputtering of a Composite Cermet Target ZnO:Ga–Zn: Part 2

A. Kh. Abduev<sup>1</sup>, A. K. Akhmedov<sup>1</sup>, A. Sh. Asvarov<sup>1,2,\*</sup>, A. E. Muslimov<sup>2</sup>, V. M. Kanevsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367015 Russia*

<sup>2</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

\*e-mail: abil-as@list.ru

The effect of oxygen content in the working gas mixture on the deposition process, microstructure, and functional properties of transparent conductive ZnO:Ga layers obtained by magnetron sputtering of a ZnO:Ga–Zn composite cermet target is studied. With an increase in the oxygen content, the portion of excess zinc in the reagent flow is shown to decrease, and the observed changes in the microstructure of ZnO:Ga layers and their electrical and optical properties are due to a decrease in oxygen deficiency in them. In general, with an increase in the oxygen content in the working chamber, an increase in the efficiency of using the sputtered material of the cermet target is observed. However, transparent conductive ZnO:Ga layers with a specific conductivity  $\sigma > 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , acceptable for practical use, have been obtained at an oxygen content of less than 3%.

**Keywords:** ZnO, film, transparent electrode, magnetron sputtering, target, ceramics, cermet, structure, conductivity, transmittance.

УДК 621.382

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК Fe С АНТИФЕРРОМАГНИТНЫМ СЛОЕМ

© 2021 г. Л. А. Фомин<sup>а, \*</sup>, А. В. Черных<sup>а</sup>, В. А. Березин<sup>а</sup>, Е. А. Вилков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Фрязинский филиал, Фрязино, Московская область, 141190 Россия

\*e-mail: remagnetization@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.2020 г.

После доработки 14.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Изготовлены массивы магнитных наноконтактов путем выращивания островковых пленок из Fe с заполнением пространства между островками антиферромагнитным слоем. Методами магнитно-силовой микроскопии и микромагнитных расчетов изучена магнитная структура островков и ее зависимость от их размеров. Проведены микромагнитные численные расчеты влияния спин-поляризованного тока, втекающего из ферромагнитного берега в антиферромагнитную прослойку на намагниченность в магнитных подрешетках антиферромагнетика. Найден угол скоса намагниченности в магнитных подрешетках антиферромагнетика в зависимости от плотности тока.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, магнитно-силовая микроскопия, микромагнитные расчеты, островковые пленки, наноконтакты, скос АФМ подрешеток, передача спинового момента током.

DOI: 10.31857/S1028096021020059

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования микро- и наноструктур из ферромагнитных (ФМ) и антиферромагнитных (АФМ) металлов представляют интерес в связи с их широким применением в спинтронике [1–3]. В частности, важно изучение ФМ, АФМ-наноконтактов, через которые протекает электрический ток. В работах [4, 5] было показано, что в наноконтактах ФМ–ФМ со спин-поляризованным током может генерироваться ТГц-излучение за счет спин-флип переходов электронов между подзонами с противоположными спинами в ФМ-областях. Создав достаточно большую разность потенциалов между берегами наноконтакта за счет уменьшения поперечных размеров контакта или использования туннельной прослойки, можно добиться того, что инжектируемые горячие электроны будут попадать в верхнюю спиновую подзону ферромагнетика [6]. Достаточно большая плотность тока может привести к образованию инверсной населенности в этой подзоне. Это открывает путь к созданию миниатюрного источника ТГц-излучения и (в перспективе) лазера, работающего при комнатной температуре на новых принципах.

Тем не менее, работы в этом направлении сдерживаются, в частности, большой сложностью технологии изготовления наноконтактов с применением литографических методов [7]. В этой связи представляет интерес технология изготовления наноконтактов на основе выращивания островков ФМ-металлов в стадии, предшествующей их перколяции.

Также является проблемой условие сверхвысокой, порядка  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, плотности спин-поляризованного тока для возникновения терагерцового излучения в ферромагнитных переходах [8]. Такая большая плотность тока необходима, чтобы компенсировать диффузионный ток (в ферромагнитном металле достигает величины  $10^{12}$  А/см<sup>2</sup>), который способствует утечке неравновесных электронов из рабочей области, а значит нарушению условия ТГц-излучения вследствие излучательных энергетических переходов электронов с переворотом спина. В этой связи интересно использование АФМ-материала. В работах [9, 10] было показано, что спин-поляризованный ток, протекающий через АФМ-слой, может влиять на его магнитное состояние, приводя к скосу намагниченности в магнитных подрешетках антиферромагнетика. Причем плотность тока, необходи-

мая для скашивания намагниченности, может быть на два порядка ниже той, что необходима для перемагничивания ферромагнитного слоя за счет передачи спинового момента. Скашивание намагниченности в магнитных подрешетках АФМ приводит к появлению наведенного магнитного момента и, как следствие, к расщеплению зонной структуры по спину. Таким образом, появляется возможность инверсно заселить верхнюю спиновую подзону в скошенном антиферромагнетике и получить ТГц-лазерное излучение при относительно малом токе.

В работах [11, 12] исследовалась слоистая тонкопленочная структура Pt–АФМ с электрическим током проводимости в слое платины. Авторы обратили внимание (помимо скоса) на вращение намагниченности в подрешетках антиферромагнетика под действием спинового тока, возникающего в слое платины из-за рассеяния электронов проводимости в присутствии спин-орбитального взаимодействия. Они показали, что в такой структуре также возможна генерация излучения в диапазоне от 0.5 до 2 ТГц за счет неравномерного вращения намагниченности в подрешетках АФМ.

Создание ТГц-источника также затрудняет и иной механизм излучения – тепловой. Пик кривой излучения абсолютно черного тела вблизи комнатной температуры как раз приходится на интересующую нас терагерцовую область частот. Поскольку ток высокой плотности разогревает наноконтакт, происходит генерация теплового излучения, мощность которого сравнима или превышает ту, которая выделяется за счет спин-флип механизма.

Как видно, создание структуры, в которой реализовались бы все необходимые процессы для генерации когерентного ТГц-излучения, и (тем более) создание работающего ТГц-лазера является сложной задачей. Недостаток информации о реальном электронном и магнитном строении наноконтактов, а также о взаимодействии электронов с излучением в них, затрудняет описание механизма излучения в терагерцовой области. Поэтому интерес представляют как теоретические, так и экспериментальные исследования массивов наноконтактов с изучением их электрических, магнитных и излучательных свойств, проявляющихся при пропуске тока.

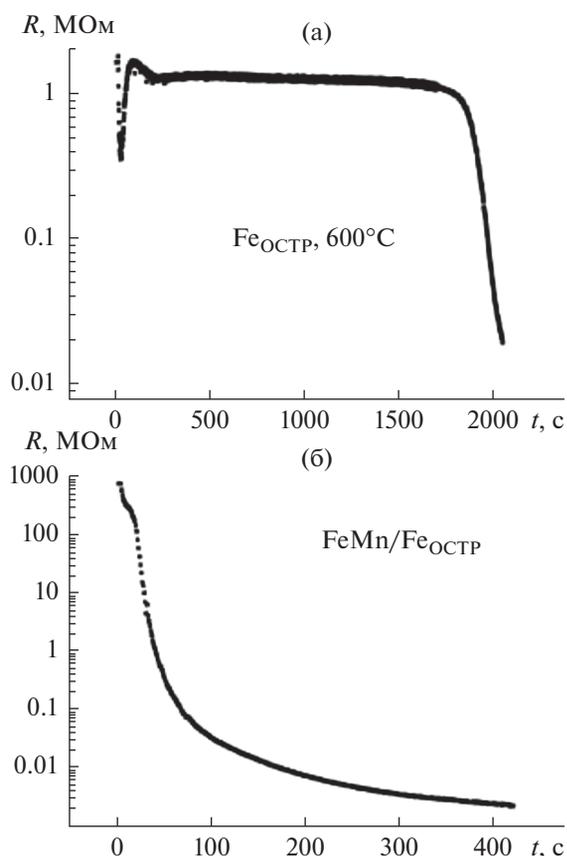
В данной работе мы предлагаем исследовать островковые пленки ФМ-металла (железа) на диэлектрической подложке (сапфире) как основу для массива наноконтактов, образующегося после заполнения пространства между островками тонким АФМ-слоем. Такой подход позволяет получить большую плотность токов и организовать эффективный отвод тепла от наноконтакта в “массивные”, хорошо проводящие берега и подложку. Немаловажным фактором является само-

организация структуры во время изготовления, что упрощает технологию по сравнению с электронно-лучевой литографией, обычно используемой для этих целей. Для контроля процесса роста и получения островковых пленок с желаемыми параметрами был применен метод *in situ* мониторинга электросопротивления, активно используемый в последние годы [13, 14]. Кроме того, магнитные свойства островковых пленок ФМ-металлов, которые могут критично зависеть от размеров островков [15], практически не исследовались методами магнитно-силовой микроскопии, что обусловило проведение таких исследований в данной работе.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Островковые пленки железа выращивались методом импульсного лазерного осаждения в высоком вакууме на нагреваемых подложках R-сапфира с контролем *in situ* электрического сопротивления пленки. Использовался твердотельный неодимовый лазер на алюминате иттрия, генерирующий импульсы с длиной волны во второй гармонике 0.54 мкм, энергией 300 мДж, длительностью 10 нс, частотой 1–5 Гц. Рабочее давление в процессе осаждения в камере с базовым вакуумом  $10^{-7}$  Па было не выше  $10^{-5}$  Па. Интенсивность облучения мишени, несколько превышающая порог бескапельного испарения, составляла  $2 \times 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, что при неизменном расстоянии до подложки в 5 см обеспечивало постоянную среднюю скорость осаждения 0.6 нм/(мин · Гц).

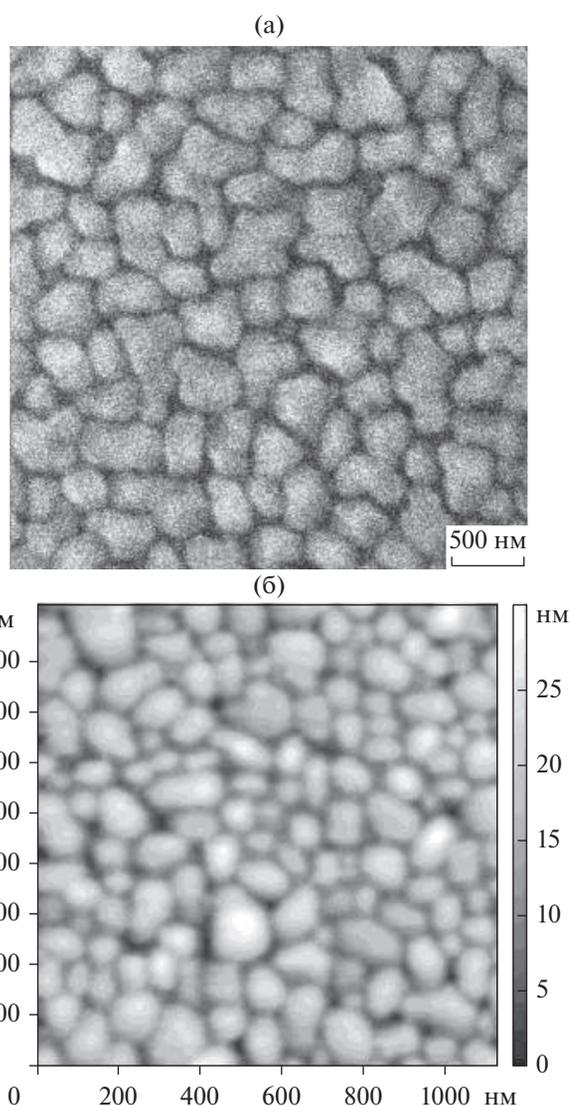
Для электрических двух контактных измерений на подложки размером  $5 \times 5$  мм заранее наносились две низкоомные (порядка 1 Ом) контактные площадки из молибдена с зазором 1–2 мм, к которым при помещении образца на нагреваемый столик прижимались упругие контакты из бериллиевой бронзы. Осаждение металла производилось через узкую щель в экране, закрывающем образец с контактами, с образованием мостика из пленки между контактными площадками. Причем, ширина щели и, соответственно, мостика могли быть уменьшены до 0.1 мм без существенного влияния краевых эффектов напыления на ширину мостика. Электрическое сопротивление мостика измеряли в реальном времени с выводом цифрового сигнала на компьютер с минимальным шагом во времени, составляющим 1/64 с. Наблюдаемая в экспериментах *in situ* зависимость сопротивления от времени для полного цикла роста (до образования сплошной пленки) представляет в логарифмическом масштабе сравнительно медленное (близкое к линейному) уменьшение  $\lg(R(t))$  на уровне сопротивлений 1–10 МОм, завершающееся резким (на 3, 4 порядка величины), падением, соответствующим перколяционному переходу (рис. 1а). Для изготовления



**Рис. 1.** Характерное изменение сопротивления островковой пленки в процессе роста островков железа (а), покрытия островков слоем FeMn (б).

пленок, состоящих из островков преимущественно равноосной формы, процесс осаждения прерывался до начала перколяционного перехода. Аналогично осаждались АФМ-слои FeMn и NiO.

Морфология выращенных островковых пленок исследовалась *ex situ* методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Типичные РЭМ и АСМ-изображения островковых пленок показаны на рис. 2а и 2б соответственно. Из данных АСМ определялись латеральные размеры и высота островков, их форма, размеры каналов между островками. Магнитное строение островков исследовалось методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) в присутствии магнитного поля в плоскости пленки, которое подавалось с помощью внешнего электромагнита. Индукция поля задавалась в диапазоне от  $-100$  до  $+100$  мТл и измерялась с точностью до  $0.1$  мТл. При МСМ-измерениях использовалась двухпроходная методика, при которой во время сканирования образца в первом проходе зонд измеряет рельеф поверхности, а во втором — он отводится от поверхности на заданную высоту ( $50$  нм) и измеряет поле рассеяния магнитного образца, следуя измеренному



**Рис. 2.** Типичные РЭМ (а) и АСМ (б) изображения островковых пленок железа, выращенных методом ИЛО на сапфире.

рельефу. В первом приближении зонд можно считать магнитным диполем. В этом случае (при использовании методики измерения фазы колебаний зонда вблизи резонанса под действием магнитного поля рассеяния образца) уход фазы пропорционален второй производной по вертикальной оси  $z$  от этого поля.

В качестве магнитных МСМ-зондов использовались стандартные кантилеверы, которые покрывались пленкой Fe толщиной  $50$  нм, наносимой методом импульсного лазерного осаждения.

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ

В данной работе применялись оптимизированные режимы роста островков ФМ-металлов с

минимальным пересыщением условий конденсации, позволяющие отодвигать перколяционный переход в область возможно большей толщины пленки, что необходимо для управления процессом роста. Таким требованиям соответствовали высокая температура подложки (500–600°C) и низкая средняя скорость роста, в нашем случае — малая частота повторения лазерных импульсов (1–5 Гц). В зависимости от выбранных параметров роста островковые пленки Fe обладали различными размерами островков (от 0.05 до 1 мкм) и высотой (от 1 до 200 нм) с шириной каналов между островками 10–20 нм. На РЭМ-изображении (рис. 2а) видно, что островки отделены друг от друга, но с помощью РЭМ не удалось увидеть островки размерами менее 100 нм. Островки таких размеров и меньше позволяет увидеть АСМ. Но на АСМ-изображении (рис. 2б) не разрешаются промежутки между островками, если их ширина меньше, чем толщина острого зонда. Поэтому судить о том, являются ли островки малых размеров перколизированными или нет, можно только по их электропроводности.

Электропроводность перколизированных пленок имела ярко выраженную неметаллическую температурную зависимость, их сопротивление при охлаждении сильно росло, достигая при комнатной температуре 10–100 МОм.

Для получения массива наноконтактов перколизированная островковая пленка покрывалась тонким сплошным слоем антиферромагнетика FeMn, обладающего меньшей по порядку проводимостью ( $\rho = 150 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ ) по сравнению с железом. АФМ-слой осаждался на свежеразращенную островковую пленку железа без разрыва вакуума после охлаждения до температур ниже 100°C. Измеряемое *in situ* сопротивление получившегося композита уменьшалось от первоначальных десятков МОм до приемлемых рабочих значений, менее 1 кОм, при толщине АФМ-слоя в несколько нанометров (рис. 1б). Протекание тока в таком композите происходит преимущественно в местах наименьшего расстояния между островками, что по результатам РЭМ-измерений составляет 10–20 нм. Заполнение таких промежутков FeMn толщиной в несколько нанометров обеспечивает каналы проводимости, эффективную ширину которых можно оценить в 10 нм, по крайней мере, для малых островков. При экспериментально реализуемых токах до 100 мА для образцов с рабочим сопротивлением порядка 1 кОм и шириной мостика 0.1 мм в отдельном наноконтакте из общего числа параллельных контактов в поперечном сечении образца, которое равно по порядку  $N = 0.1 \text{ мм}/100 \text{ нм} = 10^3$ , достигается плотность тока  $10^9 \text{ А/см}^2$ .

Кроме того, было интересно сравнить, насколько изменится сопротивление и поведение в

магнитном поле островковых пленок, покрытых слоем антиферромагнетика с большим сопротивлением, но меньшим межслоевым обменным взаимодействием. Для этого островковые пленки Fe покрывались также слоем антиферромагнитного NiO. После остывания островков до 100°C на образец наносилась пленка NiO толщиной 20 нм, которая синтезировалась со скоростью 2.5 нм/мин испарением из мишени чистого никеля в присутствии кислорода с давлением  $10^{-1}$  Па и являлась по данным АСМ и электрических измерений сплошной и однородной. Сопротивление остывшей пленки из островков железа, которое было порядка 100 МОм, в процессе напуска кислорода и осаждения NiO практически не менялось, т.е. никель при испарении окислялся полностью, при этом островки железа в процессе синтеза NiO не окислялись.

Кристаллическая структура островковых пленок железа в работе не исследовалась, но с учетом того факта, что примененные нами температуры роста (500–600°C) значительно выше температур, успешно используемых для диффузионного упорядочения тонких слоев железа (обычно это 300–400°C, например [16]), можно полагать, что каждый отдельный островок представляет собой один кристаллит. Что касается их кристаллографической ориентации и возможной эпитаксии на R-плоскости сапфира, то на АСМ-изображениях пленок, выращенных при 600°C, достоверно наблюдается кубическая огранка островков железа, соответствующая известной эпитаксиальной ориентации ОЦК-металлов на r-сапфире  $\text{Fe}(001)\|\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}012)$ ,  $\text{Fe}[110]\|\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$ ,  $\text{Fe}[\bar{1}10]\|\text{Al}_2\text{O}_3[1\bar{1}01]$ . Для островков, выращенных при 500°C, огранка не была характерным признаком, что не позволяет сделать вывод об эпитаксиальности их структуры.

Результат, что пленки NiO, полученные описанным выше способом, обладают антиферромагнитными свойствами, был показан в ранее проведенных экспериментах на сэндвич-структурах NiO/Ni, продемонстрировавших обменный сдвиг [17] петли гистерезиса в таких образцах. На структурах FeMn/Fe также ранее наблюдался обменный сдвиг, что свидетельствует об антиферромагнетизме пленок FeMn [18].

Результаты измерений спектров эмиссии ТГц-излучения для ряда образцов при пропускании через них тока частично опубликованы в трудах конференций [19, 20] и планируются к последующей публикации.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Были проведены расчеты магнитного строения островков Fe на основе данных АСМ об их размерах и форме. Для расчета распределения на-

магнитности решетки и нахождения ее эволюции во времени в эффективном магнитном поле использовалось уравнение Ландау–Лифшица (1):

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{\alpha \gamma}{|\mathbf{M}|} \mathbf{M} \times \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{\delta E}{\delta \mathbf{M}} + \mathbf{H}_{sd}, \quad (2)$$

где  $E$  – свободная энергия единицы объема ферромагнетика,  $\mathbf{M}$  – намагниченность единицы объема ферромагнетика,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $\alpha$  – параметр затухания,  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  – эффективное поле и  $\mathbf{H}_{sd}$  – эффективное поле  $s$ – $d$ -обменного взаимодействия между спинами электронов проводимости и атомов решетки. Эффективное поле определяется как вариационная производная свободной энергии по магнитному моменту (2). В данной работе для расчетов использовалась программа ООММФ [21], которая применяет для решения уравнений в частных производных метод конечных разностей.

Магнитное строение островков рассчитывалось для их размеров и формы, взятых из реальных АСМ-измерений. А именно, из файла, полученного в результате АСМ-сканирования участка поверхности островковой пленки, с помощью пакета “octave” [22] создавался входной файл для программы ООММФ, в котором содержался трехмерный массив данных намагниченности магнитного материала в каждой ячейке счета. Выше поверхности островков намагниченность имела нулевое значение, а ниже – такое как для Fe. Направление намагниченности задавалось постоянным вдоль оси  $x$  в каждом островке. Далее в ходе эволюции, согласно уравнению (1), распределение намагниченности менялось, пока не достигло равновесного. Из рассчитанного равновесного распределения намагниченности моделировалось МСМ-изображение.

Программа ООММФ (как известно) предназначена для расчетов магнитного строения ферромагнетиков. Однако в некоторых случаях ей можно пользоваться и для расчета строения антиферромагнетиков. Если ячейку счета взять достаточно маленькой (так чтобы в нее помещался только один атом), то можно моделировать двух-подрешеточный антиферромагнетик, задав константу обменного взаимодействия  $A$  отрицательной, как было сделано в работе [23]. При этом выражение для энергии анизотропии остается тем же самым, а магнитостатическое взаимодействие можно не учитывать при малых размерах образца.

Исследования магнитного строения  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  и  $\text{NiO}$  проводились во многих работах. Что касается  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ , то в большинстве работ вывод делается в пользу того, что магнитные моменты атомов направлены вдоль  $\langle 111 \rangle$  направлений куба в решетке типа ОЦК этого сплава [24, 25]. Однако

при этом (в основном) предполагается, что сплав  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$  упорядоченный, хотя это не обязательно, и атомы Fe могут занимать места атомов Mn. Есть также модели, в которых магнитные моменты располагаются вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ , которые обсуждаются, например, в [25].

В настоящей работе используется упрощенная модель антиферромагнетика с двумя подрешетками. Несмотря на то, что эта модель весьма груба, мы считаем ее вполне оправданной, поскольку количество подрешеток не влияет на физику процесса взаимодействия тока с намагниченностью подрешеток. Согласно работам [11, 12], в результате спиновой инжекции током в антиферромагнетике возникает эффективное магнитное поле  $\mathbf{H}_{sd}$ , вызванное  $s$ – $d$ -обменным взаимодействием инжектированных электронов с  $d$ -электронами атомов решетки, которое приводит к скосу намагниченности магнитных подрешеток антиферромагнетика. Это эффективное поле можно разложить на две компоненты – (3), параллельную наведенной намагниченности (инжекционную) и (4), перпендикулярную ей (типа Слончевского–Берже):

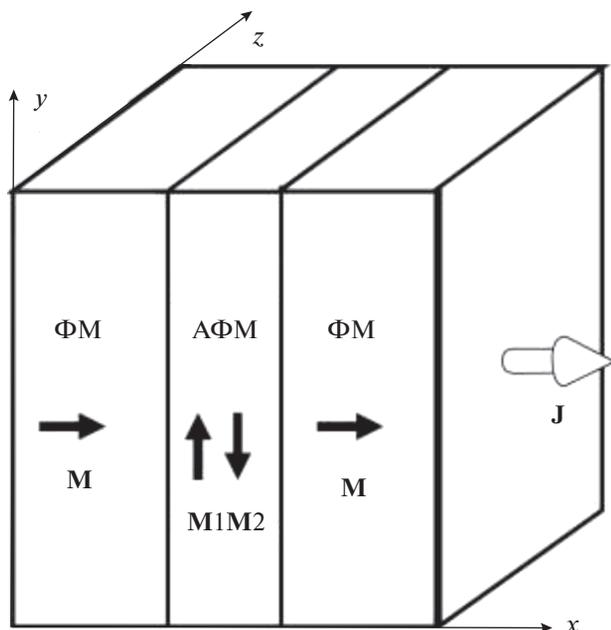
$$\mathbf{H}_{\parallel} = \frac{\tau_{sf} P \mu_B}{\tau_{sd} \gamma e L_{\text{AFM}} M_s} j \hat{\mathbf{M}}_F, \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_{\perp} = \frac{P \mu_B}{\gamma e L_{\text{AFM}} M_s} j \hat{\mathbf{M}} \times \hat{\mathbf{M}}_F, \quad (4)$$

где  $\tau_{sf} = 1 \times 10^{-12}$  с – время спиновой релаксации,  $\tau_{sd} = (\alpha_{sd} \gamma M_s)^{-1} = 10^{-15}$  с –  $s$ – $d$ -обменное время, которое выражается через  $\alpha_{sd} \sim 10^4$  – константу  $s$ – $d$ -обмена,  $\gamma = 2.211 \times 10^5$  (А/м) $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  – гиромагнитное отношение и  $M_s = 800 \times 10^3$  А/м – намагниченность насыщения подрешеток антиферромагнетика.  $P = 0.5$  – степень поляризации тока,  $j$  – плотность тока,  $e$  – заряд электрона,  $L_{\text{AFM}}$  – толщина антиферромагнетика,  $\mu_B$  – магнетон

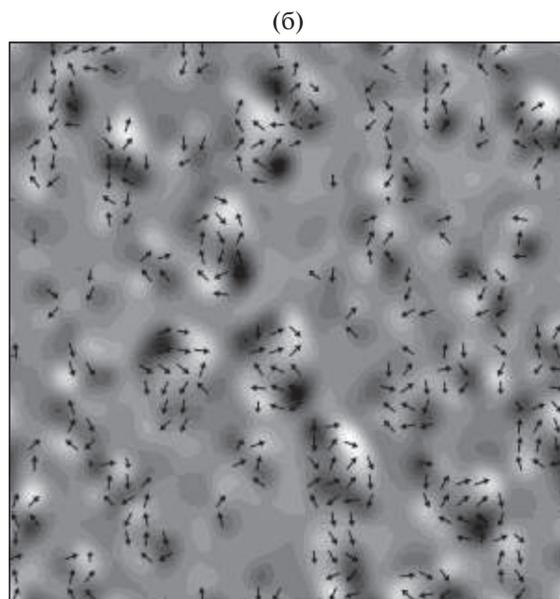
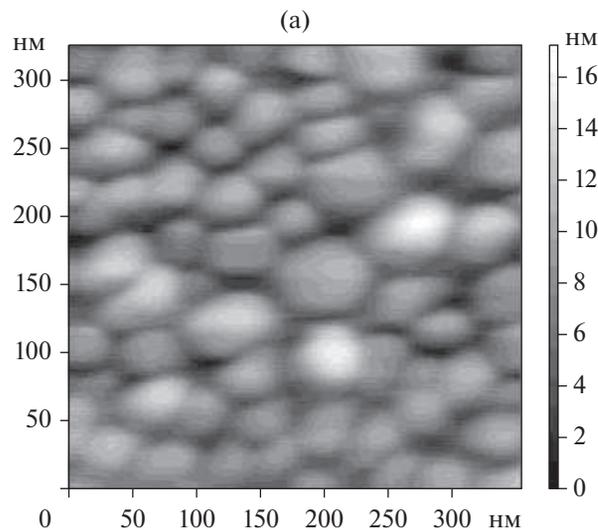
Бора,  $\hat{\mathbf{M}}$  – единичный вектор в направлении наведенной намагниченности антиферромагнетика,  $\hat{\mathbf{M}}_F$  – единичный вектор в направлении намагниченности ферромагнетика.

С помощью программы ООММФ с дополнительно написанным модулем для учета влияния спин-поляризованного тока был проведен расчет эволюции магнитного строения структуры ФМ/АФМ в виде двух ФМ-берегов и тонкой прослойки АФМ между ними при пропускании тока. Геометрия расчетной модели показана на рис. 3. Толщина прослойки бралась равной 10 нм. Размер ячейки счета был примерно равен межатомному расстоянию,  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.4$  нм. Поскольку нас интересовало воздействие тока только на антиферромагнетик, магнитные моменты в ФМ-берегах в расчете задавались постоянными. Это позволило упростить задачу и сократить время рас-



**Рис. 3.** Геометрия расчетной модели влияния спин-поляризованного тока на магнитное строение структуры Fe/FeMn в виде двух берегов Fe и тонкой прослойки FeMn между ними. Черными стрелками показаны направления векторов намагниченности  $M$  в ферромагнетике и в подрешетках антиферромагнетика  $M_1$  и  $M_2$ . Белой стрелкой показано направление тока.

чета. Ток пропусклся в направлении  $x$  и был поляризован вдоль  $x$  (вдоль намагниченности ФМ). Плотность тока и его поляризация не менялись в пространстве. Магнитные моменты атомов в АФМ изначально располагались вдоль оси  $y$  (перпендикулярно намагниченности ФМ) и были направлены противоположно друг другу в соседних ячейках счета. Для ФМ-берегов были взяты параметры железа, как они по умолчанию задаются в программе OOMMF, а для АФМ прослойки – параметры FeMn из работы [23]. Обменная константа для железа  $A_{Fe} = 21 \times 10^{-12}$  Дж/м, для FeMn  $A_{FeMn} = -3 \times 10^{-12}$  Дж/м. Константа межслойного обмена на границе Fe/FeMn бралась равной  $A_{Fe}$ . Анизотропия считалась кубической, одинаковой по всей структуре, с положительной константой  $K_1 = 48 \times 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> (оси легкого намагничивания располагаются вдоль ребер куба). Такая анизотропия соответствует росту железа на  $R$ -плоскости сапфира, как было исследовано в наших предыдущих работах [26, 27]. Намагниченность насыщения для железа бралась  $M_s = 1700 \times 10^3$  А/м, а для подрешеток FeMn она составляла  $M_s = 800 \times 10^3$  А/м.



**Рис. 4.** АСМ-изображение (а) островковой пленки и смоделированный МСМ-контраст островков (б). Стрелками показано локальное направление намагниченности в плоскости пленки.

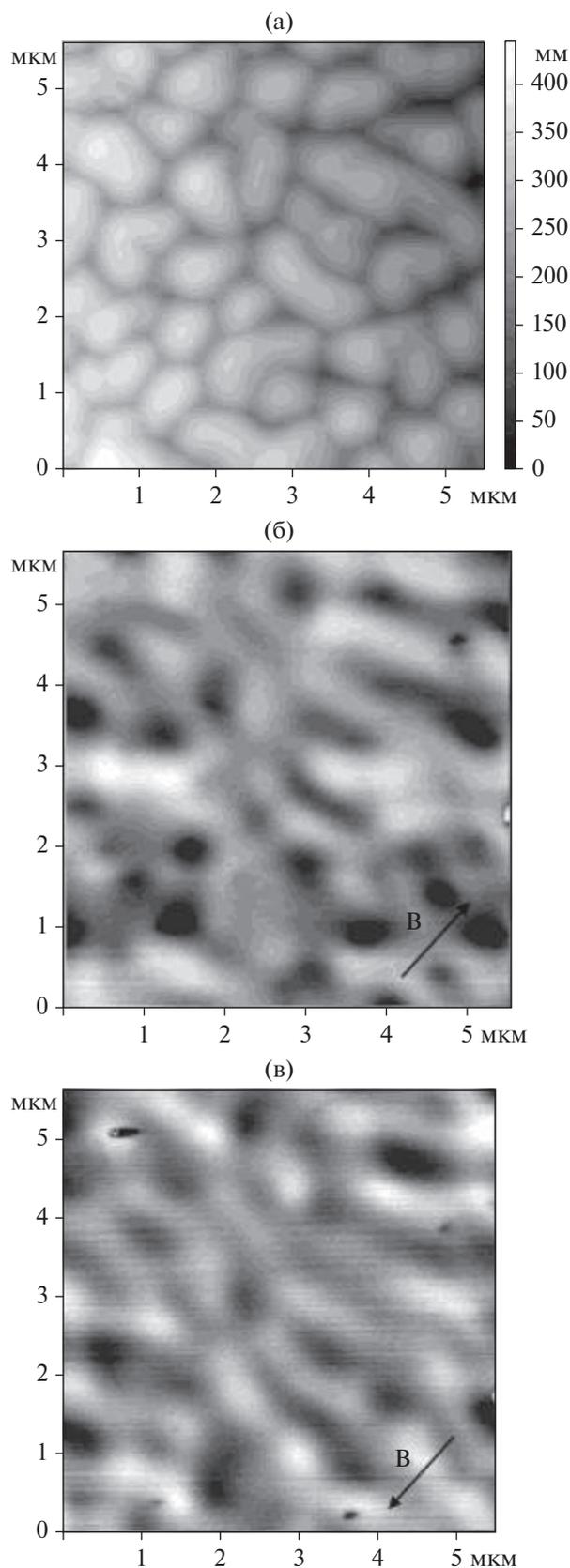
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение намагниченности в островках с латеральными размерами в районе 50 нм было рассчитано методом микромагнетизма. АСМ-изображение и смоделированный по нему МСМ-контраст показаны на рис. 4. Стрелками показано направление намагниченности в плоскости пленки. Расчет показал, что вектор намагниченности незначительно выходит из плоскости пленки. Видно, что распределение намагниченности в каждом отдельном островке неоднородно, и на него влияет намагниченность соседних островков.

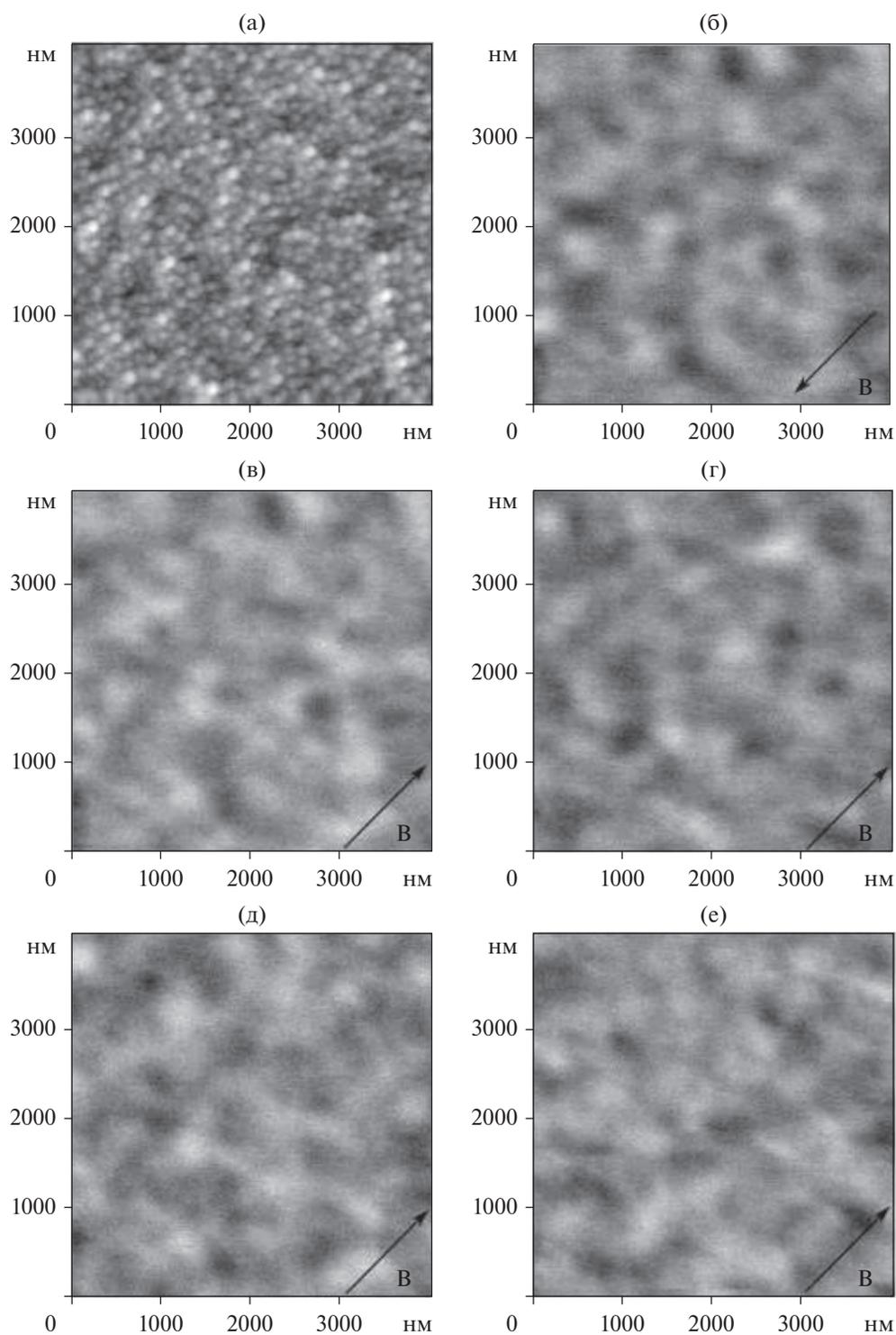
На рис. 5 показаны АСМ-изображение поверхности и экспериментально измеренный

МСМ-контраст островков Fe, покрытых пленкой FeMn во внешнем магнитном поле. Латеральные размеры островков составляли около 1 мкм, а по высоте они были около 250 нм. МСМ-измерения показали, что при таких размерах островки ведут себя как отдельные магниты. Их магнитное строение слабо зависит от окружения. Размеры характерных особенностей в МСМ-контрасте соответствуют размерам самих островков. Магнитное строение островков меняется в малых полях (порядка 1 мТл) и при дальнейшем увеличении поля практически не меняется. В то же время при малых размерах островков (порядка 100 нм) характерные особенности в МСМ-контрасте заметно превышают размер островка. МСМ-измерения во внешнем магнитном поле позволяют утверждать, что малые островки магнитно связаны. На рис. 6 показаны АСМ и МСМ-изображения островков Fe, покрытых пленкой NiO. Размер островка составляет около 100 нм (рис. 6а), но размер характерной особенности в МСМ-изображении составляет около 500 нм. Это значит, что островки магнитно связаны между собой. Тонкая прослойка антиферромагнетика NiO заметно не ослабляет взаимодействие между островками. На образец подавалось внешнее поле с индукцией  $-56$  мТл, затем поле постепенно уменьшалось до нуля, далее постепенно увеличивалось до  $+56$  мТл. При изменении поля от  $-56$  мТл (рис. 6б) до нуля (рис. 6в) и далее до  $+8$  мТл МСМ-контраст образца меняется слабо. Затем происходит его резкое изменение в поле около 8 мТл (рис. 6г), и при дальнейшем увеличении поля он продолжает меняться вплоть до  $+30$  мТл (рис. 6д). По всей видимости, коэрцитивная сила образца составляет около 8 мТл, а поле насыщения – около 30 мТл.

Для исследования скоса решеток антиферромагнетика была использована расчетная методика, описанная выше. В расчет подставлялись плотности тока от  $j = 2 \times 10^5$  А/см<sup>2</sup> до  $j = 2 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Результаты расчета представлены на рис. 7 и 8. В ходе эволюции, согласно уравнению (1), система приходила из начального состояния (рис. 7а) к стационарному состоянию (рис. 7б) для плотности тока  $j = 2 \times 10^5$  А/см<sup>2</sup> и к состоянию, показанному на рис. 7г, для большой плотности тока  $j = 1 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup>. Промежуточное нестационарное состояние системы показано на рис. 7в. Таким образом, при больших плотностях тока вращения намагниченности подрешеток антиферромагнетика неравномерно, что может приводить к генерации ТГц-излучения по механизму, описанному в работах [11, 12]. При плотностях тока  $j$ , больших  $2 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup>, подрешетки антиферромагнетика схлопываются. Эволюция  $m_x$ ,  $m_y$  и  $m_z$  компонент намагниченности всей структуры при  $j = 1 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup> изображена на рис. 8. В начальном состоянии ( $t = 0$ )  $m_x$ -компо-



**Рис. 5.** АСМ (а) и МСМ-изображения островков Fe, покрытых пленкой FeMn во внешнем магнитном поле с индукцией 67 (б) и 56 мТл (в). Направление поля показано стрелкой.



**Рис. 6.** АСМ (а) и МСМ-изображения островков Fe, покрытых пленкой NiO во внешнем магнитном поле с индукцией 56 (б), 0 (в), 8 (г), 30 (д) и 56 мТл (е). Направление поля показано стрелкой.

нента намагниченности структуры определяется ферромагнитными берегами, а  $m_z$  и  $m_y$ -компоненты равны нулю. При пропускании тока векторы намагниченности подрешеток начинают вращаться вокруг направления  $x$ , и их  $x$ -компонента

увеличивается. Сначала магнитные моменты атомов антиферромагнетика вращаются некогерентно (рис. 7в), потом это вращение становится более когерентным и постепенно затухает. Частота вращения и скорость его затухания пропорцио-

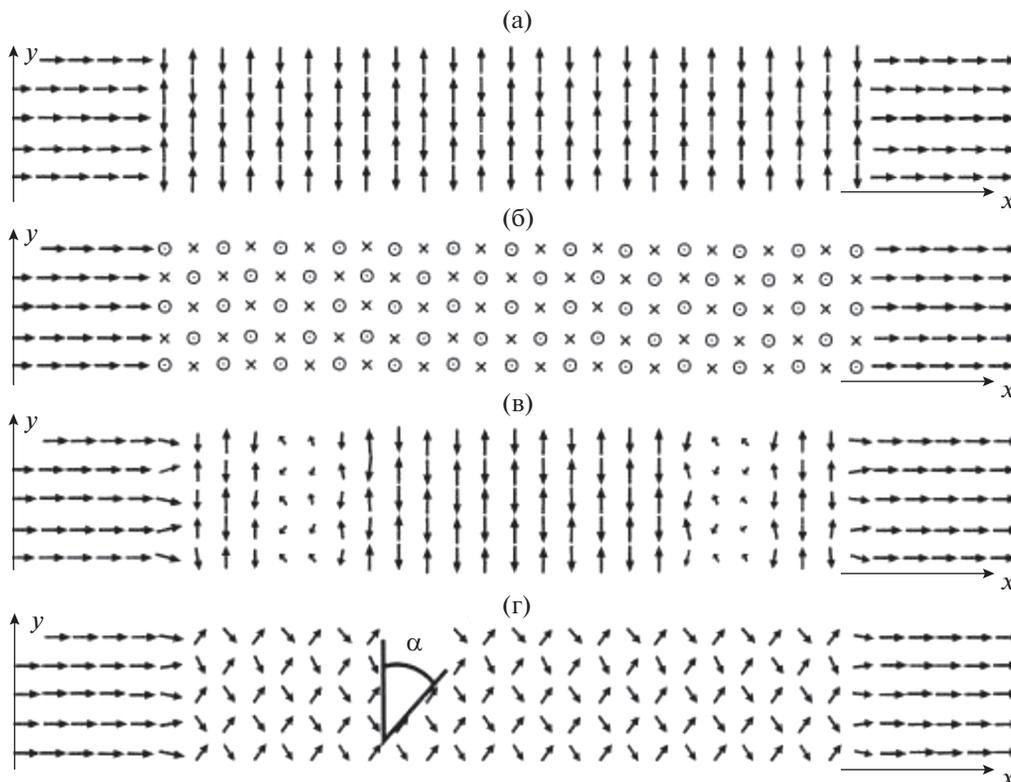


Рис. 7. Начальное состояние в расчетной модели (а), конечное состояние при плотности тока  $2 \times 10^5$  А/см<sup>2</sup> (б), результат эволюции в течение  $2 \times 10^{-13}$  с при плотности тока  $1 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup> (в), конечное состояние при плотности тока  $1 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup> (г).

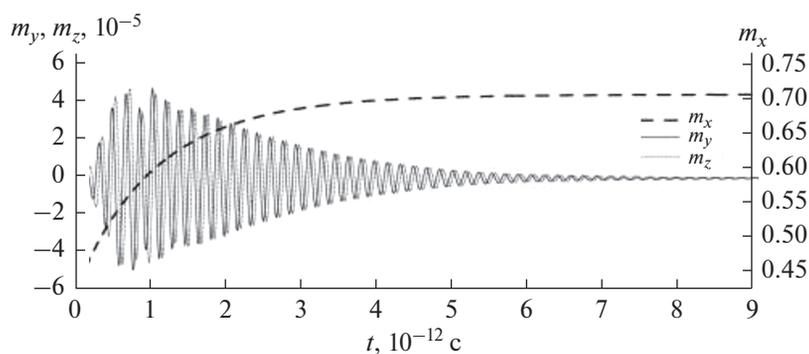


Рис. 8. Эволюция  $m_x$ -компоненты, а также  $m_y$  и  $m_z$ -компонент обезразмеренного (нормированного на единицу) магнитного момента всей системы при плотности тока  $1 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup>.

нальные плотности тока. При  $j = 1 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup> (рис. 8) частота вращения составляет около 5 ТГц. Это значение частоты в несколько раз больше, чем максимальная частота, полученная в работах [11, 12], однако и значение плотности тока в этом расчете очень велико. При токе  $j = 1 \times 10^8$  А/см<sup>2</sup> частота вращения магнитных моментов составляет 0.5 ТГц, что близко к минимальной частоте из этих работ. Через какое-то время магнитные моменты атомов решетки антиферромагнетика вы-

страиваются в плоскости  $xu$ , как показано на рис. 7г. Синус угла скоса можно получить из конечного среднего значения  $m_x$ -компоненты вектора намагниченности. В диапазоне от критического тока ( $j = 1 \times 10^8$  А/см<sup>2</sup>) до тока схлопывания подрешеток ( $j = 1 \times 10^{10}$  А/см<sup>2</sup>) он пропорционален плотности тока (рис. 9а).

Плотности тока, необходимые для сжатия антиферромагнетика, получились довольно большими по сравнению с рассчитанными в ра-

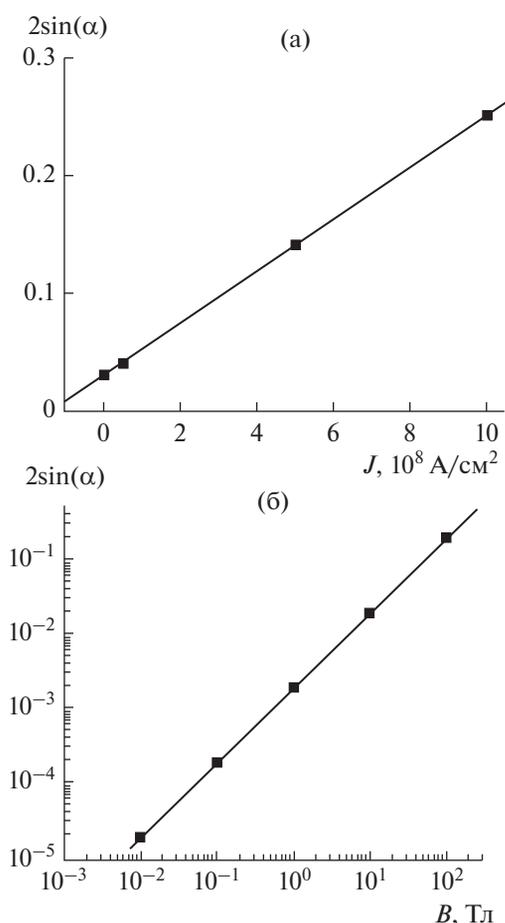


Рис. 9. Зависимость удвоенного синуса угла скоса намагниченности ( $m_x$ ) от плотности спин-поляризованного тока (а) и внешнего магнитного поля (б).

боте [9]. Возможно, это связано с большой энергией анизотропии и сильным межслойным обменным взаимодействием с железом, принятыми в настоящем расчете.

В работе [9] предполагалось, что направление намагниченности подрешеток в АФМ должно быть изначально перпендикулярно намагниченности в ФМ. Если в качестве начальных условий взять, что направление намагниченности подрешеток в АФМ коллинеарно намагниченности в ФМ (вдоль оси  $x$ ), то согласно расчету, при пропускании тока с достаточно высокой плотностью ( $j = 1 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$ ), поляризованного вдоль  $x$ , система приходит к аналогичному конечному состоянию (рис. 7г), более сложным образом эволюционируя во времени.

Для сравнения был проведен расчет воздействия сильного магнитного поля на намагниченность антиферромагнетика. Рассматривался образец размерами  $10 \times 8 \times 8 \text{ нм}$  с направлением намагниченности АФМ-подрешеток вдоль оси  $y$ . Магнитное поле подавалось вдоль оси  $x$ . Зависи-

мость угла скоса от индукции магнитного поля представлена на рис. 9б. Видно, что для поля с индукцией 0.1 Тл синус угла скоса составляет  $2 \times 10^{-4}$ . При подаче поля с индукцией вплоть до 10 Тл вдоль оси  $y$  (вдоль намагниченности подрешеток антиферромагнетика) решетка антиферромагнетика практически не скашивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика изготовления массивов магнитных наноконтактов из ФМ-металлов с АФМ-прослойкой, в основе которой лежит контролируемое выращивание островковых пленок. Разработанная технология сочетает импульсное лазерное осаждение, *in situ* мониторинг электрического сопротивления и *ex situ* АСМ и РЭМ-характеризацию пленок. В оптимальных режимах: при высоких температурах (400–600°C) и низкой частоте следования лазерных импульсов (1–5 Гц) получены островковые пленки Fe с различными размерами островков от 0.05 до 1 мкм, высотой от 1 до 200 нм и с шириной каналов между островками 10–20 нм, которые и стали объектом исследования.

Методами МСМ и микромагнитных расчетов исследовано магнитное строение островков Fe и его зависимость от их размеров и внешнего поля. Показано, что при малых размерах островков (менее 100 нм) характерные особенности в МСМ-контрасте заметно превышают размер островка, и наблюдаются коллективные магнитные состояния. С другой стороны, при больших размерах островков (порядка нескольких мкм) магнитная структура определяется свойствами островка. Сделаны количественные оценки влияния спин-поляризованного тока, втекающего из ФМ-берега в АФМ-прослойку, на скос намагниченности ее подрешеток. Расчеты показали, что синус угла скоса намагниченности линейно зависит от плотности тока и достигает значения  $\approx 0.125$  при плотности тока  $10^9 \text{ A/cm}^2$ . Полученные результаты могут быть полезны для интерпретации спектров эмиссии излучателей на основе островковых пленок Fe/FeMn в терагерцовом диапазоне.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Государственной программы № 007-00220-18-00. Е.А.В. благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 18-57-76001 ЭРА\_a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baltz V., Manchon A., Tsoi M. et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 015005. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015005>

2. *Dhillon S.S. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 043001.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/4/043001>
3. *Hellman F. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2017. V. 89. P. 025006.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025006>
4. *Kadigrobov A.M., Z. Ivanov Z., Claeson T. et al.* // Europhys. Lett. 2004 V. 67. P. 948.  
<https://doi.org/10.1209/epl/i2004-10159-8>
5. *Kadigrobov A.M., Shekhter R.I., Jonson M.* // Low Temp. Phys. 2012. V. 38. P. 1133.  
<https://doi.org/10.1063/1.4770510>
6. *Kadigrobov A.M., Shekhter R.I., Kulinich S.I. et al.* // arXiv:1101.2862 2011,  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/023007>
7. *Korenivski V., Iovan A., Kadigrobov A.M., Shekhter R.I.* // Europhys. Lett. 2013. V. 104. P. 27011  
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/104/27011>
8. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Панас А.И. и др.* // Радиотехника и электроника. 2010. Т. 55 С. 1211.
9. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Энштейн Э.М.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. С. 335.
10. *Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Энштейн Э.М.* // Радиотехника и электроника. 2012. Т. 57. № 5. С. 558.
11. *Khymun R., Lisenkov I., Tiberkevich V. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 43705.  
<https://doi.org/10.1038/srep43705>
12. *Sulymenko O.R., Prokopenko O.V., Tiberkevich V.S. et al.* // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. P. 064007.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.064007>
13. *Abdellaoui N., Pereira A., Novotny M. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017.V. 418. P. 517.
14. *Agustsson J.S., Arnalds U.B., Ingason A.S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 7356.
15. *Boubeta C.M., Clavero C., Garcia-Martin J.M. et al.* // Phys. Rev. B 2005. V. 71. P. 014407.
16. *Bowen M., Cros V., Petroff F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1655.  
<https://doi.org/10.1063/1.1404125>
17. *Meiklejohn W.H.* // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 1328.  
<https://doi.org/10.1063/1.1728716>
18. *Mikhailov G.M., Chernykh A.V., Fomin L.A.* // Materials. 2017. V. 10. P. 1156.  
<https://doi.org/10.3390/ma10101156>
19. *Фомин Л.А. и др.* // Сборник трудов XVII Всероссийской школы-семинара “Физика и применение микроволн” имени профессора А.П. Сухорукова, 26–31 мая 2019 г., С. 14. Изд.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет. ISBN 978-5-600-02483-0.
20. *Криштон В.Г. и др.* // Материалы XXII Международного симпозиума “Нанопизика и нанoeлектроника”. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского, 2018. Т. 1. С. 208. ISBN 978-5-91326-446-6.  
<https://math.nist.gov/oommf/>
21. <https://math.nist.gov/oommf/>
22. <https://www.gnu.org/software/octave/>
23. *Phuoc N.N., Suzuki T.* // J. Appl. Phys. 2007 V. 101. P. 09E501.  
<https://doi.org/10.1063/1.2668167>
24. *Hempstead R.D., Krongelb S., Thompson D.A.* // IEEE Trans. Magn. 1978. V. 14. P. 521.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1978.1059838>
25. *Ekholm M., Abrikosov I.A.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 104423.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104423>
26. *Mikhailov G.M. et al.* // Solid State Phenom. 2010. V. 168–169. P. 300.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.300>
27. *Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Malikov I.V., Mikhailov G.M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 330. P. 6.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.08.001>

## Study of Morphology and Magnetic Properties of Island Fe Films with Antiferromagnetic Layer

L. A. Fomin<sup>1, \*</sup>, A. V. Chernykh<sup>1</sup>, V. A. Berezin<sup>1</sup>, E. A. Vilkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Microelectronic Technology and High Purity Materials of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch) of Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190 Russia*

\*e-mail: [remagnetization@gmail.com](mailto:remagnetization@gmail.com)

Arrays of magnetic nanocontacts were made by growing island films of Fe and filling the space between the islands with an antiferromagnetic layer. Using magnetic force microscopy and micromagnetic calculations, the magnetic structure of the islands and its dependence on their size were studied. Micromagnetic numerical calculations of the effect of the spin-polarized current flowing from the ferromagnetic coast into the antiferromagnetic interlayer on the magnetization in the magnetic sublattices of the antiferromagnet were carried out. The angle of the magnetization skew in the magnetic sublattices of the antiferromagnet was found, depending on the current density.

**Keywords:** atomic-force microscopy, magnetic-force microscopy, micromagnetic calculations, island films, nanocontacts, AFM sublattices skew, spin transfer torque.

УДК 535.34:621.315:599.216

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И НАНОКОМПЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Al–Si–N, ОСАЖДЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2021 г. Ф. В. Конусов<sup>а, \*</sup>, С. К. Павлов<sup>а, \*\*</sup>, А. Л. Лаук<sup>а</sup>, А. В. Кабышев<sup>а</sup>, Р. М. Гадиров<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup>Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,  
Томск, 634050 Россия

\*e-mail: konusov@tpu.ru

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

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 17.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследованы оптические свойства пленок нитридов алюминия и кремния и покрытий Al–Si–N с переменным атомным составом, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложки из стекла, кремния и стали. Характеристики поглощения и люминесценции определяются композиционным составом покрытий, микроструктурой и зависят от физических свойств подложки. Центры поглощения и люминесценции ассоциированы с собственными дефектами в нитридах и их простейших комплексах. Установлены взаимосвязи между накоплением ростовых дефектов, их взаимодействием, видом распределения локализованных состояний, шириной запрещенной зоны и стабильностью оптических свойств. С увеличением содержания кремния в покрытиях возрастает степень статического наведенного беспорядка, повышается вклад непрерывного распределения уровней дефектов и межзонного поглощения. Кремнийсодержащие дефекты стабилизируют оптические свойства покрытий.

**Ключевые слова:** нитриды, пленки, покрытия, запрещенная зона, коэффициент поглощения, межзонное поглощение, локализованные состояния, ростовые дефекты.

DOI: 10.31857/S1028096021020096

### ВВЕДЕНИЕ

Нитриды алюминия и кремния благодаря широкой запрещенной зоне и стабильности свойств являются перспективными материалами для мощных оптоэлектронных приборов, работающих в условиях влияния радиации, электрического поля и градиентов температуры. Нитрид алюминия  $c\text{-AlN}$  применяют в приборах в качестве подложек и активных фотоэлектрических или эмиссионных слоев [1–6]. Аморфные пленки нитрида кремния  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  используют в солнечных элементах [7], в светоизлучающих устройствах [8] и в других приборах [9, 10]. Ростовые дефекты, неизбежно содержащиеся в материалах, снижают эксплуатационные характеристики приборов, что стимулирует изучение их природы, распределения и влияния на свойства. Локализованные состояния дефектов в запрещенной зоне нитридов с различной структурой и их природа изучены в большом объеме [2–6, 8–11]. Повышение стабильности свойств материалов наблюда-

ется при переходе от монокристаллов к поликристаллическим, высокодисперсным и нанокристаллическим материалам, в которых границы между структурными фрагментами обуславливают эффективный сток и аннигиляцию дефектов. Перспективными для приборов оптоэлектроники являются нанокompозитные покрытия из нитридов [12–15], которые исследуют относительно недавно. Они обладают уникальными свойствами, и для их нанесения отработаны методы магнетронного распыления [12–15]. Свойства нанокompозитных покрытий определяются условиями осаждения и зависят от их атомного состава.

Целью работы было изучение оптических свойств пленок  $c\text{-AlN}$ ,  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  и нанокompозитных покрытий Al–Si–N с переменным атомным составом, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на стекло, кремний и сталь, определение характеристик энергетических состояний ростовых дефектов, локализован-

ных в запрещенной зоне, установление природы дефектов и исследование их влияния на свойства.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пленки  $c$ -AlN,  $a$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и покрытия Al–Si–N осаждали на подложки из натрий-кальций-силикатного стекла, поликристаллического кремния и стали 12X18H10T методом реактивного магнетронного распыления. Концентрации алюминия  $N_{Al}$  и кремния  $N_{Si}$  в покрытиях по данным энергодисперсионного анализа составили:  $N_{Al} = 88–90$  и  $N_{Si} = 10–12$  мас. % в Al–Si–N90/10;  $N_{Al} = 70–73$  и  $N_{Si} = 27–30$  мас. % в Al–Si–N70/30;  $N_{Al} = 24–26$  и  $N_{Si} = 74–76$  мас. % в Al–Si–N 25/75;  $N_{Al} = 4–5$  и  $N_{Si} = 95–96$  мас. % в Al–Si–N4/96. Толщина пленок, рассчитанная по интерференционной картине,  $d = 0.5–15$  мкм. Спектры пропускания и отражения измеряли на спектрометрах Avaspec 2048 ( $h\nu = 1.3–3.6$  эВ) и Avaspec 3648 ( $h\nu = 1.1–6.2$  эВ). Спектральную зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий, осажденных на стекло, рассчитывали по спектральной зависимости оптической плотности  $D(h\nu)$ :

$$\alpha(h\nu) = D(h\nu)/d, \quad (1)$$

где  $d$  – толщина покрытия,  $D(h\nu)$  – разность между оптическими плотностями пленки на подложке и стеклянной подложки. Спектры  $\nu(h\nu)$  пленок на непрозрачных подложках были рассчитаны из спектров диффузного отражения  $R(h\nu)$  с учетом коэффициента отражения подложки:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu)(1 - R(h\nu))^2 / R(h\nu), \quad (2)$$

где спектральную зависимость коэффициента рассеяния  $A(h\nu)$  аппроксимировали выражением  $A(h\nu) = A_0 \exp(bh\nu)$  ( $A_0 = 10–300$  см<sup>-1</sup>,  $b = 0.8–1.9$ ), полученным путем согласования спектров отражения и пропускания однопленочных покрытий [15]. Спектры  $\alpha(h\nu)$  аппроксимировали по правилу Урбаха в интервалах значений энергии  $\Delta(h\nu)$ , в которых  $\ln \alpha \sim h\nu$  [15, 16]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu/E_U), \quad (3)$$

где  $E_U$  – энергия Урбаха,  $\alpha_0$  – предэкспоненциальный множитель. Параметры межзонного поглощения определяли в интервалах  $\Delta'(h\nu)$  при аппроксимации спектров  $\alpha(h\nu)$  степенной функцией:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g'(E_g''))^m, \quad (4)$$

где  $m = 1/2$  и  $2$  соответствуют прямым и непрямым межзонным разрешенным переходам через оптические щели  $E_g'$  и  $E_g''$  соответственно. Спектры анализировали и в рамках модели межзонного поглощения для аморфных материалов [15]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0'' \exp(-(h\nu - E_{g_0})^2 / 2\sigma^2), \quad (5)$$

где  $E_{g_0}$  – средняя ширина запрещенной зоны,  $E_g$  подчиняется гауссовому распределению относительно  $E_{g_0}$ ,  $\sigma^2$  – дисперсия  $E_g$ , обусловленная наведенными дефектами беспорядком. Концентрацию дефектов  $N$  рассчитывали из спектров поглощения по формуле:

$$N = 0.87 \times 10^{17} n / ((n + 2)^2 \gamma / f \alpha_0), \quad (6)$$

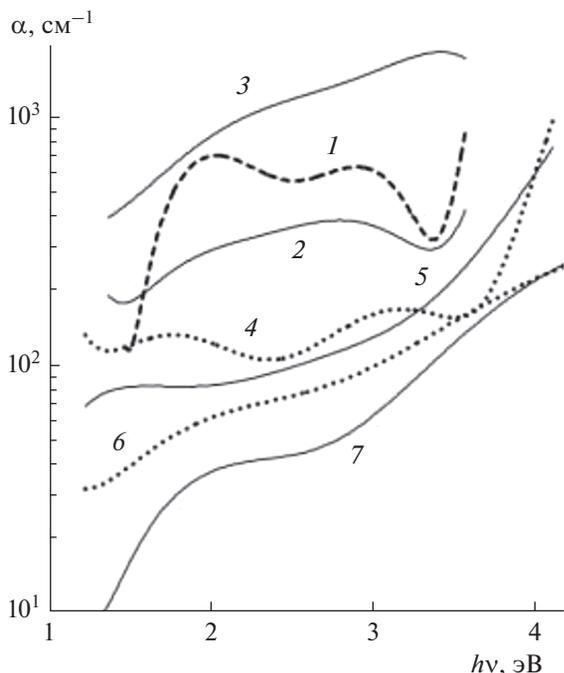
где  $n$  – показатель преломления,  $f$  – сила осциллятора перехода (полагали  $f = 1$ ),  $\alpha_0$  – коэффициент поглощения в максимуме локальной полосы с центром при  $h\nu_0$  и полушириной  $\gamma$ . Спектры флуориметрии  $I_{ФЛ}(h\nu)$  измеряли спектрофлуориметром Solar CM 2303 в интервале  $h\nu = 1.5–4.0$  эВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение концентрации  $N(h\nu)$  локализованных состояний дефектов в запрещенных зонах соединений, их заселенность электронами и степень перекрытия локализованных состояний за счет взаимодействия дефектов ( $\sim E_U$ ) определяются условиями осаждения (типом магнетрона, энергией ионов, мощностью разряда) и физическими свойствами подложки (электро- и теплопроводностью). Химическое взаимодействие атомов верхних слоев подложки с осаждаемыми ионами влияет на оптические свойства переходных слоев. Верхние слои стекла, обладающего низкой электро- и теплопроводностью, и нижние слои диэлектрических покрытий повреждаются низкоэнергетическими ионами плазмы в большей степени, чем при осаждении покрытий на кремний и сталь, радиационная стойкость, тепло- и электропроводность которых выше. Радиационные дефекты, наведенные в стекле и в переходном слое, нестабильны, и их локализованные состояния на уровне 1.5–3.3 эВ искажают спектры. Дефектообразование в кремнии и стали менее интенсивно, уровни дефектов не активны в интервале 1.5–3.3 эВ, который относится к их фундаментальному поглощению.

#### Пленки $c$ -AlN и $a$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

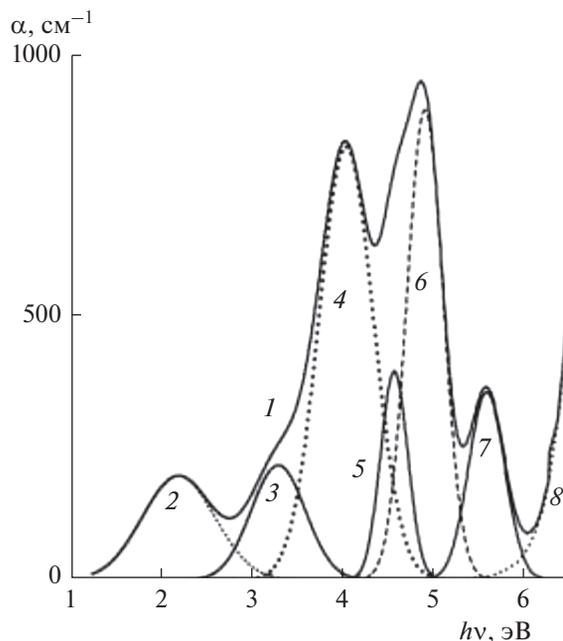
Поликристаллические пленки  $c$ -AlN имеют столбчатую структуру. Влияние подложки и толщины пленок на спектры  $\alpha(h\nu)$  и  $I_{ФЛ}(h\nu)$  хорошо проявляется в пленках  $c$ -AlN (рис. 1–3, табл. 1). Снижение коэффициента поглощения с ростом толщины  $d$  от 0.5 до 3–4 мкм для всех подложек указывает на улучшение микроструктуры пленок и их оптического качества (рис. 1). Край поглощения  $c$ -AlN на кремнии проявляется при характерных значениях  $E_g'' = 5.2–5.8$  эВ в случае не прямых и  $E_g' = 5.9–6.2$  эВ в случае прямых переходов аналогично [2, 5, 6]. Краевое поглощение значи-



**Рис. 1.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  пленок *c*-AlN, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из кремния (1–3), стекла (4, 5) и стали (6, 7). Толщина пленок  $d$ : 0.71 (1); 2.2 (2); 15.8 (3); 2.6 (4); 3.7 (5); 1.55 (6); 3.2 мкм (7).

тельно слабее по сравнению с внутризонным поглощением, обусловленным локализованными состояниями дефектов (рис. 2). Уширение локальных полос на 0.1–0.3 эВ с толщиной пленок сопровождалось низкоэнергетическим сдвигом их центров на 0.05–0.1 эВ, увеличением  $E_U$  на 0.1–0.2 эВ и сужением запрещенной зоны на 0.3–0.6 эВ.

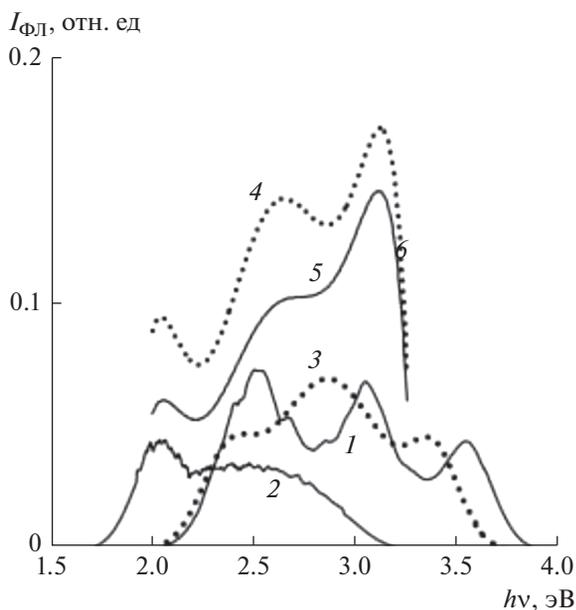
Локальный характер полос  $\alpha(h\nu)$  и  $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$  пленок *c*-AlN/Si при толщине  $d \leq 4$  мкм свидетельствует о слабом взаимодействии ростовых дефектов (рис. 1–3). С помощью разложения спектров поглощения выделены уровни с  $h\nu_0 = 2.2$  ( $\gamma = 0.4$ ), 3.3 (0.3), 4.05 (0.3), 4.6 (0.15), 4.9 (0.2), 5.6 эВ (0.2 эВ) (рис. 2, кривые 2–7). В спектрах фотолюминесценции зафиксированы центры с  $h\nu_0 = 2.5$  ( $\gamma = 0.17$ ), 3.05–3.1 (0.16) и 3.5–3.6 (0.13) эВ (рис. 3, кривая 1). Центры поглощения и люминесценции в *c*-AlN обычно ассоциируют с анионными  $V_N$  и катионными вакансиями  $V_{Al}$ , межузельными ионами  $Al_i$ , дефектами замещения  $O_N$ ,  $C_N$ ,  $Si_{Al}$  и простейшими комплексами дефектов  $Al_i \cdots Al_j$ ,  $Al_i \cdots O_N$ ,  $V_{Al} \cdots V_N$ ,  $V_{Al} \cdots O_N$ ,  $Si_{Al} \cdots O_N$  ( $C_N$ ),  $C_N - C_{Al} - c - C_N$  [1–6, 16–22]. Авторы связывают оптические центры с электронными переходами в локализованных состояниях подобных дефектов (табл. 1). Локальные полосы поглощения при 1.8–2.2 эВ возникают вследствие электронных переходов в



**Рис. 2.** Спектр поглощения  $\alpha(h\nu)$  пленки AlN, осажденной методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния (1), и его разложение на элементарные гауссианы. Толщина пленки 0.71 мкм. Параметры разложения:  $h\nu_0 = 2.2$  эВ,  $\gamma = 0.4$  эВ,  $\alpha_0 = 200$  см<sup>-1</sup> (2); 3.3, 0.3 эВ, 220 см<sup>-1</sup> (3); 4.05, 0.3 эВ, 830 см<sup>-1</sup> (4); 4.6, 0.15 эВ, 400 см<sup>-1</sup> (5); 4.92, 0.2 эВ, 900 см<sup>-1</sup> (6); 5.6, 0.2 эВ, 360 см<sup>-1</sup> (7). Край поглощения (8) рассчитан по формуле (3) при  $\alpha_{00} = 2 \times 10^{-11}$  см<sup>-1</sup> и  $E_U = 0.21$  эВ.

локализованных состояниях кластеров  $Al_i \cdots Al_j$  (рис. 1, кривые 1, 2, 4, 7; рис. 2, кривая 2) [16]. Пары  $V_{Al} - O_N$  образуют полосы поглощения в интервале 3.2–3.3 эВ (рис. 1, кривые 1, 4; рис. 2, кривая 3) и полосы фотолюминесценции при 2.5 и 3.05–3.1 эВ (рис. 3, кривая 1) [2, 6, 16]. Комплексы  $Al_i \cdots O_N$  и одиночные  $V_{Al}$  вносят вклады в интенсивную полосу поглощения 4.0–4.1 эВ (рис. 2, кривая 4) по аналогии с [2, 5, 16, 19, 20]. Полосы поглощения 4.6–4.7 эВ (рис. 2, кривая 5) и фотолюминесценции 3.5–3.6 эВ (рис. 3, кривая 1) наведены электронными переходами в локализованных состояниях дефектов  $V_{Al}$ ,  $O_N$ ,  $C_N$  [2, 5, 6, 16, 17, 22] или комплексов  $V_{Al} \cdots O_N$  (рис. 2, кривая 5) [6]. Полоса поглощения 4.9 эВ обусловлена точечными дефектами  $V_{Al}$  или  $O_N$  (рис. 2, кривая 6) [2, 4–6, 17–19]. Слабо выраженная полоса 5.7–5.8 эВ связана с комплексами  $Si_{Al} \cdots C_N$  [17].

Взаимодействие ростовых дефектов усиливается с толщиной пленок при  $d \geq 10$  мкм, о чем свидетельствуют спектры  $\alpha(h\nu)$ ,  $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$  и их энергетические параметры (рис. 1, кривая 3; рис. 3, кривая 2). Край поглощения в *c*-AlN на кремнии



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции  $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$  пленок  $c\text{-AlN}$  (1, 2),  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  (3), покрытий  $\text{Al-Si-N90/10}$  (4) и  $\text{Al-Si-N70/30}$  (5), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из кремния (1–3) и стали 5330 (4, 5). Толщина пленок  $d$ : 0.71 (1); 15.8 (2); 7.1 (3); 3.58 (4); 2.71 мкм (5). Энергия возбуждающего излучения 4.5 эВ.

расширяется от 5.5–6.2 до 5.0–6.3 эВ, а запрещенная зона сужается от 5.2–5.8 до 5.1 и от 6.2 до 6.03 эВ в случае непрямых ( $E_g''$ ) и прямых ( $E_g'$ ) переходов соответственно. Вследствие сильного перекрытия локализованных состояний 1.3–3.6 эВ ( $E_U = 1.3$  эВ) возникает дополнительное межзонное поглощение, реализуемое через оптические щели  $E_g'' = 0.55$  эВ в случае непрямых и  $E_g' = 2.54$  эВ в случае прямых переходов. Полоса межзонного поглощения гауссова типа характеризуется средней запрещенной зоной  $E_{g0} = 3.6$  эВ и дисперсией  $\sigma = 1.2$  эВ. С помощью разложения выделены широкие полосы поглощения с  $h\nu_0 = 1.4$  ( $\gamma = 0.35$ ), 2.3 (0.5) и 3.45 (0.5) эВ, обусловленные комплексами ростовых дефектов. Формирование комплексов дефектов подтверждает и низкоэнергетический сдвиг фотолюминесценции (рис. 3, кривая 2). Полосы фотолюминесценции при 2.05, 2.45 и 2.85 эВ ассоциируются с парами  $\text{Al}_i\text{-Al}_i$ ,  $\text{Al}_i\text{-V}_N$  и  $\text{V}_{\text{Al}}\text{-O}_N$  соответственно [6, 16, 17]. Спектры пленок на кремнии и на стали коррелируют с их толщиной (рис. 1, табл. 1). Пленки на стали характеризуются низким коэффициентом поглощения. Локализация полос возрастает с уменьшением коэффициента поглощения независимо от толщины пленок (рис. 1, кривые 6, 7). Усиление непрерывности распределения локализован-

ных состояний в них свидетельствует о преобладании комплексов ростовых дефектов.

Аморфные пленки  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  на кремнии характеризуются экспоненциальным распределением локализованных состояний при 2.6–4.4 и 5.2–6.2 эВ. Межзонное поглощение реализуется через непрямую щель  $E_g'' = 2.3$  эВ, а полоса межзонного поглощения гауссова типа характеризуется параметрами  $E_{g0} = 4.5$ ,  $\sigma = 0.9$  эВ (табл. 1). Значения  $E_g''$  и  $E_{g0}$  характерны для  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  [9, 10, 23–27]. Влияние структурного беспорядка, наведенного ростовыми дефектами в  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ , сильнее, чем в  $c\text{-AlN}$ . Обнаружены локальные центры поглощения с  $h\nu_0 = 1.9$  ( $\gamma = 0.4$ ), 2.3 (1.4), 3.2 (0.45), 4.4 (0.45) эВ, обусловленные дефектами с концентрацией  $(1\text{--}5) \times 10^{18}$  см $^{-3}$ . По аналогии с [9, 10, 23–27] полоса 1.9 эВ отнесена к  $V_N$  или к недокоординированным атомам кремния III–Si. Полоса 2.3 эВ связана с оборванными связями кремния. Полоса 3.2 эВ отнесена к локализованным состояниям и оборванным связям азота и/или межузельным дефектам  $\text{Si}_i$ . Полоса 4.4 эВ не идентифицирована. Полоса фотолюминесценции с  $h\nu_0 = 2.37$  ( $\gamma = 0.13$ ) эВ отнесена к оборванным связям Si, а полосы 2.87 (0.28) и 3.4 (0.12) эВ к межузельным дефектам  $\text{Si}_i$  (рис. 3, кривая 3).

### Покрyтия $\text{Al-Si-N}$

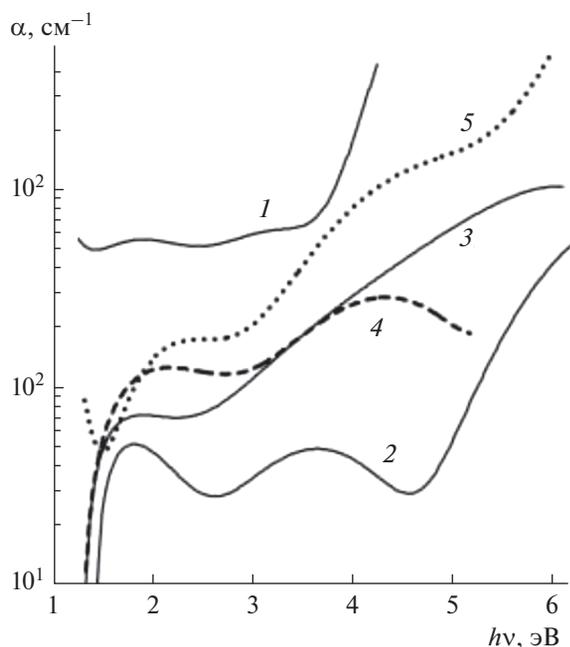
Оптические характеристики покрытий  $\text{Al-Si-N}$  определяются их композиционным составом, концентрацией ростовых дефектов различной природы, распределенных по структурным фрагментам и взаимодействием локализованных состояний этих дефектов, а также зависят от толщины покрытий и свойств подложки (рис. 4–7, табл. 1).

Структура поликристаллических покрытий  $\text{Al-Si-N90/10}$  мало отличается от структуры пленок  $c\text{-AlN}$ , средний размер областей когерентного рассеяния составляет  $L_{\text{ОКР}} \sim 78$  нм. Разброс в характеристиках  $\text{Al-Si-N90/10}$  для различных подложек значителен (рис. 4). Локальные полосы 1.9 и 3.0 эВ, свойственные ростовым дефектам  $c\text{-AlN}$ , лучше проявляются в  $\text{Al-Si-N90/10}$  на стекле (рис. 1, кривая 4; рис. 4, кривая 1). Край поглощения  $\text{Al-Si-N90/10}$  на стекле на 0.1–0.3 эВ шире, чем для  $c\text{-AlN}$  из-за взаимодействия ростовых дефектов. Наблюдается подобие в изменении спектров  $\text{Al-Si-N90/10}$ , осажденных на стали и на кремнии (рис. 4, кривые 2–5). Небольшое уширение края поглощения  $\text{Al-Si-N90/10}$  на кремнии ( $E_U = 0.1$ ,  $E_g'' = 5.7$  и 6.0 эВ,  $E_g' = 5.8$  и 6.2 эВ) относительно  $c\text{-AlN}$  вызвано взаимодействием ростовых дефектов. Межзонное поглощение (полоса гауссова типа) покрытий  $\text{Al-Si-N90/10}$  на кремнии реализуется при  $E_{g0} = 4.2\text{--}4.3$

**Таблица 1.** Оптические характеристики пленок нитридов алюминия, кремния и покрытий Al–Si–N, осажденных методом реактивного магнетронного распыления

Подложка	$\Delta(h\nu)$ , эВ	$E_U$ , эВ	$E_g''$ , эВ	$E_g'$ , эВ	$E_{g0}$ , эВ	$\sigma$ , эВ	$h\nu_0$ , эВ	$N$ , $\times 10^{17}$ см $^{-3}$	Дефект
<i>c</i> -AlN									
Стекло	3.7–4.3	0.31	3.9	–	–	–	3.20	9	$V_{Al}-O_N$
Кремний	5.5–6.2	0.21	5.8	6.2	–	–	2.20	6.4	$Al_i \cdots Al_i$
							3.30	5.3	$V_{Al}-O_N$
							4.05	20	$Al_i \cdots O_N$ , $V_{Al}$
							4.60	4.8	$C_N$
							4.90	15	$V_{Al}$ , $O_N$
5.80	5.8	$C_N-Si_{Al}$							
Сталь	1.3–6.2	1.06	2.14	4.4	5.0	1.0	2.20	2.4	$Al_i \cdots Al_i$
<i>a</i> -Si $_3$ N $_4$									
Кремний	2.6–4.4	0.63	2.3	–	4.5	0.9	1.90	11	$V_N$ , III–Si
	5.2–6.2	0.73					2.30	51	OC Si
							3.20	10	OC N, $Si_i$
Al–Si–N90/10									
Стекло	3.6–4.2	0.42	3.6	3.9	–	–	3.00	5.0	$V_{Al}-O_N$
Кремний	2.0–5.1 4.0–5.8 5.8–6.0	2.5 1.01 0.1	5.7	5.8	4.3	0.9	2.20	5.2	$Al_i \cdots Al_i$
							3.10	0.8	$V_{Al}-O_N$
							4.00	11	$Al_i \cdots O_N$
							4.85	3.5	$V_{Al}$ , $O_N$ , $C_N$
Сталь	1.3–6.2	1.0	3.3	5.4	5.8	1.4	2.00	50	–
							4.50	55	–
							5.00	25	$V_{Al}$ , $O_N$
Al–Si–N70/30									
Кремний	2.8–4.6	0.93	2.08	4.6	4.3	1.4	2.10	2.4	$Al_i \cdots Al_i$
Сталь	2.0–6.0	1.03	2.82	5.23	6.2	1.4	5.00	110	–
Al–Si–N4/96									
Стекло	1.6–4.0	0.66	2.26	3.4	–	–	1.55	2.0	III–Si
							2.05	4.2	$Al_i$
							2.50	6.7	OC Si
							3.30	21	$Si_i$
Кремний	2.7–4.2	0.74	2.19	–	–	–	2.20	2.2	$Al_i \cdots Al_i$
			5.35	5.45	–	–	4.10	6.5	$Al_i \cdots O_N$
Сталь	1.4–5.0	1.6	1.35	4.09	5.0	1.7	3.00	40	–
			5.00	40	–				

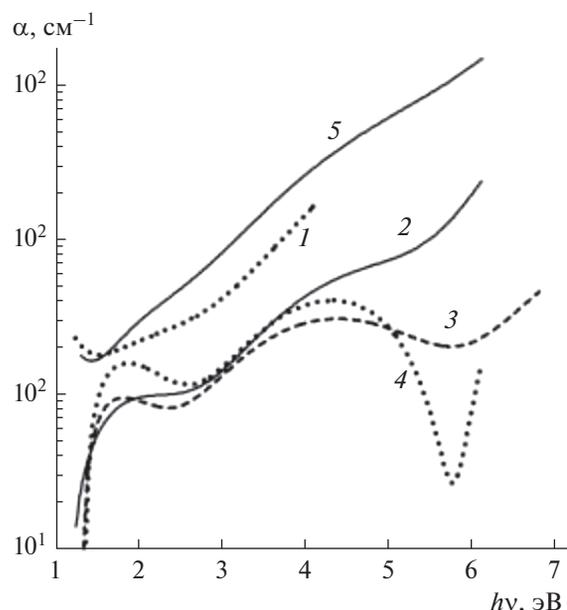
Примечание. OC – оборванные связи.



**Рис. 4.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий Al–Si–N90/10, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из стекла (1), кремния (2–4) и стали (5). Толщина пленок  $d$ : 1.7 (1); 1.65 (2); 1.88 (3); 2.75 (4); 1.33 мкм (5).

и  $\sigma = 0.9\text{--}1.0$  эВ. Взаимодействие ростовых дефектов усиливается с толщиной покрытий. Об этом свидетельствует уширение локальных полос поглощения и повышение вклада локализованных состояний, экспоненциально распределенных при 2.0–5.1 ( $E_U = 2.5$ ) и 4.0–5.8 эВ ( $E_U = 1.01$  эВ) (рис. 4, кривые 2–4). Локальные уровни поглощения при 2.1, 3.1, 4.0 и 4.85 эВ отнесены к ростовым дефектам  $c\text{-AlN}$ . Полосы локализованных состояний, наведенные комплексами ростовых дефектов в Al–Si–N90/10 на стали, возникают вследствие экспоненциального распределения локализованных состояний (“экспоненциальное поглощение”) при 1.3–6.2 эВ и  $E_U = 1.0$  эВ (рис. 4, кривая 5). Межзонное поглощение реализуется в результате не прямых и прямых переходов через оптические зазоры  $E_g'' = 3.3$  и  $E_g' = 5.4$  эВ, средняя ширина запрещенной зоны значительна:  $E_{g0} = 5.8$  эВ, а  $\sigma = 1.4$  эВ. Полосы фотолюминесценции Al–Si–N90/10 на стали при 2.05, 2.65 и 3.12 эВ отнесены к электронным переходам в локализованные состояния дефектов, принадлежащих  $c\text{-AlN}$  (рис. 3, кривая 4).

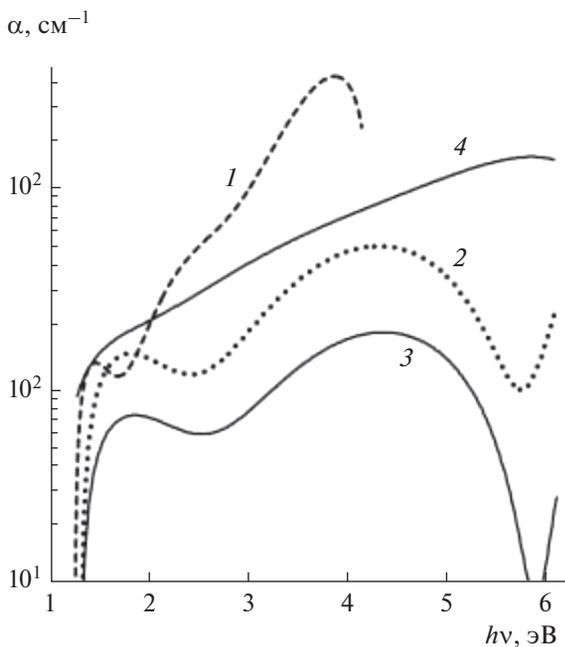
Поликристаллические покрытия Al–Si–N70/30 имеют близкую структуру, а  $L_{\text{ОКР}} \sim 75$  нм. Разброс спектральных характеристик меньше, чем в Al–Si–N90/10, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии кремнийсодержащих дефектов на свойства. Спектры покрытий на стали и на стекле



**Рис. 5.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий Al–Si–N70/30, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложки из стекла (1), кремния (2–4) и стали (5). Толщина пленок  $d$ : 2.7 (1, 2); 6.15 (3); 7.94 (4); 2.0 мкм (5).

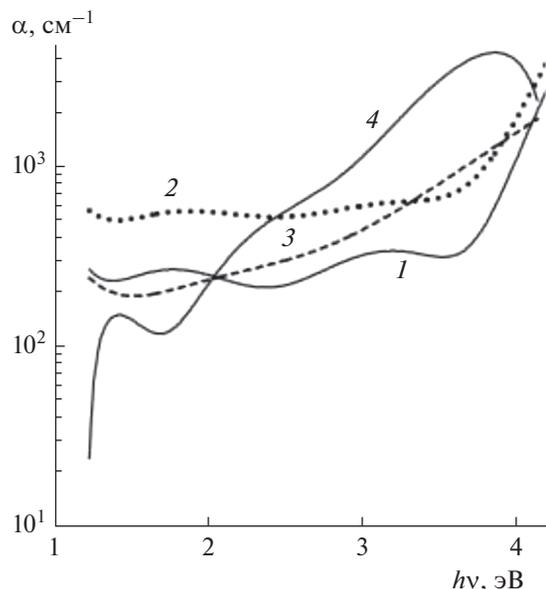
близки (рис. 5). Наибольшее различие характеристик покрытий на стали и на кремнии зафиксировано в интервале 4.6–6.2 эВ. Разделение краевого и внутризонного поглощения на локализованные состояния, для которых преобладают широкие полосы комплексов ростовых дефектов, происходит при уменьшении коэффициента поглощения. Снижение коэффициента поглощения при 5.0–5.8 эВ обусловлено взаимной компенсацией глубоких локализованных состояний точечных дефектов, свойственных  $c\text{-AlN}$  и  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 5, кривые 2–4). Усиление непрерывности распределения локализованных состояний и сближение параметров экспоненциального и межзонного поглощения в Al–Si–N70/30 сопровождается увеличением дисперсии  $\sigma$  ширины запрещенной зоны. Степень статического беспорядка в Al–Si–N70/30 в целом заметно выше. Характеристики локальных полос фотолюминесценции ( $h\nu_0 = 2.05$  эВ,  $\gamma = 0.25, 2.65, 20.4, 3.12, 0.15$  эВ) пленок Al–Si–N70/30 близки к характеристикам Al–Si–N90/10, влияние кремнийсодержащих ростовых дефектов не обнаружено (рис. 3).

Покрытия Al–Si–N25/75 и Al–Si–N4/96 аморфные. Взаимодействие ростовых дефектов смешанной природы обуславливает преобладающее непрерывное распределение локализованных состояний (рис. 6, табл. 1). Экспоненциальное поглощение в Al–Si–N4/96 на стекле обусловлено локализованными состояниями 1.6–4.0 эВ с силь-



**Рис. 6.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  покрытий Al-Si-N4/96 (1, 2, 4) и Al-Si-N25/75 (3), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из стекла (1), кремния (2, 3) и стали (4). Толщина пленок  $d$ : 3.1 (1); 2.8 (2, 4); 5.0 мкм (3).

ным перекрытием  $E_U = 0.66$  эВ (рис. 6, кривая 1). Межзонное поглощение реализуется в интервале  $\Delta'(h\nu) = 2.8-4.0$  эВ вследствие электронных переходов через оптические зазоры  $E_g'' = 2.2-2.3$  и  $E_g' = 3.4$  эВ. Путем разложения выделены локальные полосы:  $h\nu_0 = 1.55$  ( $\gamma = 0.25$ ), 2.05 (0.25), 2.5 (0.18), 3.3 (0.18), 2.9 (0.18), 3.3 (0.18), 3.85 (0.25) эВ. Согласно идентификации дефектов, в *c*-AlN [1, 4, 6, 16–22] и в *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [9, 10, 23–27] эти центры отнесены к дефектам III-Si (1.55 эВ), Al<sub>i</sub> (2.05 эВ), оборванным связям Si (2.5 эВ) и N (2.9 эВ), межзельным дефектам Si<sub>i</sub> (3.3 эВ). Спектры Al-Si-N4/96 и Al-Si-N25/75 близки по форме и энергетическим характеристикам, влияние толщины слабое (рис. 6). Резкое снижение коэффициента поглощения зафиксировано при  $h\nu = 5.6-5.8$  эВ (рис. 6, кривые 2, 3). Локальные полосы при 1.8 (2.2) и 4.0 (4.1) эВ в Al-Si-N4/96 на кремнии отнесены к комплексам Al<sub>i</sub>...Al<sub>i</sub> и Al<sub>i</sub>...O<sub>N</sub>. Непрерывный спектр локализованных состояний свойственен покрытиям на стали (рис. 6, кривая 4). Величины  $E_U = 1.6$  и  $\sigma = 1.7$  эВ свидетельствуют о наибольшей степени беспорядка, хотя значение  $E_{g0} = 5.0$  эВ хорошо соответствует запрещенной зоне *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [9, 10, 23–27]. Полосы 3.0 и 5.0 эВ наведены комплексами ростовых дефектов.

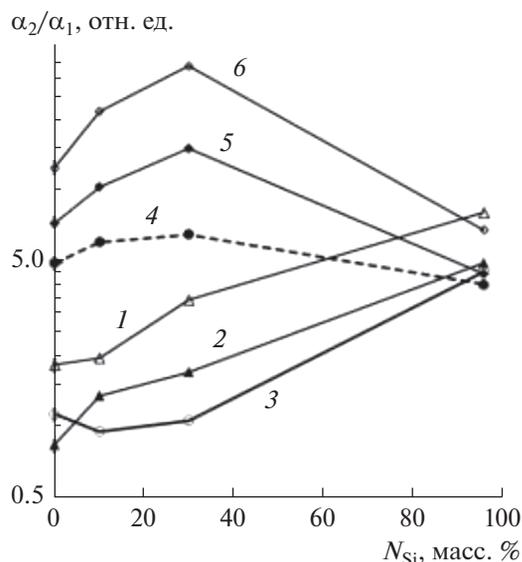


**Рис. 7.** Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  пленок *c*-AlN (1) и покрытий Al-Si-N90/10 (2), Al-Si-N70/30 (3) и Al-Si-N4/96 (4), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из стекла. Толщина пленок  $d$ : 2.59 (1); 1.7 (2); 2.7 (3); 3.06 мкм (4).

Спектры покрытий и их параметры  $h\nu_0$ ,  $\gamma$ ,  $E_U$ ,

$E_g'$ ,  $E_g''$ ,  $E_{g0}'$  изменяются с концентрацией  $N_{Si}$  аналогичным образом (рис. 1, 4–6, табл. 1). Локальные уровни, их расширение, исчезновение, преобразование в зону локализованных состояний более свойственны покрытиям на стекле (рис. 7). Однако схожее поведение кривых  $\alpha(h\nu, N_{Si})$  обнаружено и в случае покрытий на кремнии и стали (рис. 4–6). В целом степень статического беспорядка, наведенного ростовыми дефектами, возрастает с  $N_{Si}$ , о чем свидетельствуют зависимости  $E_U(N_{Si})$ ,  $E_g'(N_{Si})$ ,  $E_g''(N_{Si})$ . Экспоненциальное и межзонное поглощение меняется незначительно в интервале концентраций  $N_{Si} = 10-30$  мас. % (рис. 4, 5). Снижение коэффициента поглощения при  $h\nu \geq 3.0$  эВ для  $N_{Si} \geq 75$  мас. % обусловлено накоплением кремнийсодержащих ростовых дефектов с глубоко локализованными состояниями (рис. 6).

Различное влияние кремнийсодержащих ростовых дефектов на интенсивность электронных переходов в запрещенной зоне проявляется в изменении  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$ , где  $\alpha_1$  соответствует интервалу  $\Delta h\nu_1 = 1.5-2.5$  эВ, а  $\alpha_2$  – интервалам  $\Delta h\nu_2 = 3-4$ , 4–5 и 5–6 эВ (рис. 8). Увеличение  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$  при  $\Delta h\nu_2 = 3-4$  эВ независимо от материала подложки коррелирует с низкоэнергетическим сдвигом межзонного поглощения (рис. 1, кривые 4–7; рис. 8, кривые 1–3). Причиной может быть преобладающее накопление ростовых дефектов Si<sub>i</sub> по



**Рис. 8.** Зависимость отношения  $\alpha_2/\alpha_1$  от концентрации кремния  $N_{Si}$  в покрытиях, где  $\alpha_2$  — коэффициент поглощения в интервалах  $\Delta h\nu_2 = 3-4$  (1-3), 4-5 (4, 5), 5-6 эВ (6), а  $\alpha_1$  — коэффициент поглощения в интервале  $\Delta h\nu_1 = 1.5-2.5$  эВ. Покрытия осаждены на подложки из стекла (1), кремния (2, 4) и стали (3, 5, 6).

сравнению с оборванными связями Si,  $V_N$  и III-Si (табл. 1). Определенное влияние на  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si}, \Delta h\nu_2 = 3-4$  эВ) в интервале концентраций  $N_{Si} = 0-30$  масс. % оказывает изменение заселенности локализованных состояний пар  $V_{Al}-O_N$ ,  $Al_i-O_N$  по сравнению с  $Al_i-Al_i$  при компенсации их кремнийсодержащими дефектами. В случае подложки из стали поведение  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$  при  $N_{Si} \leq 30$  масс. % обусловлено нестабильным изменением концентрации пар  $Al_i-Al_i$  и  $V_{Al}-O_N$  и  $Al_i-O_N$  (рис. 8, кривая 3). В целом влияние дефектов в переходном слое на  $\alpha_2/\alpha_1(N_{Si})$  уменьшается с электропроводностью подложки (рис. 8). Увеличение  $\alpha_2(\Delta h\nu_2 = 4-5, 5-6$  эВ)/ $\alpha_1(\Delta h\nu_1 = 1.5-2.5$  эВ) в покрытиях на стали и кремнии в интервале  $N_{Si} = 0-30$  масс. % вызвано преимущественным накоплением глубоких локализованных состояний  $V_{Al,N}$  (рис. 8, кривые 4-6). Нельзя исключить влияние кремнийсодержащих дефектов на заселенность локализованных состояний вакансий. Сильное снижение  $\alpha_2/\alpha_1$  при  $N_{Si} \geq 75$  масс. % обусловлено преобладающим накоплением дефектов оборванных связей Si и III-Si с локализованными состояниями 1.5-2.5 эВ (рис. 8, кривые 4-6). Концентрационные зависимости характеристик позволяют прогнозировать, что радиационная стойкость покрытий возрастет с увеличением содержания  $N_{Si}$ , как и в ряду покрытий, осажденных на стекло, кремний и сталь. Подобные результаты уже были получены при исследовании оптиче-

ских свойств покрытий Al-Si-N, подвергнутых влиянию мощного ионного облучения [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики межзонного, экспоненциального, внутризонного поглощения и люминесценции пленок *c*-AlN, *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и покрытий Al-Si-N, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложки из стекла, кремния и стали, определяются их составом, микроструктурой и свойствами подложки. Локальные оптические центры проявляются в *c*-AlN и в Al-Si-N при  $N_{Si} \leq 10$  масс. %. В пленках *c*-AlN и Al-Si-N90/10 на стали масс экспоненциальное распределение локализованных состояний и межзонное поглощение с непрямой при 2-3 эВ и прямой при 4-5 эВ запрещенной зоны и ее средней максимальной шириной 5.0-5.8 эВ. Ростовые дефекты типа  $Al_i$ ,  $V_{Al}$ ,  $O_N$  и их комплексы  $Al_i \cdots Al_i$ ,  $Al_i \cdots V_N$ ,  $V_{Al} \cdots O_N$  идентифицированы в *c*-AlN и в покрытиях с  $N_{Si} \leq 30$  масс. % на стекле и кремнии. Рост толщины покрытий вызывает сужение запрещенной зоны, сдвиг уровней точечных ростовых дефектов и формирование широких полос локализованных состояний комплексов. Взаимодействие ростовых дефектов вследствие перекрытия локализованных состояний обуславливает низкоэнергетический сдвиг экспоненциального и межзонного поглощения. Увеличение содержания кремния в покрытиях *c*-AlN и *a*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> за счет взаимодействия дефектов стимулирует уширение края поглощения, его постепенное исчезновение, размытие локальных уровней и усиление дополнительного межзонного поглощения. Кремнийсодержащие дефекты обуславливают увеличение степени статического беспорядка в материале покрытий и стабилизируют их оптические свойства.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в Томском политехническом университете в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета (грант № 144/2019) и Государственного задания в области научной деятельности (грант № FSWW-2020-0008).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cho Y., Dierre B., Fukata N. et al. // Scripta Materialia. 2016. V. 110. P. 109. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.08.013>
2. Trinkler L., Berzina B. // Rad. Measur. 2014. V. 71. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.016>
3. Hevia D.F., Stampfl C., Vines F., Illas F. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 085202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085202>

4. Collazo R., Xie J., Gaddy B.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 191914.  
<https://doi.org/10.1063/1.4717623>
5. Alevli M., Ozgit C., Donmez I., Biyikli N. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2012. V. 30. № 2. P. 021506.  
<https://doi.org/10.1116/1.3687937>
6. Bickermann M., Epelbaum B.M., Filip O. et al. // Phys. Stat. Sol. C. 2010. V. 7. № 7–8. P. 1743.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.200983422>
7. Bonilla R.S., Hoex B., Hamer Ph., Wilshaw P.R. // Phys. Stat. Sol. A. 2017. V. 214. № 7. P. 1700293.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>
8. Goncharova L.V., Nguyen P.H., Karner V.L. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 224302.  
<https://doi.org/10.1063/1.4936369>
9. Sonoda K., Tsukuda E., Tanizawa M., Yamaguchi Y. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 104501.  
<https://doi.org/10.1063/1.4914163>
10. Vedula R.P., Anderson N.L., Strachan A. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 205209.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205209>
11. Guo Q.X., Tanaka T., Nishio M., Ogawa H. // Vacuum. 2006. V. 80. P. 716.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.11.037>
12. Uglov V.V., Abadias G., Zlotski S.V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 354. P. 264.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.043>
13. Gavrillov N.V., Kamenskikh A.S., Chukin A.V. // J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 671.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451017030272>
14. Musil J., Remnev G., Legostaev V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 1112.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.054>
15. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lauk A.L. et al. // Key Eng. Mater. Adv. Mater. Tech. Medical Purpose. 2016. V. 712. P. 3. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.712.3
16. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. // Физ. и хим. обраб. матер. 2004. № 1. С. 5.
17. Gaddy B.E., Bryan Z., Bryan I. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 202106.  
<https://doi.org/10.1063/1.4878657>
18. Irmischer K., Hartmann C., Guguschev C. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 123505.  
<https://doi.org/10.1063/1.4821848>
19. Lu P., Collazo R., Dalmau R.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 131922.  
<https://doi.org/10.1063/1.2996413>
20. Mattila T., Nieminen R.M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 9571.
21. Slack G.A., Schowalter L.J., Morellic D., Freitas J.A. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 246. P. 287.
22. Hu Q., Tanaka S., Yoneoka T., Noda T. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2000. V. 166. P. 70.
23. Ефремов М.Д., Володин В.А., Марин Д.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 2. С. 202.
24. Гриценко В.А. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 531.
25. Некрашевич С. С. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. Вып. 3. С. 220.
26. Deshpande S.V., Gulari E., Brown S.W., Rand S.C. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 12. P. 6534.  
<https://doi.org/10.1063/1.359062>
27. Grillo M.-E., Elliott S.D. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 085208.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.085208>
28. Remnev G., Tarbakov V., Pavlov S. et al. // Vacuum. 2018. V. 158. P. 65.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.022>

## Optical Properties of Aluminum, Silicon Nitride Films and Al–Si–N Nanocomposite Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering

F. V. Konusov<sup>1,\*</sup>, S. K. Pavlov<sup>1,\*\*</sup>, A. L. Lauk<sup>1</sup>, A. V. Kabyshev<sup>1</sup>, R. M. Gadirov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

<sup>2</sup>Siberian Institute of Physics and Technology of Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: konusov@tpu.ru

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

The optical properties of films of aluminum and silicon nitrides and Al–Si–N coatings with a variable atomic composition deposited by reactive magnetron sputtering on substrates of glass, silicon, and steel are investigated. The absorption and luminescence characteristics are determined by the composition of the coatings and the microstructure and depend on the physical properties of the substrate. The absorption and luminescence centers are associated with intrinsic defects in nitrides and their simplest complexes. The relationships between the accumulation of growth defects, their interaction, the type of distribution of localized states, the band gap and the stability of optical properties are established. With an increase in the silicon content in the coatings, the degree of static induced disorder and the contribution of the continuous distribution of defect levels and interband absorption increase. Silicon-containing defects stabilize the optical properties of coatings.

**Keywords:** nitrides, films, coatings, band gap, absorption coefficient, interband absorption, localized states, growth defects.

УДК 539.12.043

## РАСЧЕТ ПРОХОЖДЕНИЯ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИИМИДНЫЙ КОМПОЗИТ

© 2021 г. В. И. Павленко<sup>а</sup>, Н. И. Черкашина<sup>а, \*, \*\*</sup>, А. В. Носков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

<sup>б</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, 308015 Россия

\*e-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

\*\*e-mail: natalipv13@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Изучено прохождение протонов в полимерном композите расчетным способом. Исследованы композиты на основе полиимида и оксида вольфрама. Представлены данные об их основных физико-механических свойствах в зависимости от содержания наполнителя: плотности, пределе прочности при растяжении, водопоглощении, диэлектрической проницаемости, коэффициенте линейного термического расширения. Введение предлагаемого наполнителя – оксида вольфрама – приводит к улучшению физико-механических характеристик итоговых композитов. Рассчитаны ионизационные потери протонов в рассматриваемом композите при различном содержании оксида вольфрама в широком диапазоне значений энергии от 0.5 до 5 МэВ. Установлено, что наполнитель играет решающую роль в оценке среднего пробега протонов. В рассматриваемых композитах средний пробег протонов мал во всем диапазоне значений энергии. Это указывает на возможность использования композита для защиты от протонного излучения в космическом пространстве.

**Ключевые слова:** космическое излучение, полимерный композит, радиационная защита, ионизационные потери, пробег протонов.

**DOI:** 10.31857/S1028096020110126

### ВВЕДЕНИЕ

Космическое излучение является одной из основных проблем при осуществлении межпланетного космического полета, особенно для пилотируемых миссий за пределами низкой околоземной орбиты. Оно может не только нанести вред здоровью космонавтов [1], но и повредить чувствительное радиоэлектронное оборудование космического аппарата [2]. Космическое излучение состоит из различных заряженных частиц, в том числе протонов, электронов и ионов тяжелых элементов с энергией и флуенсами в широком диапазоне, которые зависят от высоты полета, солнечного цикла и других факторов [3, 4].

Источники космического излучения – галактические космические лучи, солнечные лучи, частицы альbedo и радиационные пояса. Спектр галактического космического излучения на орбите Земли состоит приблизительно из 83% протонов, 13% альфа-частиц, 3% электронов и 1% ядер с  $Z > 2$ . Солнечные космические лучи состоят из протонов, атомов гелия и более тяжелых ионов. Прото-

ны радиационных поясов Земли вносят огромный вклад в космическое излучение, их учет особенно важен в случае миссий на низкой околоземной орбите с высотой около 450 км [5, 6].

Традиционно в качестве радиационно-защитного экрана использовали металлы и их сплавы [7–9]. В настоящее время активно ведутся разработки новых композитных материалов, которые не только обладают лучшими радиационно-защитными свойствами по сравнению с алюминием – материалом, который в настоящее время используется для создания большинства конструкций космических аппаратов, но и меньшей массой [10–15].

Эффективность потенциального экранирующего материала измеряется его способностью ослаблять интенсивность излучения при прохождении через материал. Однако при прохождении высокоэнергетических электронов и протонов космического излучения через тяжелые металлические материалы возникает вторичное излучение, включающее в себя заряженные частицы,

фотоны и нейтроны, которое наносит даже больший вред, чем первичное [16]. В [17, 18] указано, что для некоторых материалов (алюминия и более тяжелых элементов) при определенных толщинах вклад вторичных частиц в суммарную дозу эквивалента фактически превышает вклад первичных частиц. В таком случае использование легких материалов для радиационно-защитных экранов, например, полимерных, более эффективно.

Однако использование чистых полимеров в космосе ограничено в силу их низкой термостабильности, низкой устойчивости к атомарному кислороду и ряда других негативных факторов космического пространства [19–21]. Кроме того, воздействие радиации приводит к образованию новых химических связей, что обычно сопровождается необратимыми последствиями, которые проявляются в изменении внешнего вида, химических и физических состояний, а также механических, электрических и тепловых свойств [22, 23]. Введение неорганических наполнителей в полимеры позволяет создавать композиты с улучшенными термическими, физико-механическими и радиационно-защитными свойствами.

В настоящей работе рассмотрено воздействие протонного излучения как одного из наиболее опасного в космическом излучении на полимерные высоконаполненные композиты на основе полиимида и оксида вольфрама(VI). Выбор в качестве полимерной матрицы термопластичного полиимида обусловлен его свойствами, необходимыми для использования в космическом пространстве: высокими физико-механическими свойствами при низких и повышенных температурах; хорошими антифрикционными свойствами, сохраняющимися при низких и высоких температурах; высокой износостойкостью и другими свойствами [24, 25]. Устойчивость к протонному излучению в работе оценивали расчетными методами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимерной матрицы использовали термопластичный полиимид в виде прессовочного порошка марки ПИ-ПР-20 (производитель АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»). Дисперсность частиц полиимида составляла не более 500 мкм, массовая доля летучих веществ – не более 1%. В качестве наполнителя для полиимидных композитов использовали оксид вольфрама(VI). Плотность наполнителя 7.4 г/см<sup>3</sup>, дисперсность частиц не более 2 мкм.

Синтез композитов осуществляли методом прямого прессования при температуре 380–400°C и удельном давлении 500 кгс/см<sup>2</sup>. Готовый композит представлял собой диск диаметром 30 мм и толщиной 3–4 мм. Содержание оксида вольфра-

ма варьировалось от 10 до 80 масс. %. Прессование композитов проводили с использованием автоматического гидравлического пресса Vaneox–40t automatic. Плотность полученных композитов определяли методом гидростатического взвешивания. Предел прочности при растяжении определяли на универсальной механической испытательной машине UTS-10.

Величину термического расширения характеризовали температурным коэффициентом линейного расширения  $\alpha$ . Коэффициенты линейного расширения всех образцов измеряли при температуре от 20 до 250°C. Среднее значение  $\alpha$  в интервале температур  $\Delta T$  определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{\Delta T}, \quad (1)$$

где  $\Delta l$  – изменение длины образца в интервале температур  $\Delta T$ ,  $l$  – начальный размер образца. Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  вычисляли исходя из экспериментального значения электроемкости по формуле:

$$\epsilon = \frac{C d}{S \epsilon_0}, \quad (2)$$

где  $C$  – электроемкость,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м,  $S$  – площадь электрода (пластины конденсатора). Электроемкость определяли с помощью мультиметра Digital DT9205A с использованием плоского конденсатора.

Для определения водопоглощения готовых композитов образцы погружали в воду. Через 24 ч образцы вынимали из воды, удаляли влагу с их поверхности мягкой влажной тканью и немедленно взвешивали. Водопоглощение вычисляли по формуле:

$$W = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 100\%, \quad (3)$$

где  $m_1$  – масса образца в сухом состоянии [г];  $m_2$  – масса образца через 24 ч насыщения водой [г]. Для расчета прохождения протонов с энергией от 0.5 до 5 МэВ в разработанных высоконаполненных композитах использовали их атомарный химический состав (табл. 1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены основные физико-механические свойства полученных высоконаполненных полиимидных композитов с оксидом вольфрама(VI). Анализ данных показывает, что введение предлагаемого наполнителя –  $WO_3$  – приводит к улучшению физико-механических характеристик итоговых композитов. Плотность чистого образца полиимида 1.43 г/см<sup>3</sup>, а при введении 80 масс. %  $WO_3$  плотность возрастает в три раза до значения 4.35 г/см<sup>3</sup>. Предел прочности

**Таблица 1.** Химический состав разработанных высоконаполненных композитов

Содержание WO <sub>3</sub> , масс. %	Содержание элемента, ат. %				
	C	N	O	H	W
0	68.11	7.57	21.62	2.70	–
10	61.30	6.81	21.53	2.43	7.93
20	54.49	6.05	21.44	2.16	15.86
30	47.68	5.30	21.33	1.89	23.80
40	40.86	4.55	21.25	1.62	31.72
50	34.06	3.78	21.15	1.35	39.66
60	27.24	3.03	21.06	1.08	47.59
70	20.43	2.27	20.96	0.82	55.52
80	13.62	1.51	20.87	0.54	63.46

при растяжении композитов вначале существенно растет до значения 157 МПа при содержании наполнителя 60 масс. %, а затем значительно снижается до 63 МПа. Это свидетельствует о том, что при введении более 60 масс. % WO<sub>3</sub> возникает недостаток связующего полиимида для скрепления в единый композит. Поэтому целесообразно использовать композиты с содержанием предлагаемого наполнителя не более 60 масс. %. Такой параметр, как водопоглощение, при введении значительно снижается с увеличением вводимого WO<sub>3</sub>. При максимальном содержании WO<sub>3</sub> (80 масс. %) водопоглощение 0.11%, тогда как образец чистого полиимида поглощает влагу сильнее (водопоглощение 0.30%). Коэффициенты линейного расширения всех образцов измеряли при температуре от 20 до 250°C. Коэффициенты всех исследуемых композитов малы (табл. 2).

Исходя из данных табл. 2 можно утверждать, что разработанные композиты на основе полиимида и оксида вольфрама (VI) обладают высокими физико-механическими характеристиками и могут найти применение в области космического материаловедения. Для оценки возможности использования разработанных материалов в космической отрасли необходимо изучить устойчи-

вость данных материалов к различным видам ионизирующего излучения, присутствующим в космическом пространстве. Далее представлены результаты оценки радиационно-защитных свойств композитов по отношению к протонному излучению методом математического моделирования. Данный способ позволяет сделать первоначальный прогноз об устойчивости материалов к воздействию протонов без использования дорогостоящих экспериментов по облучению материалов в условиях космоса или протонных ускорителей.

Воспользуемся формулой Бете–Блоха для линейной тормозной способности [МэВ/см]. В случае малой кинетической энергии протонов

( $E_k \ll M_p c^2 \left( \frac{M_p c^2}{2m_e c^2} - 1 \right)$ ) она принимает вид:

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_{\text{col}} = K \rho \frac{z^2 Z}{2A} \frac{1}{\beta^2} \times \left[ 2 \ln \left( \frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} \right) - 2\beta^2 - U - \delta \right], \quad (4)$$

где  $U$  – поправка на учет связи электронов на  $K$ - и  $L$ -оболочках,  $\delta$  учитывает эффект поляризации среды (эффект плотности). В рассматриваемой задаче  $U$  и  $\delta$  не существенны. В формуле приняты

обозначения:  $\beta = \sqrt{1 - \frac{(M_p c^2)^2}{(M_p c^2 + E_k)^2}}$  – фактор

Лоренца протона с кинетической энергией  $E_k$ ,

$K = 4\pi r_e^2 m_e c^2 N_A = 0.307 \text{ МэВ} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ,  $m_e c^2 = 0.511 \text{ МэВ}$  – энергия покоя электрона,  $M_p c^2 = 938.3 \text{ МэВ}$  – энергия покоя протона,  $Z$  – заряд частицы в единицах заряда позитрона (для прото-

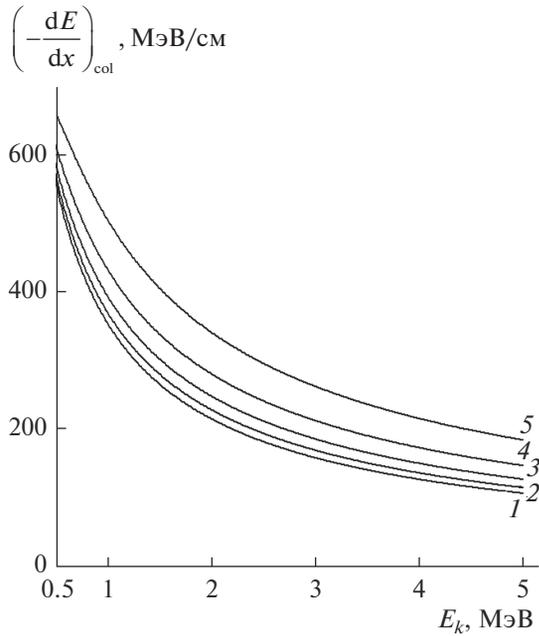
на  $Z = 1$ ),  $r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ см}$  – классический

радиус электрона,  $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ,  $\rho$  – плотность вещества,  $I$  – средний ионизационный потенциал атома вещества среды.

Исследуемый композиционный материал состоит из атомов разного сорта, каждый из кото-

**Таблица 2.** Физико-механические свойства исследуемых полиимидных композитов с оксидом вольфрама(VI)

Параметр	Содержание WO <sub>3</sub> , масс. %								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.43	1.61	1.77	1.99	2.23	2.57	3.05	3.46	4.35
Предел прочности при растяжении, МПа	77	89	103	119	132	145	157	121	63
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц	3.5	5.7	7.8	9.8	11.6	13.5	15.1	17.2	19.2
Водопоглощение за 24 ч, %	0.30	0.27	0.24	0.21	0.19	0.16	0.14	0.13	0.12
Коэффициент линейного расширения от 20 до 250°C, $\times 10^{-6}$	4	4	3	3	3	3	2	2	2



**Рис. 1.** Кривые зависимости ионизационных потерь композитов от начальной энергии протонов при различном содержании  $WO_3$ : 0 (1); 20 (2); 40 (3); 60 (4); 80 масс. % (5).

рых будет давать свой вклад в ионизационные потери энергии электронов. Воспользуемся композиционным законом Брэгга:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} = \sum_i \rho_i \left(-\frac{dE}{dx}\right)_i, \quad (5)$$

где  $\rho_i$  и  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_i$  – плотность и вклад  $i$ -го элемента в сложном веществе в ионизационные потери протона.

Перепишем выражение (5) в более удобном для анализа виде:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} = \rho \frac{Z}{A} F_p(E_k, I), \quad (6)$$

$$F_p(E_k, I) = \frac{K}{\beta^2} \left[ 2 \ln \left( \frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1 - \beta^2)} \right) - \beta^2 \right]. \quad (7)$$

В этом случае вклад каждого вещества в суммарные ионизационные потери имеет вид:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}^C = \rho_C \frac{Z_C}{A_C} F_p(E_k, I_C), \quad (8a)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}^N = \rho_N \frac{Z_N}{A_N} F_p(E_k, I_N), \quad (8б)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}^O = \rho_O \frac{Z_O}{A_O} F_p(E_k, I_O), \quad (8в)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}^H = \rho_H \frac{Z_H}{A_H} F_p(E_k, I_H), \quad (8г)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}^W = \rho_W \frac{Z_W}{A_W} F_p(E_k, I_W), \quad (8д)$$

Средние ионизационные потенциалы рассматриваемых атомов имеют следующие значения:  $I_C \approx 78$ ,  $I_N \approx 82$ ,  $I_O \approx 95$ ,  $I_H \approx 19.2$ ,  $I_W \approx 727$  эВ.

Исходя из композиционного закона Брэгга (5) ионизационные потери энергии протонов в исследуемом композиционном материале запишем в виде:

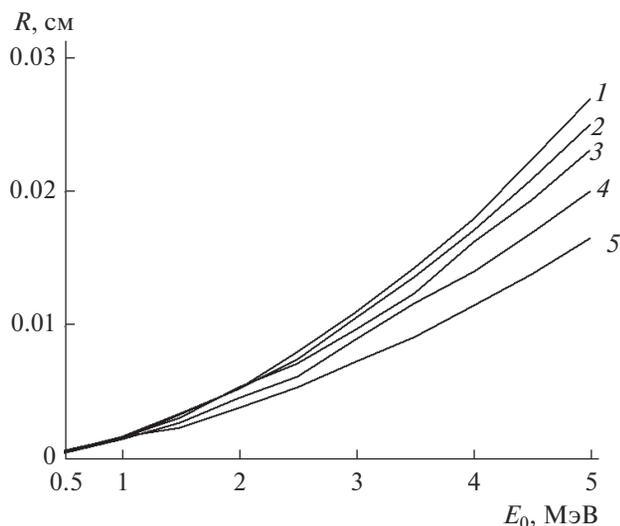
$$\begin{aligned} \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} &= \rho_C \frac{Z_C}{A_C} F_p(E_k, I_C) + \\ &+ \rho_N \frac{Z_N}{A_N} F_p(E_k, I_N) + \rho_O \frac{Z_O}{A_O} F_p(E_k, I_O) + \\ &+ \rho_H \frac{Z_H}{A_H} F_p(E_k, I_H) + \rho_W \frac{Z_W}{A_W} F_p(E_k, I_W). \end{aligned} \quad (9)$$

На рис. 1 представлены кривые, построенные по формулам (7) и (9). Они демонстрируют ионизационные потери полученного в работе полимерного композита при разном содержании  $WO_3$  в композите. Анализ рисунка показал, что при увеличении содержания  $WO_3$  ионизационные потери возрастают при одинаковой начальной энергии протонов. Наименьшими ионизационными потерями характеризуется образец без наполнителя, а наибольшими – композит с содержанием наполнителя 80 масс. %.

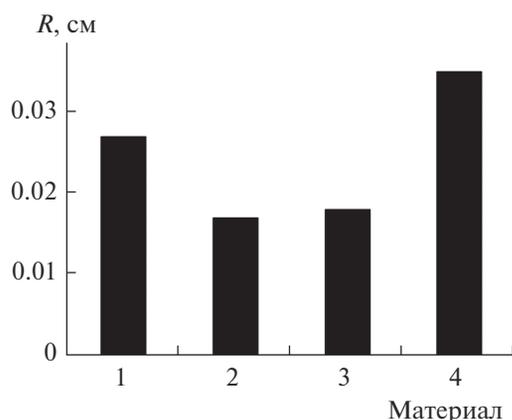
Одной из радиационно-защитных характеристик является средний пробег протонов в материале. Средний пробег рассчитывается по формуле:

$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE_k}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col}}. \quad (10)$$

На рис. 2 представлены кривые, демонстрирующие зависимость среднего пробега электрона в композите от его начальной кинетической энергии, при разном содержании  $WO_3$  в композите. Анализ рисунка показал, что при большей концентрации наполнителя средний пробег уменьшается (при одинаковой энергии протонов). То есть наполнитель играет решающую роль в оценке среднего пробега протонов. Данные рис. 2 показывают, что в рассматриваемых композитах средний пробег протонов мал в широком диапазоне значений начальной энергии (1–5 МэВ). Это указывает на возможность использования композита для защиты от протонного излучения в космическом пространстве. Для сравнения на рис. 3 представлены данные о средних пробегах протонов с энергией 5 МэВ в композите с содержанием  $WO_3$  80 масс. %, алюминии и полимерах [26].



**Рис. 2.** Кривые зависимости среднего пробега протонов в композитах от их начальной энергии при различном содержании  $WO_3$ : 0 (1); 20 (2); 40 (3); 60 (4); 80 масс. % (5).



**Рис. 3.** Средний пробег протонов с энергией 2 МэВ в различных материалах: 1 – полиимиде; 2 – композите (80 масс. %  $WO_3$ ); 3 – алюминии; 4 – полистироле.

Средний эффективный пробег протонов в исследуемом композите близок к пробегу в алюминии. Пробег протонов в полимерах без наполнителя практически в два раза больше, чем в рассматриваемом композите.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что введение предлагаемого наполнителя –  $WO_3$  – приводит к улучшению физико-механических характеристик итоговых композитов. Плотность чистого образца полиимида  $1.43 \text{ г/см}^3$ , а при введении 80 масс. %  $WO_3$  плотность возрастает в три раза до  $4.35 \text{ г/см}^3$ . Линейные коэффициенты термического расши-

рения всех исследуемых композитов малы и не превышают значения  $2 \times 10^{-6}$ . Показано, что целесообразно использовать композиты с содержанием наполнителя не более 60 масс. %, так как при большей его концентрации снижаются прочностные характеристики.

Представлены расчетные данные о прохождении протонов через исследуемые композиты. При увеличении содержания  $WO_3$  ионизационные потери возрастают при одинаковой начальной энергии протонов. Наименьшими ионизационными потерями характеризуется образец без наполнителя, а наибольшими – композит с содержанием наполнителя 80 масс. %.

Установлено, что наполнитель играет решающую роль в оценке среднего пробега протонов. В рассматриваемых композитах средний пробег протонов мал в широком диапазоне значений начальной энергии (1–5 МэВ). Это указывает на возможность использования композита для защиты от протонного излучения в космическом пространстве. Средний эффективный пробег протонов в исследуемом композите близок к пробегу в алюминии. Пробег протонов в полимерах без наполнителя практически в два раза больше, чем в рассматриваемом композите.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00316).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chancellor J.C., Scott G.B.I., Sutton J.P. // *Life*. 2014. V. 4. № 3. P. 491. <https://doi.org/10.3390/life4030491>
2. Duzellier S. // *Aerospace Science and Technology*. 2005. V. 9. № 1. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2004.08.006>
3. Кузнецов В.Д. // *УФН*. 2012. Т. 182. № 3. С. 327.
4. Кузнецов В.Д. // *Космическая техника и технологии*. 2014. № 3(6). С. 3.
5. *Managing Space Radiation Risk in the New Era of Space Exploration*. Washington: The National Academic, D.C., 2008. P. 27.
6. Гунсбург В.Л. // *УФН*. 2001. Т. 171. № 10. С. 1107.
7. Read N., Wang W., Essa K., Attallah M.M. // *Mater. Design*. 2015. V. 65. P. 417. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.09.044>
8. Rioja R., Liu J. // *Metall. Mater. Transac. A*. 2012. V. 43. P. 3325. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1155-z>
9. Kumar C.S., Mayanna S.M., Mahendra K.N. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 151. P. 280. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00290-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00290-1)
10. Dong L., Ko J., Woo J.-K. // *New Phys.: Sae Mulli*. 2014. V. 64. P. 1248. <https://doi.org/10.3938/NPSM.64.1248>

11. Хасанишин Р.Х., Новиков Л.С., Коровин С.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 1. С. 88.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352815010114>
12. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Иваницкий Д.А. // Вестн. Белгород. гос. техн. ун-та им. В.Г. Шухова. 2016. № 10. С. 185.
13. Bel T., Arslan C., Baydogan N. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 221. P. 58.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.014>
14. Вилков Ф.Е., Лозован А., Бажанов А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 22.  
<https://doi.org/10.7868/S0207352817090037>
15. Rojdev K., Atwell W. // Gravit. Space Res. 2015. V. 3. P. 59.
16. Keating A., Goncalves P., Pimenta M. et al. // Rad. Environ. Biophys. 2012. V. 51. № 3. P. 245.  
<https://doi.org/10.1007/s00411-012-0412-2>
17. Безродных И.П., Морозова Е.И., Петрукович А.А. // Вопросы электромеханики. 2011. Т. 120. С. 37.
18. Модель космоса. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Новиков Л.С. М.: Книжный дом Университет, 2007. 1144 с.
19. Cherkashina N.I., Pavlenko V.I., Noskov A.V. // Rad. Phys. Chem. 2019. V. 159. P. 117.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.041>
20. Zhang L., Chen R. // Chin. J. Aeronaut. 2004. V. 17. P. 53.  
[https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(11\)60203-3](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(11)60203-3)
21. Hooshangi Z., Fegghi S.A.H., Saeedzadeh R. // Acta Astronaut. 2016. V. 119. P. 233.  
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2015.11.031>
22. Kacarevic-Popovic Z., Kostoski D., Novakovic L. et al. // Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69. P. 1029.
23. Faltermeier A., Reicheneder C., Römer P. et al. // J. Orofac. Orthop. 2014. V. 75. № 5. P. 334.  
<https://doi.org/10.1007/s00056-014-0229-5>
24. Fang X., Yang Z., Zhang S. et al. // Polym. 2004. V. 45. P. 2539.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.008>
25. Xie S., Zhang Z., Wei W. // J. Kor. Phys. Soc. 2007. V. 51. P. 1536.  
<https://doi.org/10.3938/jkps.51.1536>
26. Пономаренко П.А., Фролова М.А. // Глобальная ядерная безопасность. 2015. № 4. С. 90.

## Calculation of Proton Passage Through a Highly Filled Polyimide Composite

V. I. Pavlenko<sup>1</sup>, N. I. Cherkashina<sup>1,\*,\*\*</sup>, A. V. Noskov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov, Belgorod, 308012 Russia

<sup>2</sup>Belgorod State National Research University, Belgorod, 308015 Russia

\*e-mail: cherkashina.ni@bstu.ru

\*\*e-mail: natalipv13@mail.ru

The passage of protons in a polymer composite is studied by the calculation method. Composites based on polyimide and tungsten oxide are investigated. The data on their basic physical and mechanical properties are presented, depending on the filler content: density, ultimate tensile strength, water absorption, dielectric constant, water absorption, coefficient of linear thermal expansion. The introduction of the proposed filler, tungsten oxide, leads to improved physical and mechanical characteristics of the final composites. The ionization losses of protons in the composite under consideration have been calculated for various contents of tungsten oxide in a wide energy range from 0.5 to 5 MeV. The filler is found to play a decisive role in estimation the average range of protons. In the composites under consideration, the average range of protons is small over the entire energy range. This indicates the possibility of using the composite to protect against proton radiation in outer space.

**Keywords:** cosmic radiation, polymer composite, radiation protection, ionization losses, proton range.

УДК 53.086,621.382

## ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. В. Новак<sup>a, b, \*</sup>, В. Р. Новак<sup>c</sup>, Д. И. Смирнов<sup>a, d</sup>, А. В. Румянцев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Зеленоград, 124498 Россия

<sup>b</sup>АО “Ангстрем”, Зеленоград, 124460 Россия

<sup>c</sup>ООО “НТ-МДТ Спектрум Инструментс”, Зеленоград, 124460 Россия

<sup>d</sup>ООО “ИМАШ ресурс”, Москва, 105082 Россия

\*e-mail: novak-andrei@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 18.03.2020 г.

Принята к публикации 22.03.2020 г.

Изучена морфология поверхности и структура тонких LPCVD-пленок кремния толщиной менее 40 нм, получаемых при температуре осаждения  $T = 550^\circ\text{C}$ , при которой обычно получают аморфные пленки (a-Si), и при температуре осаждения  $584^\circ\text{C}$ , при которой получают пленки поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si) с большой шероховатостью поверхности. Найдено, что при температуре осаждения  $550^\circ\text{C}$  при толщинах 35 нм и более происходит образование аморфных пленок, имеющих сравнительно гладкую поверхность, а при толщинах менее 35 нм происходит образование зернообразных поликристаллических HSG-Si-пленок с большой шероховатостью поверхности. Показано, что зернообразные пленки кремния, осажденные при  $T = 550^\circ\text{C}$  ( $d = 28$  нм), имеют морфологию, аналогичную HSG-Si-пленкам, осажденным при  $T = 584^\circ\text{C}$  ( $d = 29$  нм). Найдено, что с уменьшением толщины осаждаемой пленки кремния до 28 нм нижняя граница температурного интервала, при которой происходит образование HSG-Si пленок, сдвигается в сторону меньших температур до  $T = 550^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, пленки аморфного кремния, пленки поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si), шероховатость поверхности.

**DOI:** 10.31857/S1028096021020114

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки аморфного кремния (a-Si), поликристаллического (poly-Si) и поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si), получаемые на основе метода химического осаждения из газовой фазы (CVD), широко используются в микроэлектронике, в том числе в различных трехмерных полупроводниковых структурах, например, для вертикальных транзисторов (V-NAND flash-память) [1, 2], шелевых конденсаторов для DRAM-памяти [3, 4]. В частности, особый интерес представляют тонкие слои аморфного кремния, на основе которых в последнее время разрабатываются различные тонкопленочные транзисторы (TFT) [2, 5–8] с тонкопленочным каналом из поликристаллического кремния (poly-Si), получаемым при кристаллизации аморфного кремния (a-Si). В данных работах при изготовлении тонкопленочных транзисторов и трехмерных устройств канал poly-Si формировали посредством кристаллизации тонких LPCVD-пленок a-Si с толщинами 50–100 нм. Использо-

вание тонких слоев a-Si обусловлено тем, что слои poly-Si, полученные кристаллизацией a-Si, имеют существенно меньшую шероховатость поверхности [9, 10].

Шероховатость поверхности, неоднородность толщины и структура осажденных слоев кремния оказывает существенное влияние на электрофизические характеристики приборов (особенно с уменьшением толщины слоев), что обусловлено необходимостью миниатюризации тонкопленочных устройств. Ранее изучению морфологии и структуры пленок кремния было посвящено значительное количество работ, однако в основном изучались довольно “толстые” пленки, имеющие толщины более 50–500 нм.

В данной работе изучается морфология и структура тонких пленок кремния, имеющих среднюю толщину  $d$  менее 50 нм, полученных методом химического парофазного осаждения при низком давлении (LPCVD) и при температурах осаждения  $T_d \approx 550$  и  $\approx 584^\circ\text{C}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

### *Методика изготовления и измерения пленок*

Пленки кремния получали методом химического парофазного осаждения при низком давлении (LPCVD) при разложении моносилана  $\text{SiH}_4$ , давление составляло 0.2 Торр. В качестве подложек для осаждения использовались пластины монокристаллического кремния  $p$ -типа (с-Si) со слоем термического окисла ( $\text{SiO}_2$ ) толщиной 35 нм. Изготавливались и исследовались два типа образцов: пленки, осаждаемые при температуре  $550^\circ\text{C}$ , и пленки, осаждаемые при  $584^\circ\text{C}$ . Согласно литературным данным [7–12], температура осаждения около  $550^\circ\text{C}$  – это температура, при которой обычно производят получение пленок аморфного кремния (a-Si). Температура осаждения, равная  $580$ – $584^\circ\text{C}$ , соответствует температуре, при которой получают пленки поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si – Hemispherical Grain Si), имеющие большую площадь поверхности [13–15]. Толщина получаемых слоев кремния варьировалась от 10 до 60 нм.

Изучение морфологии производили методами атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для АСМ-измерений использовался атомно-силовой микроскоп Солвер Р47 (NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме сканирования, амплитуда колебаний зонда составляла 5–10 нм. В качестве зондов использовали кантилеверы марки NSG\_01 (NT-MDT), имеющие, согласно паспортным данным, радиус кривизны острия менее 5–10 нм. В результате АСМ-измерений получали сканы АСМ-изображений размерами  $500 \times 500$  нм,  $1 \times 1$  мкм, имеющие  $1024 \times 1024$  точек. Для полученных АСМ-изображений, представляющих двумерные функции высоты поверхности  $Z(x_i, y_j)$ , отсчитанной от базовой плоскости  $XY$ , вычисляли основные параметры поверхности, определяемые стандартами ISO 25178-2:2012 [16] и ASME B46.1-2009 [17] и характеризующие шероховатость, пространственные и корреляционные свойства поверхности. Расчет параметров морфологии и математическую обработку АСМ-изображений проводили при помощи программных пакетов Image Analysis P9 (NT-MDT). РЭМ-изображения получали на электронно-ионном микроскопе Helios Nanolab 650. Структуру пленок кремния изучали при помощи многофункционального рентгеновского дифрактометра Smartlab 3 kW (Rigaku, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Titan Themis 200 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеноусторные измерения были проведены в скользящей несимметричной геометрии сканирования для исследования нанометрового приповерхностного слоя за счет эф-

фекта полного внешнего рентгеновского отражения. Использована фокусировка Брэгга–Брентано, селекция характеристической линии излучения ( $\text{CuK}\alpha$ )  $\lambda = 0.1542$  нм выполнена при помощи монохроматора-анализатора на базе мозаичного кристалла пиролитического графита. Дифракционный сигнал от исследуемых нанометровых пленок оказался слабым и зашумленным, поэтому выполнена математическая аппроксимация формы пиков стандартной функцией псевдо-Фойгта.

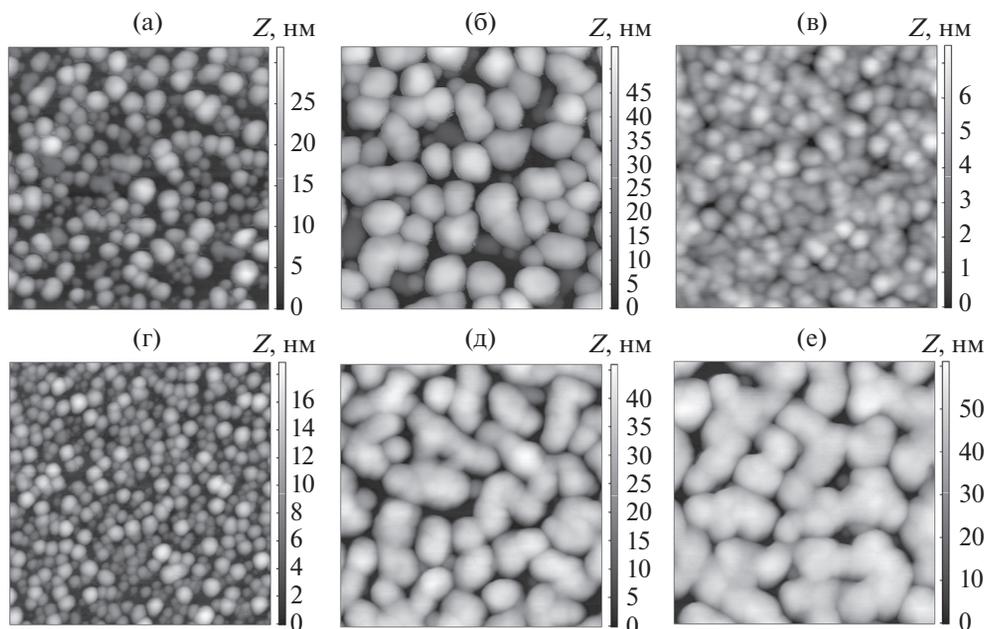
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Морфология пленок кремния*

На рис. 1 показаны АСМ-изображения пленок кремния, осажденных при  $T = 550^\circ\text{C}$  (рис. 1а–1в) и  $T = 584^\circ\text{C}$  (рис. 1г–1е) и имеющих средние толщины  $d$ , нм: 12 (рис. 1а), 28 (рис. 1б), 35 (рис. 1в), 9 (рис. 1г), 29 (рис. 1д), 40 нм (рис. 1е). В табл. 1 приведены основные статистические параметры, рассчитанные для АСМ-изображений с одинаковой выборочной площадью и усредненные по четырём изображениям.

Как видно из данных (табл. 1 и рис. 1) в исследованном интервале толщин пленок (10–40 нм) при температуре осаждения  $T = 584^\circ\text{C}$  происходит образование пленок поликристаллического кремния с полусферическими зернами (HSG-Si) аналогично более толстым пленкам, имеющим толщины 40–150 нм [13–15]. Пленки HSG-Si состоят из сравнительно плотно упакованных зерен (размерами в несколько десятков нанометров) и имеют значительную шероховатость поверхности [16–18]. Площадь поверхности таких пленок примерно в два раза превышает площадь гладкой поверхности.

Традиционным параметром, используемым для характеристики шероховатости поверхности, является среднеквадратичная шероховатость  $S_q$ , которая относится к группе амплитудных или высотных параметров [19–21]. Этот параметр также называют шириной интерфейса  $w$  [15, 22] и корреляционной длиной в вертикальном направлении [23]. Параметр  $S_q$  является характеристикой неоднородности поверхности в вертикальном направлении. Другими высотными параметрами являются  $S_z$ ,  $S_v$ . Параметр  $S_z$  (максимальная высота рельефа поверхности) определяется как разность высот между самой высокой и самой низкой точками поверхности на выборочной площади. Этот параметр соответствует толщине поверхностного “возмущенного” слоя, не полностью заполненного материалом, в котором происходит изменение рельефа. Параметр  $S_v$  определяется как глубина самой глубокой впадины, отсчитанная от средней плоскости, определяемой из условия  $\langle Z(x_i, y_j) \rangle = 0$ . Фактически  $S_v$  соответ-



**Рис. 1.** АСМ-изображения размером  $0.5 \times 0.5$  мкм пленок кремния, имеющие средние толщины  $d$  и температуры осаждения  $T$ , соответственно: 12 нм,  $T=550^\circ\text{C}$  (а); 28 нм,  $T=550^\circ\text{C}$  (б); 35 нм,  $T=550^\circ\text{C}$  (в); 9 нм,  $T=584^\circ\text{C}$  (г); 29 нм,  $T=584^\circ\text{C}$  (д); 40 нм,  $T=584^\circ\text{C}$  (е).

ствует средней толщине поверхностного “возмущенного” слоя.

В случае исследованных нами пленок HSG-Si, осажденных при температуре  $584^\circ\text{C}$ , среднеквадратичная шероховатость  $S_q$  возрастает с 3.7 до 11.8 нм при увеличении средней толщины  $d$  от 10 до 40 нм. При этом соответственно максимальная высота рельефа поверхности  $S_z$  возрастает от 20.6 до 63.1 нм, средний размер зерен  $D_g$  увеличивается от 22 до 70 нм, средняя высота зерен  $Z_g$  увеличивается с 12 до 52 нм. Автокорреляционная длина  $S_{al}$ , характеризующая неоднородность поверхности в латеральном направлении, возрастает с 10 до 22 нм.

В случае пленок кремния, осажденных при температуре  $T=550^\circ\text{C}$ , при средней толщине пленки  $d$  менее 35 нм происходит образование зернообразных пленок, имеющих большую шероховатость поверхности, которые по своей морфологии аналогичны HSG-Si-пленкам, получаемым при температуре осаждения  $T=584^\circ\text{C}$ . А затем с ростом средней толщины, происходит резкое изменение морфологии пленки. И при толщине  $d=35$  нм и более происходит образование аморфных пленок кремния. Соответственно, для пленок, осажденных при  $T=550^\circ\text{C}$ , при средних толщинах 12 и 28 нм среднеквадратичная шероховатость  $S_q$  составляет 6.1 и 13.0 нм; максимальная высота рельефа  $S_z$  – 34 и 55 нм; средний размер зерен  $D_g$  – 27 и 52 нм; средняя высота зерен

$Z_g$  – 17 и 39 нм; автокорреляционная длина в латеральном направлении  $S_{al}$  – 16 и 22 нм.

Некоторое отличие морфологии HSG-Si-пленок, осажденных при  $T=550^\circ\text{C}$  от пленок, осажденных при  $T=584^\circ\text{C}$ , состоит в том, что в пленках ( $T=550^\circ\text{C}$ ) зерна являются более каплеобразными и более изолированными друг от друга, что хорошо видно на РЭМ-изображениях (рис. 2), где показан фрагмент пленки толщиной  $d=28$  нм ( $T=550^\circ\text{C}$ ) и пленки  $d=29$  нм ( $T=584^\circ\text{C}$ ).

#### Рентгенофазовый анализ пленок кремния

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы для двух пленок кремния: зернообразной (толщина  $d=28$  нм,  $T=550^\circ\text{C}$ ) и HSG-Si-пленки ( $d=29$  нм,  $T=584^\circ\text{C}$ ). На дифрактограмме пленки с полусферическими зернами (HSG-Si) отчетливо видны дифракционные отражения от различных кристаллографических плоскостей кремния, что указывает на поликристаллический характер исследуемого образца. В то же время дифракционный сигнал от пленки кремния толщиной  $d=28$  нм ( $T=550^\circ\text{C}$ ), имеющей зернообразную морфологию, определяются слабо, что характерно для образцов, в которых процесс кристаллизации не завершен полностью.

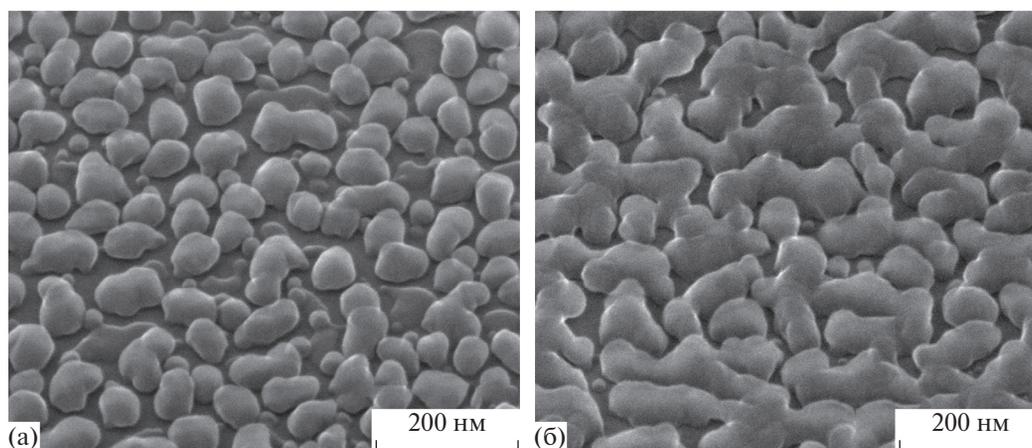
Наблюдение наибольшей интенсивности пика Si(311) по сравнению с Si(111) в образцах согласуется с данными, опубликованными в работах [17,

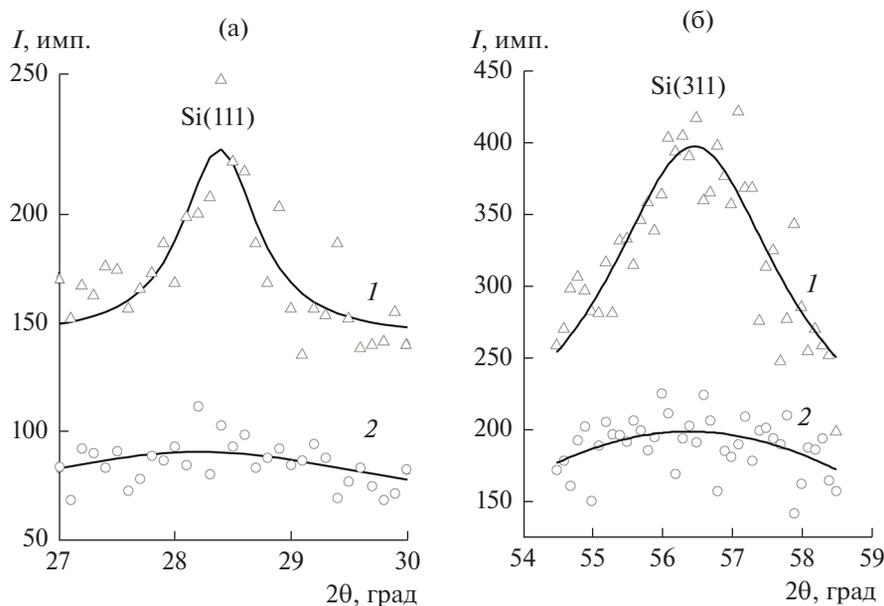
**Таблица 1.** Основные статистические параметры, рассчитанные для АСМ-изображений пленок кремния, осажденных при температурах 550 и 584 °С

Температура осаждения $T$ , °С	550°С			584°С		
Средняя толщина пленки $d$ , нм	12	28	35	9	29	40
Размер зерен $D_g$ , нм	$27.4 \pm 1.1$	$51.7 \pm 1.1$	—	$22.2 \pm 1.1$	$64.1 \pm 1.2$	$70.3 \pm 3.7$
Высота зерен $Z_g$ , нм	$17.1 \pm 1.0$	$39.0 \pm 1.0$	—	$11.6 \pm 1.2$	$41.1 \pm 0.83$	$51.8 \pm 1.3$
Отношение $Z_g/D_g$	0.62	0.75	—	0.52	0.64	0.74
Плотность зерен $N_g$ , 1/(мкм · мкм)	864	262	—	1500	200	160
<i>Амплитудные параметры</i>						
Максимальная высота рельефа поверхности $S_z$ , нм	$33.8 \pm 2.5$	$55.3 \pm 3.4$	$9.36 \pm 0.9$	$20.6 \pm 1.9$	$52.4 \pm 0.7$	$63.1 \pm 1.7$
Среднеквадратичная шероховатость $S_q$ , нм	$6.05 \pm 0.3$	$13.0 \pm 0.8$	$1.19 \pm 0.1$	$3.7 \pm 0.1$	$10.7 \pm 0.1$	$11.8 \pm 0.4$
Глубина самой глубокой впадины $S_v$ , нм	$12.4 \pm 1.2$	$28.2 \pm 2.1$	$5.4 \pm 0.4$	$8.5 \pm 1.2$	$29.6 \pm 0.8$	$40.6 \pm 0.8$
Высота самого высокого пика $S_p$ , нм	$21.3 \pm 1.1$	$27.1 \pm 1.2$	$3.93 \pm 0.2$	$12.0 \pm 1.2$	$22.8 \pm 0.5$	$22.9 \pm 1.0$
Асимметрия $S_{sk}$	$0.35 \pm 0.05$	$-0.45 \pm 0.05$	$-0.28 \pm 0.12$	$0.19 \pm 0.13$	$-0.89 \pm 0.01$	$-1.29 \pm 0.06$
Экссесс $S_{ku}$	$2.47 \pm 0.10$	$2.16 \pm 0.10$	$3.16 \pm 0.13$	$2.49 \pm 0.16$	$3.12 \pm 0.03$	$4.43 \pm 0.15$
<i>Пространственные параметры</i>						
Автокорреляционная длина $S_{al}$ , нм	$16.1 \pm 1.1$	$22.0 \pm 1.6$	$13.5 \pm 0.9$	$10.0 \pm 0.4$	$20.1 \pm 0.4$	$22.3 \pm 1.0$
Аспектное отношение текстуры $S_r$	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$

18], где сообщалось, что зерна, из которых образованы HSG-Si-пленки, ориентированы преимущественно в плоскости (001) и образуют текстуру. В указанных работах и в настоящем исследовании рентгеноструктурные измерения проведены в скользящей несимметричной геометрии, в связи с чем, для текстуры (001) преобладающим будет отражение от плоскости (311).

Для HSG-Si-пленки по уширению дифракционного пика Si(111) по формуле Селякова-Шеррера (с поправкой на геометрическое расхождение пучка в скользящей геометрии сканирования) рассчитана величина области когерентного рассеяния (ОКР), связанная со средними размерами блоков в кристаллитах пленки. Величина ОКР находится в пределах 10–15 нм, что удовле-

**Рис. 2.** РЭМ-изображения пленок кремния: а –  $d = 28$  нм,  $T = 550^\circ\text{C}$ ; б –  $d = 29$  нм,  $T = 584^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы исследуемых пленок: а – дифракционные отражения от кристаллографической плоскости Si(111), б – Si(311). Кривая 1 – сигнал от HSG-Si-пленки толщиной  $d = 29$  нм,  $T = 584^\circ\text{C}$ ; кривая 2 – от зернообразной кремниевой пленки толщиной  $d = 28$  нм,  $T = 550^\circ\text{C}$ .

творительно согласуется с общей толщиной HSG-Si-пленки  $d = 29$  нм.

Ранее в работах [13–15] проводилось изучение условий формирования HSG-Si-пленок кремния для интервала толщин 60–170 нм. Было найдено, что температурный интервал, в котором возможно образование HSG-Si-пленок, с уменьшением толщины осажденной пленки расширяется, и при этом нижняя граница температурного интервала смещается в сторону меньших температур. Так, эта граница температурного интервала соответствует:  $580^\circ\text{C}$  при толщине 150 нм;  $578^\circ\text{C}$  при толщине 100 нм и  $570^\circ\text{C}$  при толщине 60 нм [13]. Из полученных нами данных следует, что с уменьшением толщины осаждаемой пленки до 28 нм нижняя граница температурного интервала, при которой происходит образование HSG-Si-пленки, сдвигается до  $T = 550^\circ\text{C}$ .

Морфология и структура пленок кремния, осажденных при  $T = 550^\circ\text{C}$  и имеющих толщину более 30–35 нм, существенно отличается от более тонких HSG-Si-пленок, полученных при этой же температуре. Такие пленки являются аморфными и имеют сравнительно гладкую поверхность по сравнению с пленками поликристаллического кремния и пленками HSG-Si [10]. Так, в случае пленки толщиной  $d = 35$  нм ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) (рис. 1в): среднеквадратичная шероховатость  $S_q$  составляет 1.2 нм, максимальная высота рельефа  $S_z = 9.4$  нм. В частности, такой параметр, как относительное увеличение площади поверхности  $S_{dr}$  [16–18], в случае пленки  $d = 35$  нм ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) составляет

около 1.2%, в то время как в случае пленок HSG-Si значение параметра  $S_{dr}$  составляет ~80–100%.

На рис. 4 показаны ПЭМ-изображения образцов поперечного сечения пленки кремния  $d = 35$  нм,  $T = 550^\circ\text{C}$ , осажденной на слой оксида кремния, толщиной 35 нм, который сформирован на кремниевой пластине. В верхней части рисунка виден защитный слой платины и аморфного углерода (Pt + a-C), необходимый для минимизации повреждений изучаемого материала в процессе приготовления тонкой фольги методом фокусированного ионного пучка.

Из ПЭМ-данных, показанных на рис. 4, видно, что пленка толщиной  $d = 35$  нм ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) является сплошной, внутри ее отсутствуют какие-либо зерна, а поверхность ее достаточно гладкая. Согласно данным, полученным нами ранее [10], пленки кремния, осажденные при  $T = 550^\circ\text{C}$  и имеющие толщины в интервале 40–500 нм, являются аморфными, причем с ростом толщины шероховатость поверхности таких пленок уменьшается.

Тот факт, что LPCVD-пленка, осажденная при  $T = 550^\circ\text{C}$  и имеющая толщину 35 нм, не содержит внутри себя каких-либо зерен, указывает на то, что нижний слой пленки, образованный в начале осаждения, не содержит зерен. Из этого следует, что ранее сделанное предположение [10, 24] об эволюции морфологии поверхности тонких LPCVD-пленок аморфного кремния в процессе роста не вполне соответствуют действительности.

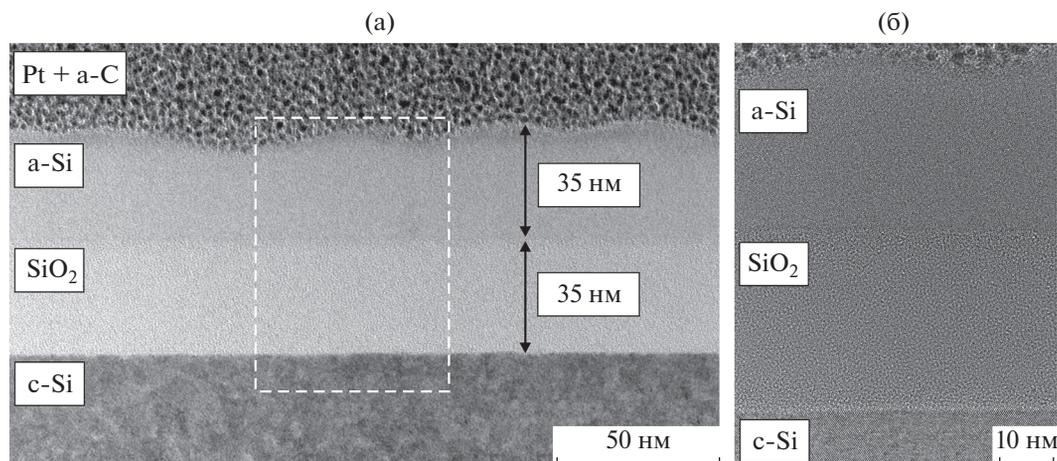


Рис. 4. ПЭМ-изображение пленки кремния толщиной 35 нм, осажденной при  $T = 550^\circ\text{C}$  на слой оксида кремния толщиной 35 нм (а). Увеличенное изображение области, выделенной на рис. 4а штриховой линией (б).

Согласно этим представлениям [10, 24], при LPCVD-осаждении пленки аморфного кремния сначала происходит образование зернообразного слоя, имеющего значительную шероховатость, а затем с ростом толщины этот слой зарастает аморфным кремнием, при этом шероховатость уменьшается. Обнаруженное нами отсутствие зерен в нижнем слое аморфной LPCVD-пленки, осажденной при  $T = 550^\circ\text{C}$  и имеющей толщину 35 нм показывает, что это не так. Т.е. на начальной стадии осаждения пленки не происходит образования кристаллических полусферических зерен и последующее их зарастание кремнием, имеющим аморфную фазу. Это, в частности, согласуется с представлениями по образованию и росту HSG-Si-пленок [16–18]. Согласно этим представлениям, центры зарождения полусферических зерен возникают на поверхности аморфного кремния, и во время осаждения верхняя поверхность осаждающейся пленки еще имеет аморфную структуру. Затем образуется структура HSG-Si путем зарождения и роста зерен через миграцию атомов Si на чистой поверхности осажденного аморфного Si как во время продолжающегося осаждения, так и последующего отжига в вакууме (или нахождения пленки в течение некоторого времени при температуре осаждения в бескислородной атмосфере).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено исследование морфологии поверхности и структуры тонких LPCVD-пленок кремния (в интервале толщин 10–40 нм), получаемых при температуре осаждения  $T = 550^\circ\text{C}$ , которая обычно используется для получения слоев аморфного кремния (при толщинах 50–500 нм), и при температуре  $584^\circ\text{C}$ , при

которой получают HSG-Si-пленки с большой шероховатостью поверхности.

Для тонких LPCVD-пленок кремния (в интервале толщин 10–40 нм), получаемых при температурах осаждения  $550$  и  $584^\circ\text{C}$ , из анализа АСМ-данных получены такие характеристики поверхности как средний размер  $D_g$ , средняя высота  $Z_g$  и плотность зерен  $N_g$ , среднеквадратичная шероховатость поверхности  $S_q$ , максимальная высота рельефа  $S_z$ , латеральная корреляционная длина  $S_{al}$  и другие статистические параметры.

Показано, что при получении пленок кремния при температуре осаждения  $T = 550^\circ\text{C}$ , наблюдается зависимость от средней толщины осажденного слоя: при толщине 35 нм и более происходит образование аморфных пленок, имеющих сравнительно гладкую поверхность, а при толщинах менее 35 нм происходит образование поликристаллических пленок кремния с полусферическими зернами HSG-Si с большой шероховатостью поверхности.

Найдено, по данным рентгенофазового анализа, что в зернообразных пленках кремния, осажденных при  $T = 550^\circ\text{C}$  и имеющих толщину  $d = 28$  нм, не завершено полностью процесс кристаллизации. Пленки HSG-Si толщиной  $d = 29$  нм, осажденные при  $T = 584^\circ\text{C}$ , состоят из наноразмерных кристаллитов кремния, которые образуют текстуру с преимущественной ориентацией в плоскости (001).

Получено, что с уменьшением толщины осаждаемой LPCVD-пленки кремния до 28 нм нижняя граница температурного интервала, при которой происходит образование HSG-Si-пленки, сдвигается в сторону меньших температур до  $T = 550^\circ\text{C}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang B., Gao B., Wu H., Qian H. // *Microelectronic Engineering*. 2018. V. 192. P. 66.
2. Nguyen M.C., Jeon Y.S., Tong D.T., You S.W., Jeong J.K., Kim B., Ahn J.Y., Hwang K., Choi R. // *Solid-State Electronics*. 2015. V. 104. P. 86.
3. Yang H.J., Hee S.K., Seong J.K. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2002. V. 5. P. 497.
4. Chao T.S., Ku W.M., Lin H.C., Landheer D., Wang Y.Y., Mori Y. // *IEEE Transactions on electron devices*. 2004. V. 51. № 12. P. 2200.
5. Wang L., Sun L., Han D., Wang Y., Chan M., Zhang S. // *J. Display Technol.* 2014. V. 10. № 4. P. 317.
6. Kuo P.Y., Chao T.S., Lai J.T., Lei T.F. // *IEEE Electron Device Lett.* 2009. V. 30. № 3. P. 237.
7. Wu C.Y., Liu Y.T., Liao T.C., Yu M. H., Cheng H.C. // *IEEE Electron Device Lett.* 2011. V. 32. № 8. P. 1095.
8. Lee I.C., Tsai C.C., Kuo H.H., Yang P.Y., Wang C.L., Cheng H.C. // *IEEE Electron Device Lett.* 2012. V. 33. № 4. P. 558.
9. Harbeke G., Krausbauer L. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131. P. 675.
10. Новак А.В., Новак В.Р., Смирнов Д.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 18.
11. Edrei R., Shauly E.N., Roizin Y., Hoffman A. // *Appl. Surf. Science*. 2002. V. 188. P. 539.
12. Lai M.Z., Lee P.S., Agarwal A. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 504. P. 145.
13. Новак А.В. // Известия вузов. Электроника. 2013. № 6(104). С. 10.
14. Новак А.В., Новак В.Р. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 19. С. 32.
15. Новак А.В., Новак В.Р. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 13. С. 18.
16. Watanabe H., Aoto N., Adachi S., Kikkawa T. // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. № 7. P. 3538.
17. Ino M., Miyano J., Kurogi H., Tamura H., Nagatomo Y., Yoshimaru M. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1996. V. 14. № 2. P. 751.
18. Lee E.G., Im H.B. // *J. Materials Science*. 1993. V. 28. P. 6279.
19. ISO 25178-2:2012 Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface Texture: Areal – Part 2: Terms, Definitions and Surface Texture Parameters.
20. ASME B46.1-2009 Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay), American national standard.
21. Blunt L., Jiang X. // *Advanced Techniques for Assessment Surface Topography: Development of a Basis for 3D Surface Texture Standards “Surfstand”*. London: Kogan Page Science, 2003.
22. Pelliccione M., Lu T.-M. // *Evolution of Thin Film Morphology. Modeling and Simulation*. N.Y.: Springer, 2008.
23. Meakin P. // *Fractals Scaling and Growth Far from Equilibrium*. Camb. Univ. Press, 1998.
24. Nasrullah J., Tyler G.L., Nishi Y. // *IEEE Trans. on Nanotech.* 2005. V. 4. № 3. P. 303.

## Features of the Morphology and Structure of Thin Silicon Films

A. V. Novak<sup>1,2,\*</sup>, V. R. Novak<sup>3</sup>, D. I. Smirnov<sup>1,4</sup>, A. V. Rumyantsev<sup>1</sup><sup>1</sup>National Research University of Electronic Technology, Shokin Square, Bld. 1, Zelenograd, Moscow, 124498 Russia<sup>2</sup>JSC “Angstrom”, Shokin Square, Proyezd 4806, 4/3, Zelenograd, Moscow, 124460 Russia<sup>3</sup>LLC “NT-MDT Spectrum Instruments”, Proezd 4922, 4/3, Zelenograd, Moscow, 124460 Russia<sup>4</sup>LLC “IMASH Resource”, Rubtsovskaya nab., 3/1, Moscow, 105082 Russia

\*e-mail: novak-andrei@mail.ru

The surface morphology and structure of thin LPCVD silicon films (thicknesses less than 40 nm) obtained at a deposition temperature of  $T = 550^\circ\text{C}$ , at which amorphous films (a-Si) are usually obtained, and at a deposition temperature of  $584^\circ\text{C}$  at which films of polycrystalline silicon with hemispherical grains (HSG-Si) having a large surface roughness are obtained, were studied. It was found that at a deposition temperature of  $550^\circ\text{C}$ , at thicknesses of 35 nm and more, amorphous films with a relatively smooth surface are formed, and at thicknesses less than 35 nm, hemispherical grain films with a large surface roughness are formed. It was found that hemispherical grain silicon films deposited at  $T = 550^\circ\text{C}$  ( $d = 28$  nm) have a morphology similar to HSG-Si films deposited at  $T = 584^\circ\text{C}$  ( $d = 29$  nm). It was found that with a decrease in the thickness of the deposited silicon film to 28 nm, the lower boundary of the temperature range at which the formation of HSG-Si films occurs shifts toward lower temperatures to  $T = 550^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** atomic force microscopy, amorphous silicon films, polycrystalline silicon films with hemispherical grains (HSG-Si), surface roughness.

УДК 681.51.011

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОВРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ ГРАФИТА И ХРОМА ИЗ ДВУХ ИСПАРИТЕЛЕЙ

© 2021 г. З. М. Хамдохов<sup>a, \*</sup>, З. Х. Калажоков<sup>b</sup>, А. В. Наумкин<sup>c</sup>, Б. С. Карамурзов<sup>b</sup>,  
Х. Х. Калажоков<sup>b</sup>, В. А. Тарала<sup>d</sup>, С. О. Крандиевский<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт информатики и проблем регионального управления КБНЦ РАН, Нальчик, 360002 Россия

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

<sup>c</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, 119334 Россия

<sup>d</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355017 Россия

\*e-mail: hamdohov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован фазовый состав пленки, полученной методом одновременного электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей. Анализ химического состояния атомов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили до и после очистки поверхности пленки при помощи бомбардировки ионами аргона. Методом комбинационного рассеяния света в пленке обнаружены аморфный углерод и наночастицы графита. При учете зависимости отношения интенсивности пиков *D* и *G* в спектре от размеров кристаллитов был оценен линейный размер углеродных наноструктур ~6 нм. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено образование в пленке карбида хрома со стехиометрией  $\text{Cr}_{6,8}\text{C}_{3,2}$ , которая близка к стехиометрии трикарбида гептахрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , а также оксидов хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr-O-C}$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

**Ключевые слова:** электродуговой метод, хром, графит, наночастицы, карбид, оксикарбид, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, стехиометрия, пленка.

**DOI:** 10.31857/S1028096021020060

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные пленки, содержащие графитоподобные наноструктуры, широко применяются для создания автоэмиссионных катодов. Однако пленки углерода имеют недостаточно хорошую адгезию к подложке. Можно предположить, что применение хрома, характеризующегося большим сцеплением с поверхностью углеродной пленки, обеспечит получение механически более прочных углеродных покрытий. В пользу данного предположения свидетельствуют результаты экспериментальных исследований [1], где приведены зависимости механических свойств углеродных покрытий от концентрации хрома. Для лучшего понимания эффектов, связанных с легированием хромом, необходимо детально изучить фазовый состав и структуру получаемых покрытий. В связи с этим целью настоящего исследования было определение фазового состава и структуры легированных хромом углеродных пленок, осажденных на подложки Si(100) методом одновременного

электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей (рис. 1).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы были получены на установке вакуумного нанесения износостойких покрытий. Установка оборудована двумя электродуговыми испарителями. Испаритель с графитовым катодом был оснащен системой магнитной сепарации плазменного потока. Магнитное поле испарителя отклоняло ионы углерода в сторону подложки, а микроскопические частицы графита двигались прямо и не попадали на подложку, что позволило минимизировать вклад этих микрочастиц в структуру осаждаемого образца. Перед осаждением поверхность подложки подвергалась обработке ионами аргона в течение 15 мин. Непрерывное горение дугового разряда поддерживали при напуске в откачанную камеру аргона до парциального давления  $2 \times 10^{-1}$  Па.



Рис. 1. Фотография углеродной и хромовой плазмы.

Для идентификации структуры исследуемых пленок толщиной  $\sim 500$  нм был использован метод комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения проводили на конфокальном микроскопе inVia™. Спектры КРС возбуждали излучением аргонового ионного лазера мощностью до 5 мВт с энергией 2.41 эВ (514 нм), сфокусированным в пятно на образце диаметром  $\sim 3$  мкм.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были выполнены с использованием спектрометра K-Alpha фирмы Thermo Scientific с источником рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$  (1486.6 эВ) в вакууме не хуже  $4.5 \times 10^{-9}$  мбар. Фон вторичных электронов вычитали методом Ширли. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам  $Au4f_{7/2}$ ,  $Cu2p_{3/2}$ ,  $Ag3d_{5/2}$ , которым были приписаны значения энергии связи 83.96, 932.62 и 368.21 эВ соответственно. Поверхности металлов были очищены в ходе бомбардировки ионами  $Ar^+$ . Для удаления поверхностных загрязнений и определения химического состава и распределения элементов по глубине бомбардировку ионами аргона с энергией 500 эВ проводили в несколько этапов. На каждом этапе снимали обзорные спектры и спектры высокого разрешения линий  $Cr2p$ ,  $C1s$ ,  $O1s$  и  $Si2p$ .

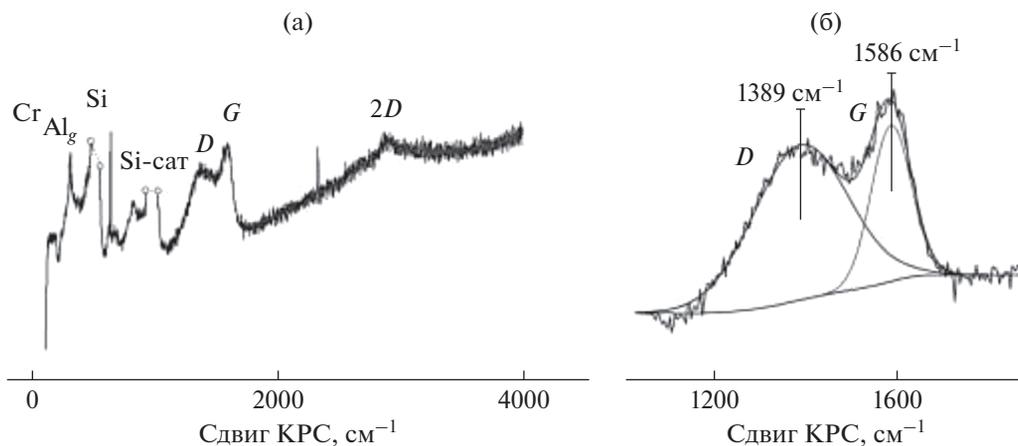
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, в спектрах КРС графита, графена а также других графитоподобных материалов наблюдаются три характерные интенсивные полосы:  $D$ ,  $G$  и  $2D$  [2, 3]. Спектр КРС полученного в рамках настоящей работы образца (рис. 2а) содержит интенсивную полосу  $G$  ( $\sim 1586$   $cm^{-1}$ ), свидетельствующую о наличии кристаллитов, образованных  $sp^2$ -гибридизированными атомами углерода. Полоса  $D$  с максимумом в области волновых чисел ( $\sim 1389$   $cm^{-1}$ ) и большой величиной ПШПВ (полная ширина на половине высоты)

указывает на разупорядочение кристаллической структуры графита и на существование кластеров с деформированными связями углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации [4]. На высокую степень разупорядочения графитоподобной структуры углерода указывает также широкая полоса  $2D$  ( $\sim 2710$   $cm^{-1}$ ) малой интенсивности [5]. Детальный анализ спектра КРС в области волновых чисел 1100–2000  $cm^{-1}$  позволил установить, что спектральные полосы  $G$  и  $D$  хорошо описываются гауссовыми кривыми (рис. 2б). ПШПВ полос  $G$  и  $D$  равны 102.5 и 245.0  $cm^{-1}$  соответственно. Отношение интенсивностей  $I_D/I_G = 0.86$ . При учете зависимости  $I_D/I_G$  от размеров кристаллитов [6] был оценен линейный размер наноструктур, близкий к 6 нм. Спектральная линия с максимумом 302  $cm^{-1}$  (рис. 2) соответствует модам КРС  $A1_g$  соединения  $Cr_2O_3$  [7–9]. В области волновых чисел 470–570  $cm^{-1}$  наблюдается интенсивный пик кремниевой подложки, что приводит к частичному перекрытию пиков  $E_g$  хрома. Экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с данными [7–9] об исследовании карбидов хрома методом КРС и указывают на то, что полученные покрытия представляют собой сильно разупорядоченную графитовую матрицу, содержащую включения в виде соединений хрома.

На рис. 3 представлены обзорные спектры РФЭС, как исходной поверхности образца, так и на различных стадиях травления ионами аргона, содержащие фотоэлектронные пики  $O1s$ ,  $C1s$ ,  $Cr2p$  и  $Si2p$ . Количественный анализ исходной поверхности на основе коэффициентов элементной чувствительности дает состав  $C_{57.7}O_{26.2}Cr_{11.9}Si_{4.3}$ . Составы поверхности после 0.5 и 1.5 ч травления  $C_{43.35}O_{21.47}Cr_{32.7}Si_{4.49}$  и  $C_{44.75}O_{10.06}Cr_{37.79}Si_{7.41}$  соответственно. После ионного травления поверхности содержание кремния возрастает до  $\sim 7$  ат. %.

Присутствие линии кремния в спектре рис. 4а обусловлено диффузией кремния из подложки в пленку. Значительная ширина пика  $Si2p$  и низкое отношение сигнал/шум указывают на присутствие кремния в пленке в виде мелкодисперсных частиц (проявление размерного эффекта) и на наличие различных зарядовых состояний атомов кремния от  $Si^0$  до  $Si^{4+}$  [10]. На рис. 4б представлены результаты сравнительного анализа спектров  $C1s$  исходной поверхности и после 0.5 и 1.5 ч ионного травления. В спектре исходной поверхности доминирует пик углерода, относящийся к поверхностным загрязнениям ( $E_{cb} = 285$  эВ), пик в низкоэнергетической области ( $E_{cb} \sim 283.0$  эВ) характеризует карбид хрома [11]. Травление поверхности пленки ионами аргона в течение 1.5 ч приводит практически к полному удалению загрязнений и увеличению интенсивности пика карбида хрома при  $E_{cb} \sim 283.0$  эВ и появлению пика при



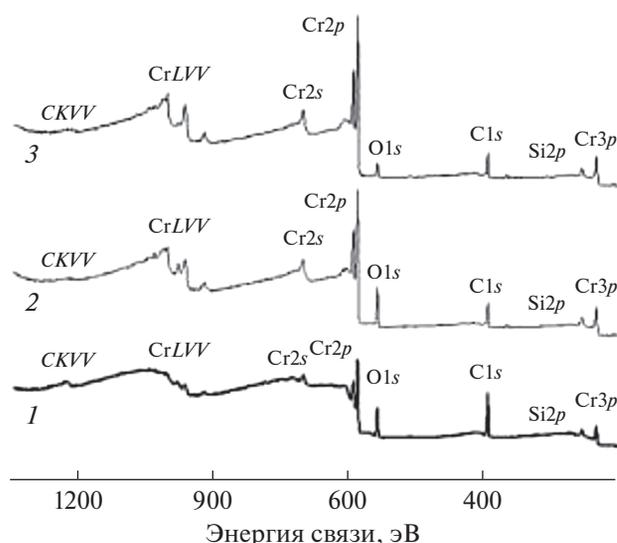
**Рис. 2.** Спектр КРС поверхности исследуемой пленки: а – измеренный; б – представление пиков *D* и *G* гауссовыми профилями.

$E_{cb} = 283.7$  эВ, который может быть приписан оксикарбиду хрома и, возможно, нестехиометрическому карбиду [12]. Разложение спектров *C1s* исходной поверхности и после полуторачасового травления ионами аргона на составляющие компоненты позволило определить основные химические состояния атомов углерода, образующих материал исследуемой пленки.

В спектре *C1s* исходной поверхности пленки (рис. 5а) отчетливо проявляются два интенсивных пика при значениях энергии связи 283.05 и 285 эВ, которые могут быть отнесены к карбиду  $Cr-C$  (14.7 ат. %) [10, 11] и группам  $C-C/C-N$  (52.5 ат. %) соответственно. Для описания спектров использовали спектр графита ( $C=C$ ) с энергией связи основного пика 284.44 эВ, интенсивность которого выбирали таким образом, чтобы интенсивность пика плазмонных потерь с энергией связи 291 эВ не превышала уровень сигнала в этой области [13]. Относительная доля этого состояния составила 11.3 ат. %. Также были использованы дополнительные состояния с энергией связи 285.70 ( $C-O-C/C-OH$ ) 12.02 ат. %, 288.4 ( $C(O)O$ ) 2.96 ат. %, 287.2 эВ ( $C=O$ ) 1.44 ат. %, соответствующие группам углерода, входящим в поверхностные загрязнения, и пик при 283.9 эВ, относящийся к оксикарбиду хрома и нестехиометрическому карбиду ( $Cr-O-C$ ,  $Cr-C^*$  5.1 ат. %) [12]. ПШПВ всех пиков составляла  $\sim 0.92$  эВ. Разложение спектра *C1s*, полученного после ионной очистки поверхности (рис. 5б), показывает состояния углерода в материале пленки: карбид хрома при  $E_{cb} \sim 282.84$  эВ ( $Cr-C$  35.69 ат. %), оксикарид и нестехиометрический карбид,  $E_{cb} = 283.76$  эВ ( $Cr-O-C$ ,  $Cr-C^*$  21.81 ат. %), графит – асимметричный пик при  $E_{cb} = 284.42$  эВ ( $C=C-$ ,  $sp^2$ -тип, 25.03 ат. %) и пик плазмонных потерь,  $E_{cb} = 291.01$  эВ. Наряду с этими состояниями выделены состояния с энергией связи 284.7 ( $C-C/C-N$

11.1 ат. %), 285.74 ( $C-O-C/C-OH$  5.12 ат. %), 287.2 ( $C=O$  1.25 ат. %) и 288.4 эВ ( $C(O)O$  0.59 ат. %), приписанные загрязнениям из атмосферы.

Спектры *O1s*, характеризующие поверхность пленки до и после ионного травления в течение 0.5 и 1.5 ч, представлены на рис. 6а. Сравнительный анализ показывает уменьшение доли химических групп, относящихся к связям с углеродом загрязняющего слоя, в процессе удаления слоя ионами аргона и возрастание интенсивности сигнала, соответствующего решеточному кислороду в оксиде и в оксикариде с  $E_{cb} = 530.4$  эВ. В разложении спектра *O1s* кислорода на компоненты (рис. 6б) основные пики при 531.7 и 530.45 эВ приписаны группам  $C-O-C$  (36.81 ат. %) и реше-



**Рис. 3.** Обзорные спектры исходной (1) поверхности образца и после травления ионами аргона в течение 0.5 (2) и 1.5 ч (3).

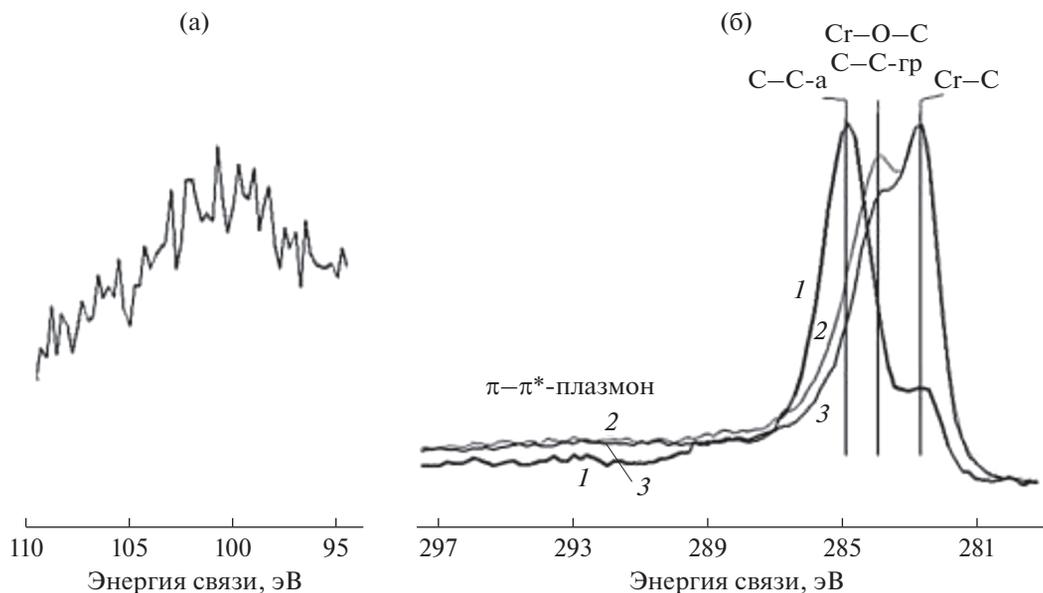


Рис. 4. Фотоэлектронный спектр: а – Si2p; б – Cr1s исходной поверхности (1) и после ионного травления в течение 0.5 (2) и 1.5 ч (3).

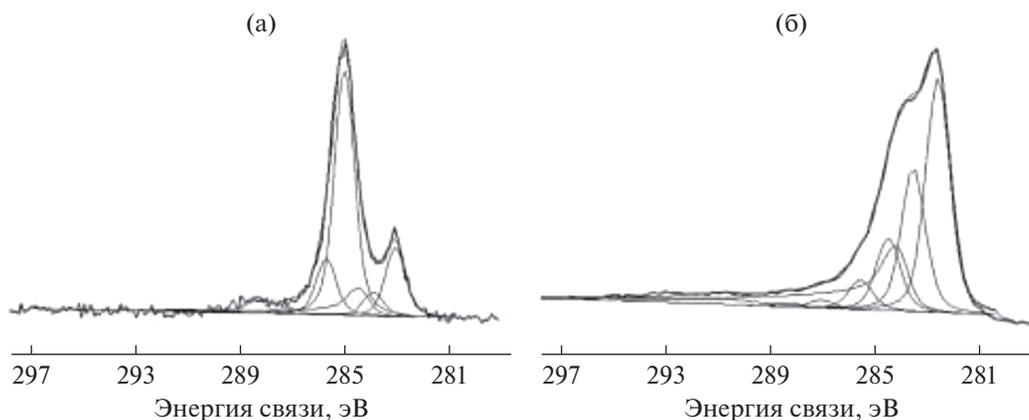


Рис. 5. Результаты разложения спектров Cr1s: а – исходной поверхности пленки; б – после ионной очистки.

точному кислороду Cr–O (35.6 ат. %) в Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr–O–C [12], а пик при  $E_{\text{св}} = 532.34$  эВ – группам C=O (8.38 ат. %). Пики при  $E_{\text{св}} = 532.07$  и  $533.28$  эВ, имеющие одинаковые интенсивности, соответствуют двум неэквивалентным состояниям кислорода в карбоксильной группе C(O\*)O и C(O)O\* (~8.83 ат. %), [13]. Пики при большой энергии приписаны воде (2.4 ат. %) [14] и C–ОН-группам (0.58 ат. %). Для кремния, присутствующего на поверхности пленки, характерны различные зарядовые состояния: им приписан пик с  $E_{\text{св}} \sim 532.6$  эВ (6.75 ат. %) [10].

Анализ химического состояния атомов кислорода после травления поверхности показывает в основном решеточный кислород в соединениях Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr–O–C (46.9 ат. %) –  $E_{\text{св}} = 530.45$  эВ и

остаточный кислород в соединениях CO<sub>x</sub>:  $E_{\text{св}} = 531.23$  эВ – C=O (2.42 ат. %),  $E_{\text{св}} = 532.0$  эВ – C–O–C (6.78 ат. %),  $E_{\text{св}} = 533.64$  эВ – C–ОН (0.24 ат. %),  $E_{\text{св}} = 531.4$  и  $532.0$  эВ – C(O\*)O и C(O)O\* (рис. 7а). Пики, соответствующие этим состояниям, как и прежде, имеют одинаковые интенсивности, но наблюдается меньший энергетический интервал между ними, что обусловлено ионной бомбардировкой. Относительная концентрация групп C(O)O составила 21.75 ат. %. Высокоэнергетическая часть спектра связана с присутствием незначительного количества (4.44 ат. %) молекул воды в материале пленки – пики при  $E_{\text{св}} = 533.97$  и  $535.17$  эВ. Для полного описания спектра был введен пик при  $E_{\text{св}} \sim 532.6$  эВ, соответствующий связи Si–O состояний SiO<sub>x</sub> кремния в объеме мате-

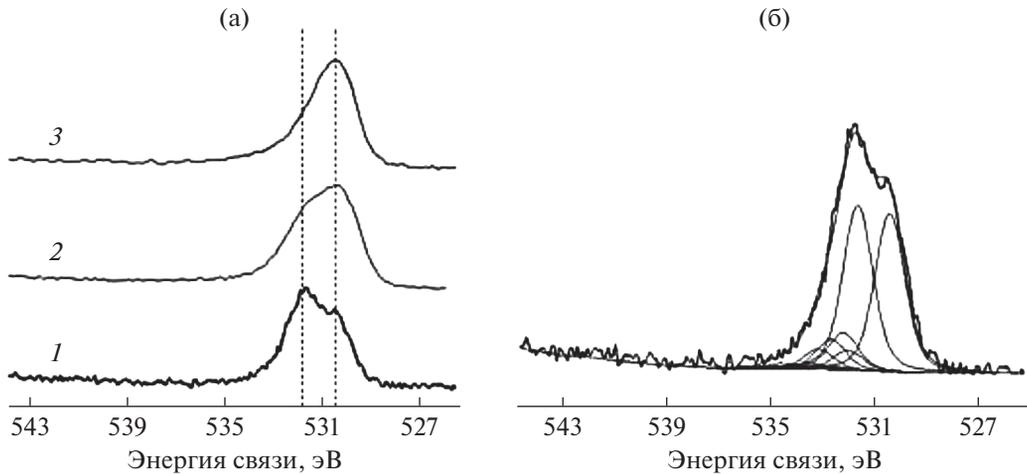


Рис. 6. Спектр O1s: а – измеренный исходной поверхности пленки (1) и после травления в течение 0.5 (2) и 1.5 ч (3); б – разложение спектра исходной поверхности пленки.

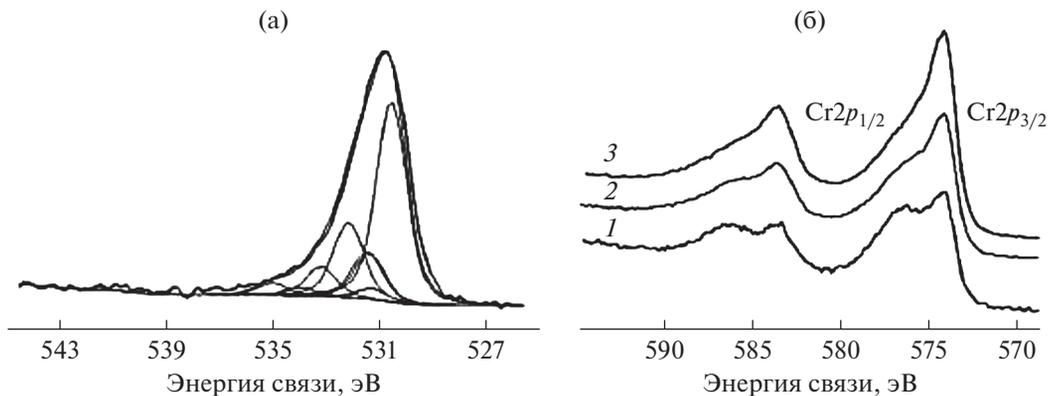


Рис. 7. Спектры: а – O1s после ионной очистки поверхности пленки; б – Cr2p исходной поверхности (1) и после ионного травления пленки в течение 2 (2) и 4 мин (3).

риала (17.46 ат. %). Спектр Cr2p (рис. 7б) поверхности образца до травления характеризуется хорошо разрешенными двумя пиками Cr2p<sub>3/2</sub> при  $E_{св} = 74.7$  и  $\sim 576.6$  эВ. Наиболее интенсивный первый пик может быть отнесен как к хрому в металлическом состоянии, так и к атомам хрома, образующим соединения с углеродом в карбиде Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [11, 14]. Второй пик с существенно большей величиной ПШПВ может быть приписан окисленным состояниям атомов хрома, таким как Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr–O–C и Cr(OH)<sub>3</sub> [8, 9]. В процессе травления поверхности интенсивность первого пика возрастает на фоне резкого уменьшения интенсивности второго (рис. 7б). Это указывает на удаление поверхностных загрязнений и проявление металлического и карбидного состояний атомов хрома. Заметные трансформации пика происходят в первые 5 мин травления поверхности, в дальнейшем эти изменения не столь заметны:

скорость снижения высокоэнергетического плеча пика Cr2p<sub>3/2</sub> незначительна, и в целом некоторая часть состояний хрома в виде CrO<sub>x</sub> сохраняется на определенном уровне. В предположении того, что после очистки поверхности часть хрома образует карбид, а остальная часть хрома входит в состав образовавшегося оксикарбида и остатков Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с использованием полученных количественных данных об углероде, кислороде и составе пленки была оценена стехиометрия карбида хрома Cr<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> в пленке. Результаты такой оценки показывают состав Cr<sub>6.8</sub>C<sub>3.2</sub>, который близок к трикарбиду гептахрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

Таким образом, методами КРС и РФЭС обнаружено, что в исследуемых пленках образуются аморфный углерод, наночастицы графита, карбид хрома, близкий к трикарбиду гептахрома Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, оксид и оксикарбид хрома.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом одновременного электродугового распыления графита и хрома из двух испарителей был выращен образец углеродного покрытия, легированного хромом. На основании результатов исследования методом КРС было установлено, что полученный образец представляет собой пленку, состоящую из матрицы аморфного углерода с включениями нанокристаллитов графита и соединений хрома. Анализ образца методом РФЭС позволил обнаружить соединения карбида хрома с различной стехиометрией, а также оксиды хрома и оксикарбид. Тот факт, что хром в углеродной матрице существует преимущественно в виде химических соединений, свидетельствует о его высокой химической активности в процессе синтеза покрытий.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Písařík P., Jelínek M., Remsa J., Tolde Z. // Acta Polytech. STU Proceed. 2017. № 8. P. 20. <https://doi.org/10.14311/APP.2017.8.0020>
2. Конакова Р.В., Коломыс А.Ф., Охрименко О.Б. и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т 47. № 6. С. 802.
3. Li X.-B., Shi E.-W., Chen Z.-Z., Xiao B. // Chinese J. Struct. Chem. 2007. V. 26. P. 1196.
4. Lu M., Cheng H., Yang Y. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 3539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.062>
5. Thomberg Th., Kurig H., Jänes A., Lust E. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 141. Iss. 1–3. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.006>
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. // Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006. С. 187.
7. Barshilia H., Selvakumar N., Rajam K., Biswas A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. № 2. P. 023507. <https://doi.org/10.1063/1.2831364>
8. Lin H.T., Nayak P.K., Wang S.C. et al. // 2011. J. Eur. Ceram. Soc. V. 31. P. 2481. <https://doi.org/10.4416/JCST2015-00025>
9. Zhou Zh., Ross I., Rainforth W. et al. // J. Mater. High Temp. 2009. V. 26. Iss. 2. P. 169.
10. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012. <http://srdata.nist.gov/xps/doi/10.18434/T4T88K>.
11. Nowak R., Hess P. // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 43. P. 11. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(89\)90183-9](https://doi.org/10.1016/0169-4332(89)90183-9)
12. Zaroni R., Ioannidu C.A., Mazzola L. et al. // Mater. Sci. Eng. C. 2015. V. 46. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.10.073>
13. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В. и др. // Неорганич. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
14. Petkov K., Krastev V., Marinova T. // Surf. Interface Anal. 1992. V. 18. P. 487. <https://doi.org/10.1002/sia.740180705>

## Features of the Phase Composition of Films Prepared by Simultaneous Electric Arc Sputtering of Graphite and Chromium from Two Evaporators

Z. M. Khamdokhov<sup>1, \*</sup>, Z. Kh. Kalazhokov<sup>2</sup>, A. V. Naumkin<sup>3</sup>, B. S. Karamurzov<sup>2</sup>, Kh. Kh. Kalazhokov<sup>2</sup>, V. A. Tarala<sup>4</sup>, S. O. Krandievsky<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Computer Science and Problems of Regional Management of KBSC of Russian Academy of Science, Nalchik, 360002 Russia

<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University, named after H.M. Berbekov, Nalchik, 360004 Russia

<sup>3</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

<sup>4</sup>North Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

\*e-mail: hamdohov@mail.ru

The phase composition of the film obtained by the method of simultaneous electric arc sputtering of graphite and chromium from two evaporators was studied by Raman and X-ray photoelectron spectroscopy. The analysis of the chemical state of atoms by X-ray photoelectron spectroscopy was performed before and after cleaning the surface of the film by bombardment with argon ions. The Raman spectroscopy revealed amorphous carbon and graphite nanoparticles in the film. Taking into account the dependence of the ratio of the intensities of *D* and *G* peaks in the spectrum on the size of crystallites, the linear size of carbon nanostructures was estimated to be ~6 nm. According to X-ray photoelectron spectroscopy, the formation of chromium carbide in the film with stoichiometry Cr<sub>6,8</sub>C<sub>3,2</sub>, which is close to the stoichiometry of heptachrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> tricarboxylic, as well as chromium oxides Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr–O–C and Cr(OH)<sub>3</sub>, was found.

**Keywords:** electric arc method, chromium, graphite, nanoparticles, carbide, oxycarbide, X-ray photoelectron spectroscopy, stoichiometry, film.

УДК 539.219.3;620.3

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ УГЛЕРОДА В НАНОЧАСТИЦУ КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. С. В. Булярский<sup>а, \*</sup>, Е. П. Кицюк<sup>б, \*\*</sup>, А. В. Лакалин<sup>а</sup>,  
А. А. Павлов<sup>а</sup>, Р. М. Рязанов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Научно-производственный комплекс “Технологический центр”, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: [bulyar2954@mail.ru](mailto:bulyar2954@mail.ru)

\*\*e-mail: [kitsyuk.e@gmail.com](mailto:kitsyuk.e@gmail.com)

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 25.06.2020 г.

Принята к публикации 30.06.2020 г.

В работе изучается синтез углеродных нанотрубок методом химического парофазного осаждения с использованием тонкопленочного катализатора на основе никеля. Проведено сопоставление распределений всех наночастиц катализатора по размерам с распределением частиц, из которых наблюдался рост углеродных нанотрубок. Установлено, что в данном режиме нанотрубки растут преимущественно из частиц размерами от 7 до 19 нм, из частиц других размеров нанотрубки практически не растут. Разработана термодинамическая модель растворимости углерода в наночастице никеля. Показано, что для каждого набора параметров процесса синтеза существует критический минимальный размер наночастицы катализатора, в которой углерод может раствориться.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, тонкопленочные катализаторы, энергия поверхности, растворимость углерода в наночастицах катализатора.

**DOI:** 10.31857/S1028096021020035

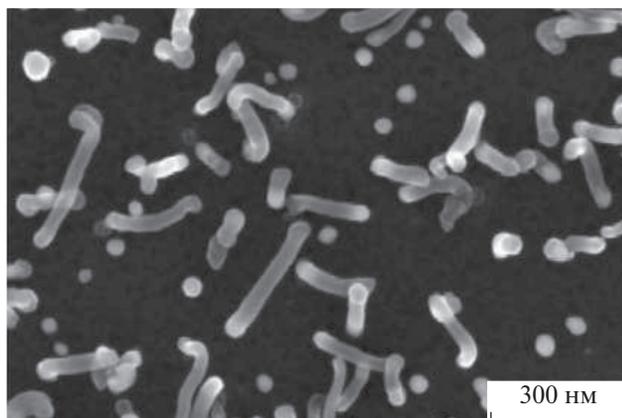
### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) занимают важное место в нанoeлектронике [1]. Они обладают многими уникальными свойствами, среди которых поглощение и испускание электромагнитного излучения. Это открывает перспективу создания приемно-передающих устройств на основе УНТ в широком диапазоне длин волн: от радиочастотного до оптического [2, 3]. Явление автоэлектронной эмиссии из УНТ [4] используется для создания холодных катодов, СВЧ-переключателей и катодов рентгеновских трубок. Для реализации указанных выше устройств необходимо выращивать вертикальные массивы углеродных нанотрубок длиной 1–4 мкм и диаметром не больше 30–40 нм. Причем, чем меньше диаметр нанотрубки, тем больше ее aspectное отношение и больше усиление электрического поля у конца нанотрубки, что ведет к увеличению плотности эмиссионных токов.

В настоящее время рост углеродных нанотрубок осуществляется методами химического парофазного осаждения (CVD) [1], в том числе в плазменном разряде (PECVD). В качестве катализатора для синтеза УНТ используют Fe, Co и Ni [5]. Механизмы роста достаточно хорошо изучены [6],

в том числе с применением статистических методов [7]. Размер частиц катализатора четко коррелирует с диаметром, а, следовательно, и числом стенок УНТ. Для синтеза нанотрубок малого диаметра на планарной подложке необходимо формирование массива наночастиц катализатора требуемой морфологии. На синтез УНТ оказывают влияние различные технологические факторы формирования катализатора [1, 5]: толщина пленок катализатора [8], температура формирования наночастиц катализатора [9]. Отжиг в окислительной и восстановительной атмосфере перед ростом углеродных нанотрубок также сказывается на процессе их синтеза [1, 5]. Многочисленные исследования позволили сформировать последовательность технологических операций при росте УНТ методами CVD на тонкопленочных катализаторах: нанесение на подложку тонких пленок буферного и каталитического слоя, окисление их в кислородной среде, восстановление в среде водорода и/или аммиака.

Важной задачей является снижение температуры выращивания УНТ с целью приближения условия роста УНТ к условиям протекания технологических процессов при планарной технологии. Снижения этой температуры можно доби-



**Рис. 1.** Рост нанотрубок из наночастиц никелевого катализатора различного диаметра.

ваться путем применения катализаторов, имеющих малое поверхностное натяжения, например, добавлением Ni [10], а также использованием биметаллических (Co–Fe) и триметаллических (Ni–Co–Fe) катализаторов, нанесенных на различные подложки. В качестве подложки используются оксиды, которые обладают низкой поверхностной энергией [10, 11]. Ведутся работы по нанесению монометаллических пленок катализаторов на SiO<sub>2</sub> [12], который также уменьшает поверхностную энергию [13].

Одним из направлений снижения температуры и улучшения условий роста является исследование влияния на поверхность катализатора окисляющей атмосферы [13]. Присутствие аммиака в составе газа носителя увеличивает размер частиц и ускоряет рост УНТ. Такое же влияние оказывает создание на поверхности медного катализатора (закуси меди) [14]. Имеется патент [15], в котором предлагается ускорять рост УНТ путем отжига образцов в кислородной среде в диапазоне температур от 200 до 400°C до проведения синтеза нанотрубок. Таким образом, подготовка поверхности катализатора перед ростом углеродных нанотрубок является важным технологическим этапом.

В то же время, растворимость углерода в наночастице катализатора исследована пока недостаточно. Оказывается, что нанотрубки растут не из каждой наночастицы катализатора. Чаще всего рост происходит из наночастиц среднего для данного распределения размера. При этом понятие “средний размер” зависит от условий формирования наночастиц катализатора, в том числе толщины слоя катализатора, который наносится на буферный слой, самого буферного слоя, температур отжига как в окислительной, так и восстановительной атмосферах. При толщине пленки катализатора порядка 2 нм и температуре восста-

новления 500°C, средний размер определяют наночастицы с диаметром 4–18 нм практически для любого времени отжига. При этом из частиц размером менее, чем 7 нм, нанотрубки не растут, а при диаметре большем, чем 20 нм, растут с много меньшей вероятностью.

Целью настоящей работы является разработка и проверка термодинамической модели растворимости углерода в наночастицах катализатора, которая бы учитывала влияние энергии поверхности частицы определенного размера и температуру синтеза углеродных нанотрубок на растворение атомов примеси.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез углеродных нанотрубок проводился на установке “Nanofab 800 Agile”, разработанной на основе серии “Plasma Lab System 100” фирмы “Oxford Instruments”. В качестве подложки использовался окисленный монокристаллический кремний. На эту подложку методом электронно-лучевого напыления были нанесены пленки титана и никеля толщиной 10 и 2 нм соответственно. Синтез углеродных нанотрубок проводился в три стадии: окисление при температуре 280°C в течение 10 мин, восстановление в потоке аммиака при температуре 500°C в течение 1 мин и рост при этой же температуре в потоке аргона, ацетилена и аммиака в течении 30 с. Результаты синтеза анализировались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Helios NanoLab 650i. Прибор способен получать изображения с разрешением не хуже 0.7 нм при ускоряющем напряжении не более 1 кВ. На рис. 1 показано РЭМ-изображение приповерхностной области образца после синтеза. Как следует из рис. 1, рост нанотрубок происходит преимущественно из наночастиц среднего размера среди данного распределения. Для того, чтобы убедиться в существовании этой закономерности, были построены диаграмма распределения наночастиц по размеру, а также диаграмма распределения растущих из них нанотрубок по диаметру, которые представлены на рис. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как будет показано ниже, учитывать поверхность кристаллов больших размеров нет необходимости, так как вклад поверхности в этом случае невелик. Однако поверхностные эффекты становятся заметными для наноразмерных кристаллов, в том числе для наночастиц катализаторов.

Для решения задачи воспользуемся методом минимизации свободной энергии Гиббса, разработанным в [16, 17]. Рассмотрим систему из наноразмерной частицы катализатора, находящегося в равновесии с углеродом, который высвободился

из углеводородов в результате каталитических процессов на поверхности катализатора. Объем системы ограничен объемом, в котором происходит выращивание углеродных нанотрубок. В такой системе нет обмена частиц с внешней средой, но есть обмен энергией, поэтому к ней можно применить метод поиска минимума свободной энергии.

Будем считать, что в первом приближении в этой системе есть только два сорта атомов (С и Ni), и рассчитаем растворимость углерода в катализаторе. При этом используются следующие обозначения:  $N^{Ni}$  – число мест, на которых могут размещаться атомы, из которых состоит наночастица катализатора,  $N_C^{Ni}$  – число атомов углерода, которые растворены в катализаторе,  $N_{Ni}^{Ni}$  – число атомов никеля в наночастице катализатора,  $N_{Ni}^g$ ,  $N_C^g$  – число атомов сорта Ni и С, которые находятся во внешней фазе.

Свободная энергия такой системы запишется в виде [1, 17]:

$$G = G^g(N_{Ni}^g, N_C^g) + g_C^{Ni} N_C^{Ni} + (g_{Ni}^{Ni} N_{Ni}^{Ni} - G^S(N_{Ni}^{Ni})) - kT \ln \frac{N^{Ni}!}{N_C^{Ni}! N_{Ni}^{Ni}!} \quad (1)$$

Здесь  $G^g(N_{Ni}^g, N_C^g)$  – свободная энергия внешней фазы,  $g_C^{Ni}$  – свободная энергия растворимости атомов углерода в наночастице катализатора,  $g_{Ni}^{Ni}$  – свободная энергия, выделяющаяся при переходе атомов Ni из внешней фазы в катализатор,  $G^S$  – свободная энергия поверхности катализатора, величина которой зависит от размеров наночастицы катализатора, а, следовательно, от  $N_{Ni}^{Ni}$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Последнее слагаемое в (1) является конфигурационной энтропией кристалла.

При минимизации свободной энергии необходимо учитывать законы сохранения (уравнения связи) для количества частиц никеля  $N_{Ni}$  и углерода  $N_C$ , а также общего числа атомов в наночастице катализатора  $N^{Ni}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_C &\equiv N_C - N_C^{Ni} - N_C^g = 0, \\ \varphi_{Ni} &\equiv N_{Ni} - N_{Ni}^{Ni} - N_{Ni}^g = 0, \\ \varphi^{Ni} &\equiv N^{Ni} - N_C^{Ni} - N_{Ni}^{Ni} = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Минимум свободной энергии (1) с дополнительными условиями (2) можно найти методом Лагранжа. Термодинамическое равновесие кристалла соответствует минимуму функционала:

$$\Psi = G + \lambda_C \varphi_C + \lambda_{Ni} \varphi_{Ni} + \lambda^{Ni} \varphi^{Ni}. \quad (3)$$

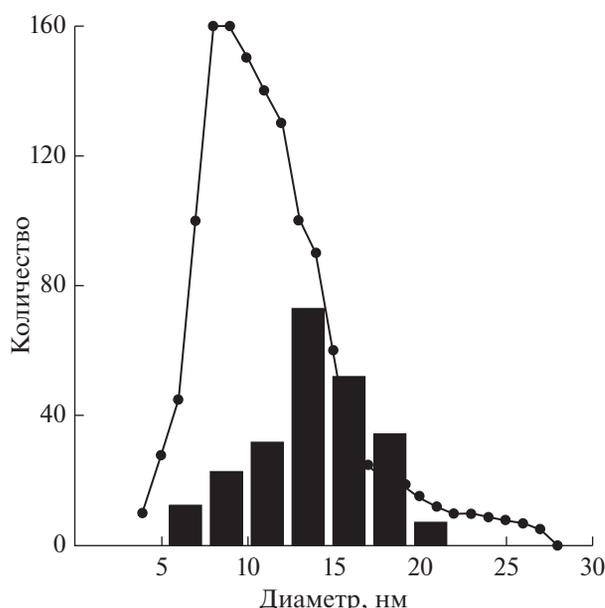


Рис. 2. Распределение наночастиц и УНТ по диаметрам. Точечный график – распределение размеров наночастиц никеля после окислительного ( $T = 280^\circ\text{C}$ , 10 мин) и восстановительного ( $T = 500^\circ\text{C}$ , 1 мин) отжига; гистограмма – распределение диаметров углеродных нанотрубок, которые выросли из данных наночастиц.

Здесь  $\lambda_C, \lambda_{Ni}, \lambda^{Ni}$  – неопределенные множители Лагранжа. Минимизация данного функционала позволяет получить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \mu_C - \lambda_C = 0, \\ \mu_{Ni} - \lambda_{Ni} = 0, \\ g_C^{Ni} + kT \ln N_C^{Ni} - \lambda_C - \lambda^{Ni} = 0, \\ g_{Ni}^{Ni} + kT \ln N_{Ni}^{Ni} - \lambda_{Ni} - \lambda^{Ni} - \frac{\partial G^S}{\partial N_B^B} = 0, \end{cases} \quad (4)$$

здесь использовано стандартное определение химического потенциала:

$$\mu_C = \frac{\partial G^g}{\partial N_C^g}, \quad \mu_{Ni} = \frac{\partial G^g}{\partial N_{Ni}^g}. \quad (5)$$

Решая систему уравнений (4) с учетом определений химических потенциалов (5), получаем растворимость углерода в наночастице никеля:

$$N_C^{Ni} = N_{Ni}^{Ni} \exp \left\{ - \frac{(g_C^{Ni} + \mu_{Ni} - \mu_C)}{kT} \right\} \times \exp \left\{ - \left( \frac{\partial G^S(N_{Ni}^{Ni})}{\partial N_{Ni}^{Ni}} \right) \frac{1}{kT} \right\}, \quad (6)$$

где  $g_C^{Ni} + \mu_{Ni} - \mu_C$  – изменение свободной энергии атома углерода при его растворении в наночасти-

це катализатора. Предэкспоненциальный член, умноженный на первую экспоненту, дает растворимость углерода в массивном кристалле никеля ( $N_{C0}^{Ni}$ ). Вторая экспонента формулы (6) учитывает влияние поверхностной энергии наночастицы. Можно записать:

$$N_C^{Ni} = N_{C0}^{Ni} \exp \left\{ - \left( \frac{\partial G^S(N_{Ni}^{Ni})}{\partial N_{Ni}^{Ni}} \right) \frac{1}{kT} \right\}. \quad (7)$$

Таким образом, на количество растворенного в наночастице никеля углерода оказывает влияние поверхностная энергия. Ниже будет показано, что это влияние тем сильнее, чем меньше размеры кристалла.

Поверхностную энергию сферического кристалла можно представить в виде:

$$G^S = N_{Ni}^S \Delta H_{Ni}^S, \quad (8)$$

где  $N_{Ni}^S$  – количество атомов никеля на поверхности наночастицы,  $\Delta H_{Ni}^S$  – изменение энергии атома никеля при его переходе на поверхность.

Из простых геометрических соображений, считая, что наночастица катализатора сферическая, можно получить следующее выражение:

$$S = 4\pi R^2 = a^2 (4\pi)^{1/3} (3N_{Ni}^{Ni})^{2/3}, \quad (9)$$

где  $S$  – площадь поверхности кристалла;  $a$  – среднее расстояние между атомами никеля в наночастице катализатора;  $R = a \left( \frac{3N_{Ni}^{Ni}}{4\pi} \right)^{1/3}$  – радиус наночастицы катализатора.

Используя формулы (8) и (9), получаем выражение для поверхностной энергии:

$$G^S = \sigma S = a^2 \sigma (3N_{Ni}^{Ni})^{2/3} (4\pi)^{1/3}, \quad (10)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения наночастицы катализатора.

Из (10) с учетом выражения для радиуса наночастицы, получаем:

$$\frac{\partial G^S}{\partial N_{Ni}^{Ni}} = \frac{2a^3 \sigma}{R}. \quad (11)$$

Тогда с учетом (11), выражение (7) для количества растворенных в наночастице катализатора атомов углерода принимает вид:

$$N_C^{Ni} = N_{C0}^{Ni} \exp \left\{ - \frac{2a^3 \sigma}{R} \frac{1}{kT} \right\}. \quad (12)$$

При увеличении радиуса кристалла  $R$  показатель степени экспоненты стремится к нулю, а растворимость углерода принимает равновесные значения для массивных кристаллов. Поэтому эффекты, связанные с поверхностью, исчезают.

Чем меньше радиус наночастицы катализатора, тем меньше атомов углерода в ней растворяется. Критический радиус наночастицы катализатора, при котором растворится один атом углерода, равен:

$$R_{\min} = \frac{2a^3 \sigma}{kT \ln(N_{C0}^{Ni})}. \quad (13)$$

Наночастицы катализатора меньшего размера в данных условиях растворить углерод не могут, поэтому из таких частиц нанотрубки не растут. Коэффициент поверхностного натяжения расплавленного никеля равен  $2.3 \times 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> при температуре 1450°C. При таком коэффициенте поверхностного натяжения радиус минимальной наночастицы составляет порядка 10 нм. При более низких температурах коэффициент поверхностного натяжения растет и критический радиус наночастицы еще больше. Как следует из литературных данных [1], рост более тонких трубок наблюдается при повышении температуры синтеза.

Однако поверхностное натяжение существенно меньше в оксидах. Поэтому на синтез нанотрубок может оказывать влияние наличие атомов кислорода на поверхности катализатора или использование буферного слоя на основе оксида. С другой стороны, если наночастица состоит только из оксида никеля NiO, то рост нанотрубок невозможен. Во-первых, температура плавления оксида никеля составляет 1955°C, поэтому его наночастица при температурах синтеза находится в твердом состоянии (без жидкого слоя на поверхности), а поверхностная энергия твердой фазы в несколько раз превышает поверхностную энергию расплава, поэтому углерод в малых наночастицах оксида не растворяется. Во-вторых, коэффициент диффузии углерода в твердом теле на несколько порядков меньше, чем в расплаве, что затрудняет поступление углерода к месту роста нанотрубки и замедляет ее рост. Таким образом, использование предваряющих синтез технологических приемов, а именно режимов окисления и восстановления катализатора, является важным этапом при синтезе нанотрубок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из полученных экспериментальных результатов, рост углеродных нанотрубок в выбранных условиях с большей вероятностью проходит из наночастиц катализатора среднего для данного распределения размера (7–19 нм). Мы считаем, что это связано с влиянием поверхностного натяжения на растворимость углерода в наночастице. При температуре 500°C приведенные выше размеры никелевых наночастиц являются оптимальными для роста углеродных нанотрубок, что доказывается совпадением распре-

ления размеров наночастиц с диаметром УНТ, синтезируемых на данном катализаторе.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проекты № 0004-2015-0001 и № 16.9007.2017/8.9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрелень, 2011. 432 с.
2. Rutherglen C., Burke P. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 11. P. 3296. <https://doi.org/10.1021/nl0714839>
3. Jensen K., Weldon J., Garcia H., Zettl A. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. № 11. P. 3508. <https://doi.org/10.1021/nl0721113>
4. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Y.V., Kosakovskaja Z.J. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 233. P. 63. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01418-U](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01418-U)
5. Булярский С.В., Басаев А.С. // *ЖЭТФ.* 2009. Т. 134. № 4. С. 788.
6. Krasnikov D.V., Kuznetsov V.L., Romanenko A.I., Shmakov A.N. // *Carbon.* 2018. V. 139. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.033>
7. Mengqi Fan, Su Wu, Chi Xu. // *Appl. Phys. A.* 2018. V. 124. P. 790. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1916-7>
8. Lee M.W., Haniff M.A., Sh.M., Teh A.Sh., Bien D.C.S., Chen S.K. // *J. Experimental Nanoscience.* 2015. V. 10. № 16. P. 1232. <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.994679>
9. Zhang K., Lin X., Xu W., Miao Y., Hu K., Zhang Y. // *Optoelectronics Letters.* 2011. V. 7. № 2. P. 85. <https://doi.org/10.1007/s11801-011-0169-x>
10. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Gu Z. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 822. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.015>
11. Lucia K.N., Norberto S.G., Antoninho V. et al. // *J. Mater Sci.* 2007. V. 42. P. 914. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0009-8>
12. Terrado E., Tacchini I., Benito A.M. // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 1989. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.045>
13. Булярский С.В. // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. С. 64.
14. Vanhaecke E., Huang F., Yu Y., Rønning M., Holmen A., Chen D. // *Top. Catal.* 2011. V. 54. P. 986. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9720-z>
15. Liu L., Fan S.-S. US Pat. 2004/0109815A1, 2004.
16. Bulyarskiy S.V., Oleynikov V.P. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V. 141. P. K7. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221410137>
17. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997. 352 с.

## The Effect of Surface Tension on the Carbon Diffusion into a Catalyst Nanoparticle

S. V. Bulyarskiy<sup>1, \*</sup>, E. P. Kitsyuk<sup>2, \*\*</sup>, A. V. Lakalin<sup>1</sup>, A. A. Pavlov<sup>1</sup>, R. M. Ryazanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup>*Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", Moscow, 124498 Russia*

\*e-mail: bulyar2954@mail.ru

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

The authors of the work study the synthesis of carbon nanotubes by CVD using a thin-film nickel-based catalyst. An analysis of the size distributions of catalyst nanoparticles was carried out and compared with the distribution of particles from which the growth of carbon nanotubes was observed. The experiment showed that carbon nanotubes grow mainly from particles with sizes from 7 to 19 nm, Nanotubes do not grow from particles of other sizes. A thermodynamic model of the solubility of carbon in a nickel nanoparticle has been developed. This theoretical model is based on minimizing the Gibbs free energy of a system of nanoparticles that appear after the catalyst film melts. A critical minimum size of a catalyst nanoparticle exists for each set of parameters of the synthesis process, such that, under these conditions, it is able to dissolve a carbon atom.

**Keywords:** carbon nanotubes, synthesis, carbon solubility in the catalyst, surface tension.

УДК 532.6:532.78:544.2/7:54-14/-16:548.3/5

## ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК *n*-КВАТЕРФЕНИЛА ИЗ КАПЕЛЬ РАСТВОРА НА ПОДЛОЖКАХ

© 2021 г. Г. А. Юрасик<sup>а, \*</sup>, А. А. Кулишов<sup>а</sup>, П. В. Лебедев-Степанов<sup>а</sup>,  
О. В. Борщев<sup>б</sup>, В. А. Постников<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119421 Россия

<sup>б</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, 117393 Россия

\*e-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 17.05.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

В условиях медленного изотермического испарения растворителя исследованы закономерности образования и роста кристаллических пленок *n*-кватерфенила из капли раствора на подложке. Исследования влияния температурного фактора показали, что наиболее крупные кристаллические пленки формируются при температуре около 45°C. Установлено, что применение высококипящего растворителя с высоким поверхностным натяжением (1,2,4-трихлорбензола) позволяет формировать монокристаллические пленки значительно большего масштаба, чем при использовании низкокипящего растворителя с более низким поверхностным натяжением (толуола). Методами висячей и сидячей капель исследованы и проанализированы поверхностные свойства растворов в сравнении с чистыми растворителями.

**Ключевые слова:** *n*-кватерфенил, рост 2*D*-кристаллов, растворы, органические полупроводниковые кристаллические пленки, метод сидячей капли, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания.

DOI: 10.31857/S1028096021020163

### ВВЕДЕНИЕ

Линейные сопряженные полупроводниковые олигомеры представляют большой интерес для органической электроники по причине способности к формированию крупных монокристаллических пластин или пленок в процессе роста из растворов [1–3]. Для развития планарных оптоэлектронных технологий тонкопленочные кристаллические структуры имеют большой потенциал, поскольку по электротранспортным характеристикам не существенно уступают объемным кристаллам [4]. Нанесение на подложку сверхтонких кристаллических пленок органических полупроводников толщиной в один или несколько монослоев можно осуществить с помощью техники Ленгмюр–Блоджетт. В сформированных таким образом кристаллических структурах удается комбинировать эффективный перенос зарядов и люминесценцию [5, 6]. При изготовлении оптоэлектронных устройств большой интерес представляют струйные технологии формирования тонкопленочных полупроводниковых покрытий на основе органических сопряженных олигомеров [7, 8]. Недавно было установлено, что

линейные сопряженные олигомеры при высыхании капель раствора на поверхности подложки (метод сидячей капли) способны кристаллизоваться на границе раздела фаз в виде обширных монокристаллических пленок толщиной от одного до нескольких монослоев [9–11]. Сформированные данным способом монокристаллические ультратонкие пленки характеризуются более высокой подвижностью электрических зарядов [10] в отличие от полидисперсных пленок, полученных с помощью техники Ленгмюр–Блоджетт [5]. Однако поверхностно-опосредованная 2*D*-кристаллизация сопряженных олигомеров на межфазных границах в целом еще явление малоизученное, поэтому недостатком данного подхода являются практически не контролируемое образование центров кристаллизации, слабоуправляемый процесс роста кристаллов в длину и по толщине и связанное с этим отсутствие четкой локализации осажденной кристаллической пленки в заданном месте на подложке. Известно, что нуклеация, приводящая к росту 2*D*-кристаллов, может происходить как на контактной линии капли с последующим формированием монокристалли-

ческой пленки на поверхности раздела раствор–воздух и дальнейшим ее осаждением на подложку при движении контактной линии в результате испарения растворителя (механизм, описанный в [10]), так и на поверхности подложка–раствор вдали от контактной линии [11]. Относительно влияния свойств среды и внешних условий на формирование крупных тонкопленочных кристаллов имеются следующие сведения. Высокие поверхностное натяжение раствора и вязкость способствуют образованию и росту на границе раздела фаз раствор–воздух кристаллических пленок, а при низких значениях данных величин в основном формируются мелкие объемные кристаллики [9, 10]. В работе [11] сообщается, что с ростом температуры увеличивается длина и уменьшается толщина тонкопленочных кристаллов. Однако систематические исследования влияния температурного фактора на особенности роста кристаллических пленок на основе сопряженных линейных олигомеров в литературе практически отсутствуют.

Данная работа посвящена исследованию роста монокристаллических пленок *n*-кватерфенила (4P) при медленном испарении сидячей капли раствора на стеклянной подложке в зависимости от температуры окружающей среды и типа растворителя. Исследования роста из растворов и кристаллической структуры объемных монокристаллических пленок и пластин 4P недавно были представлены в работе [3]. В настоящем исследовании *n*-кватерфенил выступает в качестве модельного объекта как линейный сопряженный олигомер со сравнительно низкой растворимостью в нормальных условиях (~0.2 г/л в толуоле при 20°C). В дальнейшем запланированы исследования производных 4P с различными концевыми заместителями, улучшающими растворимость и адсорбционную активность вблизи поверхностного слоя жидкой фазы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для ростовых исследований был использован *n*-кватерфенил, синтезированный по методике, описанной ранее в работе [3]. Растворы вещества в толуоле (ОСЧ) и 1,2,4-трихлорбензоле (ХЧ) с начальной концентрацией 0.18 г/л подготавливались в стеклянных флаконах объемом 10 мл с помощью ультразвуковой ванны Сапфир-2.8 ТГЦ (Россия) при 50°C до полного исчезновения осадка. После охлаждения до комнатной температуры растворы фильтровались с помощью одноразовых нейлоновых фильтров с диаметром пор 0.16 мкм. По одной капле отфильтрованного раствора 4P объемом 15 мкл наносили на предварительно очищенные изопропанолом (ЧДА) предметные стекла (“Стеклоприбор”, Россия) и высушивали под колпаком в термостатируемых

условиях при температурах 25, 35, 45, 55 и 70°C. Для каждого температурного эксперимента было подготовлено по 3 образца подложек с каплями растворов толуола и 1,2,4-трихлорбензола (ЗХБ).

Анализ осушенной поверхности подложек был проведен с использованием люминесцентного микроскопа Olympus IX81 (Япония). С помощью программного пакета Fiji на микроизображениях производилась оценка средней площади пяти наиболее крупных монокристаллических областей. Морфологию поверхности и толщину кристаллических пленок *n*-кватерфенила исследовали с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS3100 и атомно-силовых микроскопов (АСМ) NTEGRA и Solver BIO (NT-MDT, Россия).

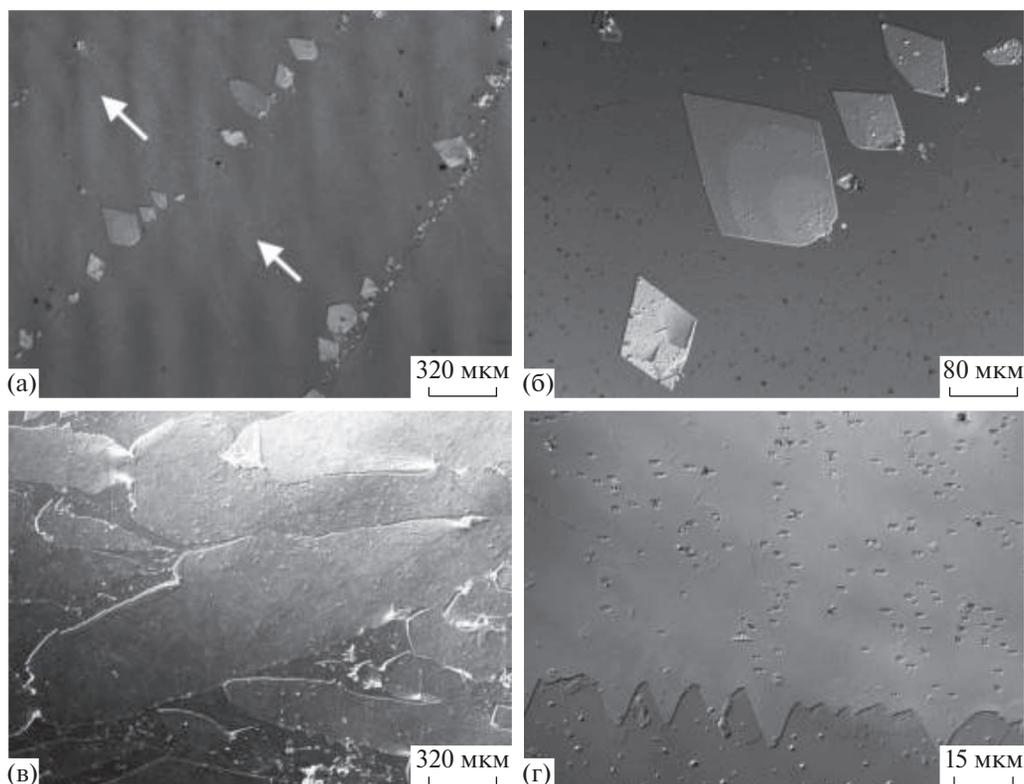
Исследования поверхностного натяжения чистых растворителей и растворов, а также краевого угла смачивания капель поверхности стеклянных подложек проводили по методам висячей и сидячей капли на оптическом приборе OCA 15EC (Data Physics Instruments, Германия) при 20°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Рост кристаллических пленок*

В предварительных исследованиях установлено, что при высыхании на стеклянных подложках капель раствора 4P в толуоле при комнатной температуре наблюдается формирование осажденных кристаллических структур типа “кофейных колец” (coffe-ring stains), соответствующих контуру скачкообразно сжимающейся капли [12–14]. При этом кольцевая структура по периметру капли формируется при закреплении (пиннинге) контактной линии на подложке и практически не формируется при ее перемещении. В качестве примера на рис. 1а представлено конфокальное микроизображение участка осушенной поверхности подложки с двумя кольцевыми структурами (стрелками указано направление движения капли), сформированными из мелкодисперсного кристаллического осадка и кристаллических пленок длиной в несколько сот микрон и толщиной 30–50 нм (рис. 1б). В редких случаях наблюдалось образование крупных монокристаллических пленок длиной до 3 мм (рис. 1в), которые из-за чрезвычайно низкой толщины хорошо различимы только в отраженных лучах в условиях глубокого фазового контраста при использовании DIC-призмы Номарского. В структуре таких пленок характерно наличие пустых ячеек размером в несколько мкм (рис. 1г).

Морфология и толщина тонких кристаллических пленок *n*-кватерфенила, представленных на рис. 1в, 1г, была исследована методом атомно-силовой микроскопии. На рис. 2 представлены АСМ-топограммы участка пленки со скоплением

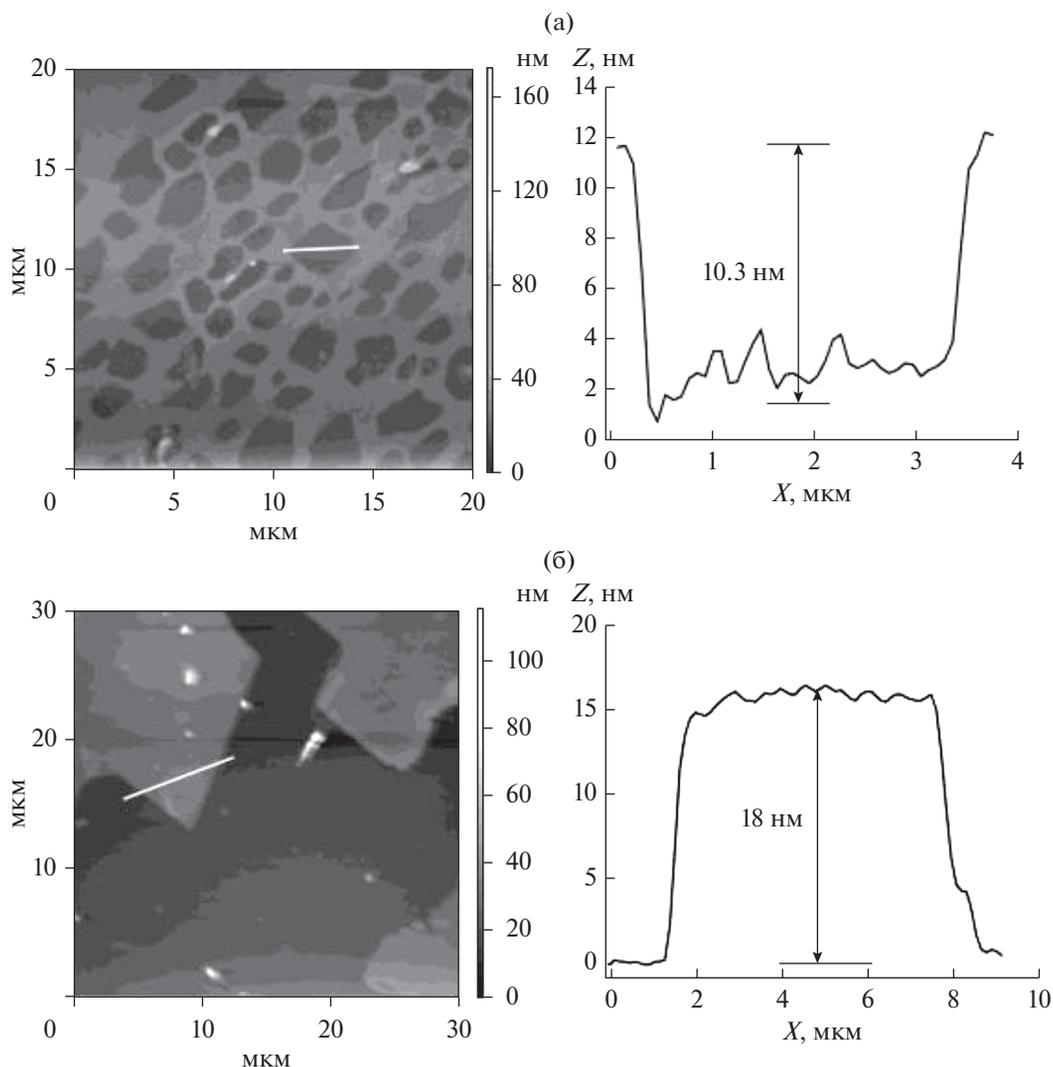


**Рис. 1.** Конфокальные микроизображения кристаллических пленок *n*-кватерфенила на стеклянных подложках: а – кристаллические пленки, сгруппированные в виде кольцевых структур; б – увеличенное изображение кристаллических пленок на рис. 1а; в – крупные кристаллические пленки; г – увеличенное изображение края пленки на рис. 1в.

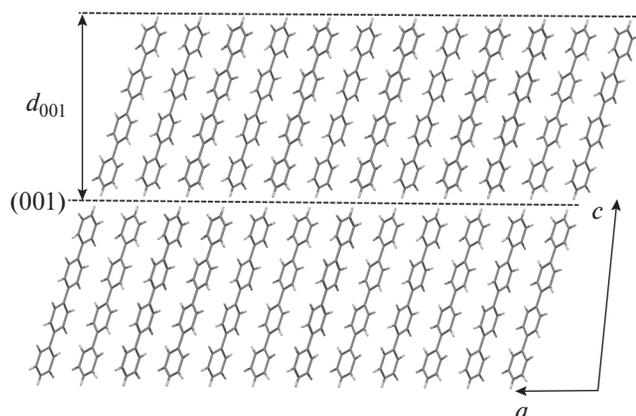
полых ячеек (темные пятна). Как видно из приведенного справа на данном рисунке профиля поперечного сечения выделенной на АСМ-топограмме ячейки, толщина пленки составляет около 10 нм. На рис. 2б приведена АСМ-топограмма краевого участка кристаллической пленки на границе с подложкой толщиной 18 нм (судя по представленному справа профилю сечения вдоль выделенного на изображении отрезка). Согласно структурным сведениям [3], кристаллические пленки 4Р ориентированы относительно плоскости (001). В качестве примера на рис. 3 представлена проекция модели кристаллической структуры *n*-кватерфенила с фрагментами двух монослоев. Толщина мономолекулярного слоя  $d_{001} \approx 1.8$  нм. Таким образом, рассматриваемые на рис. 2а, 2б кристаллические пленки имеют толщину около 5 и 10 монослоев соответственно.

Для определения условий, способствующих формированию крупных монокристаллических пленок 4Р при высыхании капли раствора на подложке, проведены систематические ростовые исследования при различных температурах отжига образцов. Используемый наряду с толуолом 1,2,4-трихлорбензол является более высококипящим растворителем и имеет более высокое поверхностное натяжение (табл. 1). Полученные ре-

зультаты по росту кристаллов из капель раствора толуола выявили значительное влияние температурного фактора на характер их осаждения и средние размеры. В качестве примера на рис. 4 представлена серия люминесцентных микроизображений поверхности стеклянных подложек после высыхания капель раствора толуола при различных температурах. Как видно из рисунка, при температуре 25°C (рис. 4а) по всей площади пятна капли выпадает обильный мелкокристаллический осадок, формирующий слабовыраженные кольцевые структуры по границам капли в периоды стояния (пиннинга) ее контактной линии. В условиях температур 35°C (рис. 4б) и 45°C (рис. 4в) средний размер кристаллов заметно увеличивается, а округлая форма пятна капли становится более четко выраженной. В данном случае по характеру морфологии можно выделить две категории кристаллических пленок: 1 – сосредоточенные на внешнем контуре пятна более толстые (до 2 мкм в толщину) с четкой боковой огранкой (рис. 4д); 2 – расположенные во внутренней области пятна капли более тонкие (до 100 нм) с округленной формой, вытянутые в направлении движения контактной линии капли (рис. 4е). Для второй категории пленок характерно наличие дендритных ответвлений (рис. 4е).



**Рис. 2.** Атомно-силовые топограммы участков поверхности кристаллических пленок *p*-кватерфенила и соответствующие им профили сечения (справа) вдоль выделенных на изображениях отрезков: а – участок пленки со скоплением пустых ячеек, б – граница пленки и подложки.



**Рис. 3.** Проекция кристаллической структуры *p*-кватерфенила.

На рис. 5а представлена АСМ-топограмма краевого участка кристалла второй категории (выделенная белым квадратом на рис. 5е область). Как видно из приведенного на рис. 5б внизу профиля поперечного сечения, толщина пленки составляет около 19 нм (10–11 монослоев). Из рис. 5а видно, что на подложке рядом с кристаллом второй категории также присутствует сеть нитевидных кристаллов, толщина которых – на уровне 1–2 монослоев (верхний профиль сечения на рис. 5б, соответствующий отрезку 1 на рис. 5а).

При температуре 55°C формирование кристаллов в основном происходит на периферии пятна капли, во внутренней области концентрация кристаллического осадка незначительна, в результате чего на подложке наблюдается практически сплошная и узкая кольцевая структура

**Таблица 1.** Поверхностные свойства чистых растворителей и растворов *n*-кватерфенила (0.16 г/л) при 20°C:  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение жидкой фазы,  $\theta_S$  – краевой угол смачивания капель подложки,  $\sigma_{LS}$  – межфазное поверхностное натяжение на границе жидкой фазы и подложки

Среда	$\sigma_L$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta_S$ , град	$\sigma_{LS}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$T_{\text{кип}}$ , °C
Толуол	27.4 ± 0.2 (28.5 [15])	13 ± 1	138.3	110.6 [15]
Толуол + 55 млн <sup>-1</sup> 4Р	25.6 ± 0.3	5 ± 1	139.5	–
3ХБ	39.4 ± 0.3 (41.2 [15])	27 ± 1	129.9	213 [15]
3ХБ + 65 млн <sup>-1</sup> 4Р	39.7 ± 0.7	26 ± 1	129.3	–

Примечание:  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения.

(рис. 4г). В данном случае средние размеры кристаллических пленок значительно ниже, чем для температур 35 и 45°C. При 70°C за счет быстрого испарения толуола выпадение кристаллического осадка происходило еще до того, как капля принимала равновесную форму после нанесения, из-за чего результаты оказались плохо воспроизводимыми.

Иная картина наблюдается при росте кристаллов 4Р из капель раствора 3ХБ. В качестве примера на рис. 6а–6д приведены люминесцентные микроизображения кристаллических пленок, сформированных на месте высыхания капель раствора при различных температурах. В данном случае не наблюдается формирования кольцевых структур из осажденных кристаллов по периметру капли. Как видно, монокристаллические пленки в целом более крупные, а их количество существенно меньше, чем при кристаллизации из капель раствора толуола. Пленки имеют четкую внешнюю огранку (рис. 6е) и морфологически подобны крупным кристаллам 4Р первой категории, формирующимся из раствора толуола на периферии капли (рис. 4д). Толщина пленок достигает 1 мкм.

Чтобы произвести оценку влияния температуры на размеры монокристаллических пленок, на каждом из образцов подложек было выделено по 5 наиболее крупных монокристаллов и определено среднее значение их площади. Графики зависимости средней площади  $S$  наиболее крупных монокристаллических пленок от температуры, сформированных из растворов толуола и 3ХБ, приведены на рис. 7а и 7б соответственно. Как видно из рис. 7, на зависимости  $S = f(T)$  наблюдается максимум в районе 45°C. Для данной температуры средняя площадь наиболее крупных монокристаллов, выросших из раствора 3ХБ, почти в 3 раза выше, чем для раствора толуола.

#### Исследование поверхностных свойств

Измеренные значения поверхностного натяжения  $\sigma_L$  и краевого угла смачивания  $\theta_S$  капель растворителей и исследуемых растворов с одина-

ковой концентрацией 0.16 г/л приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, наличие *n*-кватерфенила в растворе практически не влияет на поверхностное натяжение капель 3ХБ, но для капель толуола величина  $\sigma_L$  заметно снижается (приблизительно на 6.5%) в сравнении с чистым растворителем. Смачивание толуолом поверхности стеклянной подложки заметно лучше, чем для 3ХБ, что выражается в более низком значении контактного угла  $\theta_S$ . Для раствора 3ХБ наблюдается незначительное (в пределах погрешности) уменьшение контактного угла, а для раствора толуола величина  $\theta_S$  снижается более чем в два раза.

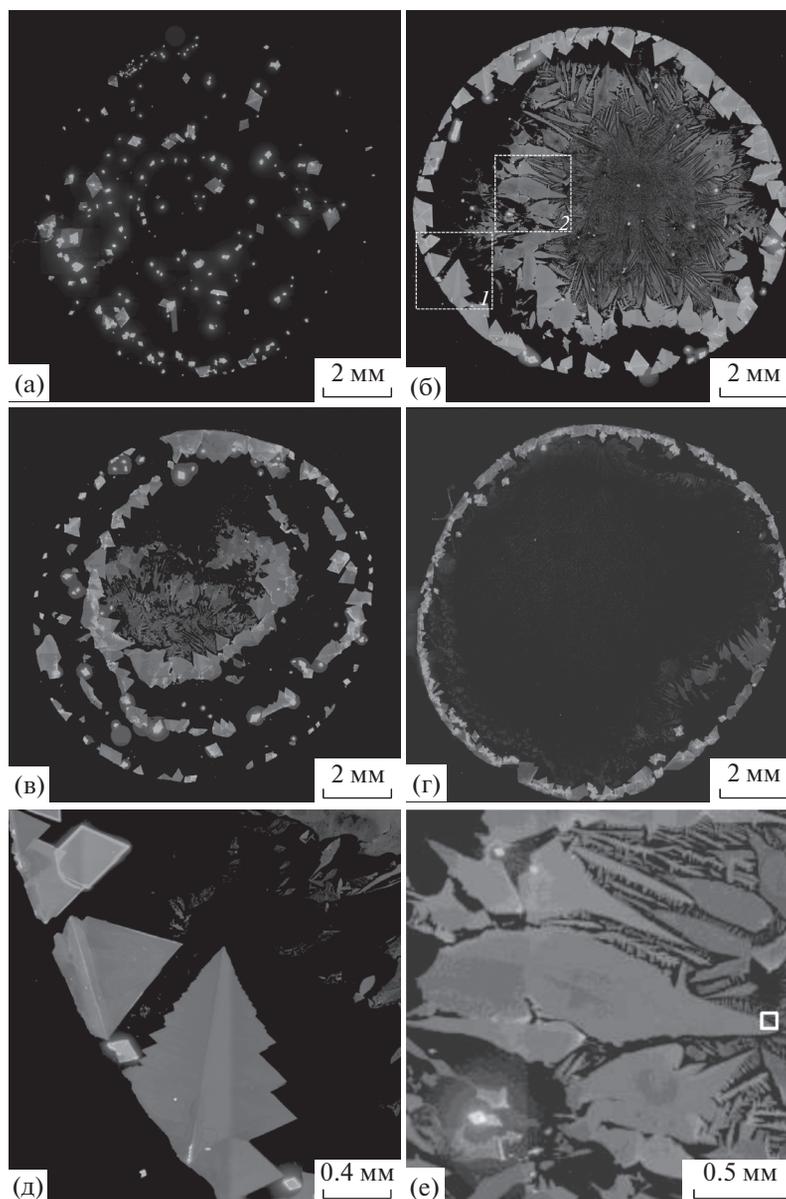
Для определения межфазного поверхностного натяжения  $\sigma_{LS}$  на границе жидкой фазы и подложки было использовано уравнение Юнга [16]:

$$\sigma_{LS} = \sigma_S - \sigma_L \cos \theta_S, \quad (1)$$

где  $\sigma_S$  – поверхностная энергия подложки на границе с воздухом. Величина  $\sigma$  определена из модифицированного уравнения Юнга с использованием экспериментально измеренных значений краевого угла смачивания дистиллированной водой:

$$\cos \theta_S = -1 + 2(\sigma_S \sigma_L^d)^{1/2} / \sigma_L, \quad (2)$$

где  $\sigma_L = 72.8$  мДж/м<sup>2</sup> и  $\sigma_L^d = 21.8$  мДж/м<sup>2</sup> – поверхностное натяжение воды и вклад дисперсионных сил в данную величину соответственно [17]. Значения краевого угла смачивания стеклянных подложек дистиллированной водой  $\theta_S = 49.6^\circ \pm 0.6^\circ$  и соответственно  $\sigma_S = 164.5$  мДж/м<sup>2</sup>. Рассчитанные значения  $\sigma_{LS}$  для чистых растворителей и их растворов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, для 3ХБ поверхностное межфазное натяжение заметно ниже и почти не изменяется в растворе. А для раствора толуола величина  $\sigma_{LS}$  несколько увеличивается (в сравнении с чистым растворителем), что указывает на адгезионное взаимодействие между подложкой и растворенным *n*-кватерфенилом.

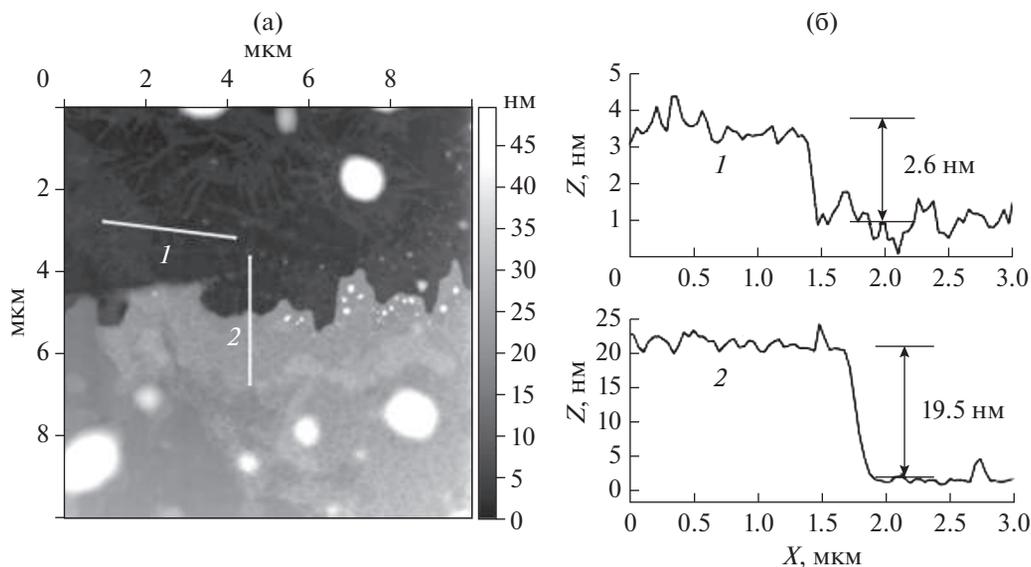


**Рис. 4.** Люминесцентные микроизображения кристаллических пленок, сформированных в результате высыхания капель растворов 4Р в толуоле при различных температурах: 25°C (а), 35°C (б), 45°C (в) и 55°C (г). Увеличенные люминесцентные микроизображения кристаллических пленок 4Р на периферии (д) и внутри (е) пятна осушенной капли (35°C).

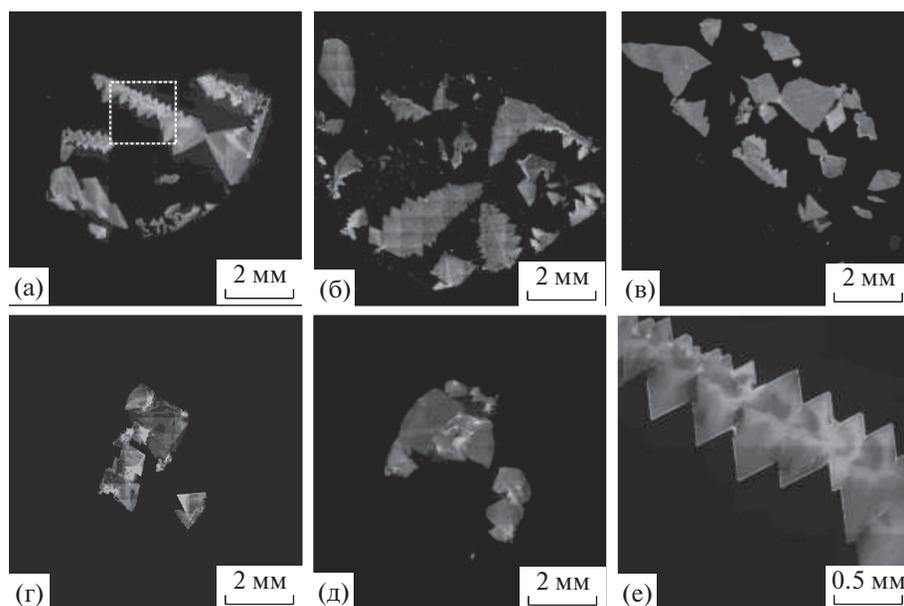
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа люминесцентных оптических микроизображений на рис. 4 и рис. 6 можно заключить, что при использовании раствора 3ХБ в процессе высыхания капли на подложке формируется значительно меньшее количество центров роста кристаллов 4Р, и их размеры намного больше, чем при кристаллизации из капель раствора толуола. Число центров роста  $N$  характеризуется величиной скорости зародышеобразования  $I$ , которая является экспоненциальной функцией пересыщения раствора. Как более низкокипящий

растворитель (в соответствующих условиях), толуол испаряется более интенсивно, чем 3ХБ, а значит, капли раствора толуола будут пересыщаться быстрее, чем капли раствора 3ХБ. Известно, что испарение капли в области контактной линии происходит более интенсивно, чем в ее центре, при условии, что краевой угол капли меньше, чем  $90^\circ$  [18, 19], при этом, чем меньше величина краевого угла, тем сильнее данный эффект [19]. Из-за более высокой скорости испарения на краю капли, а также из-за вызванного испарением охлаждения раствора зародышеобразо-



**Рис. 5.** Атомно-силовая топограмма выделенного на рис. 4е участка (белый квадрат) (а). Профили сечений вдоль выделенных на изображении (а) соответствующих отрезков 1 и 2.



**Рис. 6.** Люминесцентные микроизображения кристаллических пленок, сформированных в результате высыхания капель растворов 4Р в ЗХБ при 25°C (а), 35°C (б), 45°C (в), 55°C (г) и 70°C (д). Увеличенное люминесцентное микроизображение краевого участка кристаллической пленки, выделенного на рис. 6а (25°C), (е).

вание кристаллов в пограничной зоне раствор толуола—подложка—воздух будет происходить более интенсивно, чем в центральной области капли (краевой угол 13°, табл. 1), что и приводит к формированию из осажденных кристаллов по периметру капли кольцевой структуры, на которой происходит пиннинг контактной линии. Дополнительным фактором, способствующим росту кольцевой структуры в случае растворов толуола,

является дрейф образующихся в объеме капли кристаллических зародышей к ее краю в результате воздействия на них радиальных компенсационных потоков жидкости, возникающих при пиннинге контактной линии [12, 13]. В свою очередь, при увеличении объема выпадающего кристаллического осадка в области кольцевой структуры увеличивается время пиннинга контактной линии капли [20].

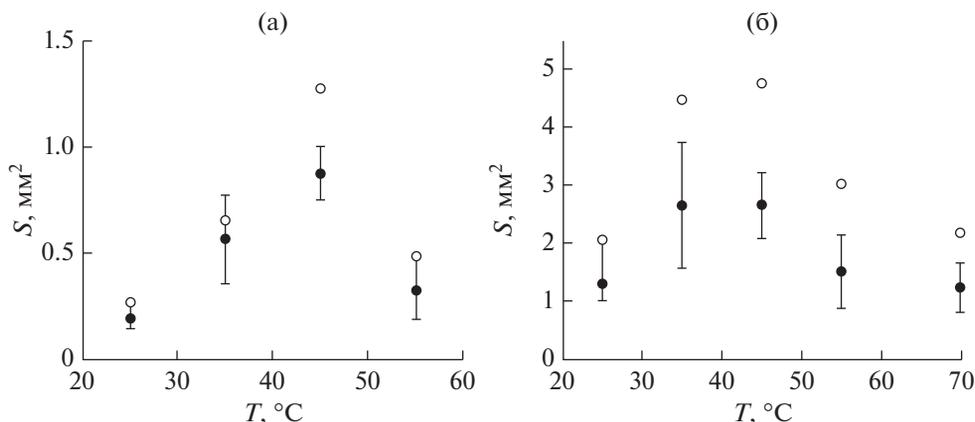


Рис. 7. Температурная зависимость средней (черные точки) и максимальной (полые точки) площади  $S$  наиболее крупных монокристаллических пленок 4P, выращенных на стеклянных подложках из капель растворов толуола (а) и 3ХБ (б).

Как показали исследования, из капель раствора толуола формируются две основные категории кристаллов: более толстые с четкой внешней огранкой по внешнему контуру пятна капли и тонкие, вытянутые в направлении отхода жидкости пленки без четкой боковой огранки с предельно низкой толщиной (несколько монослоев), локализующиеся внутри области пятна капли (рис. 4е). Пленки второй категории, судя по всему, формируются на межфазной границе жидкость–воздух на этапе, когда значительная часть растворителя уже испарилась, капля по высоте значительно просела, и контактная линия начала перемещаться от начального положения к центру капли. На данном этапе в условиях быстрого пересыщения раствора за счет стремительного уменьшения объема капли кристаллические пленки преимущественно разрастаются на поверхности жидкой фазы вдоль плоскости 001 (2D-кристаллизация), а их толщина лимитируется относительно низкой скоростью послойного роста и ограниченным количеством вещества.

Процессы формирования кристаллических пленок и осаждения кристаллического осадка на межфазных границах тесно связаны с поверхностными свойствами ростовой среды. Адсорбция или самопроизвольное концентрирование растворенного вещества в поверхностном слое жидкой фазы на границе с воздухом происходит в результате стремления свободной энергии системы к минимуму. Согласно определению Гиббса, величина адсорбции растворенного компонента  $\Gamma$  (удельная адсорбция) определяется как избыток рассматриваемого компонента, приходящийся на единицу площади поверхности раздела фаз [16]. Для идеального раствора двухкомпонентной системы адсорбционное уравнение Гиббса записывается в виде:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma_L}{dc}, \quad (3)$$

где  $c$  – концентрация растворенного компонента [16]. Применительно к полученным результатам по поверхностным свойствам растворов толуола и 3ХБ с помощью уравнения (3) можно сделать следующий вывод. Исходя из того, что в растворе 3ХБ изменение поверхностного натяжения капли в сравнении с чистым растворителем в пределах погрешности практически не наблюдается, а для раствора толуола с аналогичной объемной долей  $n$ -кватерфенила величина  $\sigma_L$  снижается почти на 6.5% (табл. 1), то в последнем случае адсорбция 4P в приповерхностном слое жидкой фазы наиболее интенсивна. По этой причине пересыщение в приповерхностном слое будет происходить быстрее, а процессы образования и роста кристаллов тем самым интенсивнее для раствора толуола, чем для 3ХБ при равной объемной концентрации растворенного  $n$ -кватерфенила.

Для капли раствора 4P в 3ХБ из-за более высоких значений поверхностного натяжения и краевого угла ( $26^\circ$ ) разница в интенсивности испарения растворителя в центре и в области контактной линии меньше, чем для капли раствора толуола, соответственно процесс зародышеобразования кристаллов вблизи границы раздела фаз имеет более высокий потенциальный барьер. Более низкая скорость испарения 3ХБ соответственно обуславливает более медленную кинетику роста образованных кристаллов, тем самым положительно влияя на их морфологическое качество. Сравнительно более слабое адгезионное взаимодействие между подложкой и 4P в 3ХБ препятствует адсорбции кристаллического осадка на ее поверхности, что затрудняет пиннинг контактной линии в процессе испарения капли, в результате чего образования кольцевых структур не наблюдается. Указанные выше факторы, по всей видимости, являются причиной формирования из капли раствора 3ХБ относительно небольшого количества более крупных кристаллических пленок в сравнении с раствором толуола.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере растворов толуола и 1,2,4-трихлорбензола показано, что на процессы образования и роста кристаллических пленок *n*-кватерфенила значительное влияние оказывают поверхностные свойства жидкой фазы и температура кипения растворителя. Высокая температура кипения, большое значение поверхностного натяжения ЗХБ и низкая адсорбционная активность молекул 4Р в приповерхностном слое жидкости дает существенно более низкую скорость образования зародышей кристаллов и более устойчивый их дальнейший рост при медленном высыхании капли (в сравнении с раствором толуола). Напротив, низкое значение поверхностного натяжения жидкой фазы, более высокая адсорбционная активность молекул растворенного вещества в приповерхностном слое в совокупности с низкой температурой кипения растворителя обеспечивают высокую скорость образования центров кристаллизации по периферии высыхающей капли раствора 4Р в толуоле, что обуславливает формирование из осажденного вещества структур типа “кофейных колец”. Наличие максимума на зависимости площади наиболее крупных кристаллических пленок от температуры (рис. 7) при  $T \approx 45^\circ\text{C}$  указывает на оптимальное в данных условиях соотношение ряда физико-химических параметров (растворимость, поверхностное натяжение, скорость испарения и др.) для формирования наиболее крупных монокристаллических образцов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Inada Y., Yamao T., Inada M., Itami T., Hotta S. // *Synthetic Metals*. 2011. V. 161. P. 1869. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.06.026>
- Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V., Bruevich V.V., Pereverzev A.Y., Kudryashova L.G., Sobornov V.V., Vidal L., Chernyshov D., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Surin N.M., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A., Paraschuk D.Y. // *Cryst. Growth Design*. 2014. V. 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1021/cg401876a>
- Postnikov V.A., Сорокина Н.И., Алексеева О.А., Гребенев В.В., Лясникова М.С., Борщев О.В., Сурин Н.М., Свидченко Е.А., Пономаренко С.А., Волошин А.Э. // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 152. <https://doi.org/10.7868/S0023476118010150>
- Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., Leeuw D.M. // *Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 116802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.116802>
- Sizov A.S., Anisimov D.S., Agina E.V., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Grigorian S., Bruevich V.V., Chvalun S.N., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 15327. <https://doi.org/10.1021/la504037b>
- Agina E.V., Mannanov A.A., Sizov A.S., Vechter O., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Konstantinov V.G., Bruevich V.V., Kozlov O.V., Pshenichnikov M.S., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A. // *Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 18078. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01919>
- Li Y., Ji D., Liu J., Yao Y., Fu X., Zhu W., Xu C., Dong H., Li J., Hu W. // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. 13195. <https://doi.org/10.1038/srep13195>
- Kumagai S., Yamamura A., Makita T., Tsurumi J., Lim Y.Y., Wakimoto T., Isahaya N., Nozawa H., Sato K., Mitani M., Okamoto T., Watanabe S., Takeya J. // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. 15897. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50294-x>
- Vladimirov I., Kellermeier M., Gebner T., Molla Z., Grigorian S., Pietsch U., Schaffroth L.S., Kuhn M., May F., Weitz R.T. // *Nano Lett.* 2018. V. 18. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03789>
- Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O.Y., Fedorenko R.S., Luponosov Y.N., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Sosorev A.Y., Grodd L., Grigorian S., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y. // *Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 6315. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20700>
- Cao M., Zhang C., Cai Z., Xiao C., Chen X., Yi K., Yang Y., Lu Y., Wei D. // *Nature Comm.* 2019. 10. 756. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08573-8>
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // *Nature*. 1997. V. 389. P. 827. <https://doi.org/10.1038/39827>
- Lebedev-Stepanov P.V., Vlasov K.O. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2013. V. 432. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.012>
- Лебедев-Степанов П.В. Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУМИФИ, 2015. 304 с.
- Yaws C.L. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. William Andrew Inc.: Beaumont. TX, 2008.
- Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия*. М: Высшая школа, 2004. 445 с.
- Джейкок М., Парфит Д. *Химия поверхностей раздела фаз*. М.: Мир, 1984. 269 с.
- Popov Y.O. // *Phys. Rev. E*. 2005. V. 71. № 3. P. 36313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.036313>
- Hu H., Larson R.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. № 6. P. 1334. <https://doi.org/10.1021/jp0118322>
- Молчанов С.П., Ролдугин В.И., Чернова-Хараева И.А., Юрасик Г.А. // *Коллоидный журн.* 2017. Т. 79. № 2. С. 182. <https://doi.org/10.7868/S0023291217020082>

## Features of *p*-Quaterphenyl Crystal Films Growth from Solution Drops on Substrates

G. A. Yurasik<sup>1, \*</sup>, A. A. Kulishov<sup>1</sup>, P. V. Lebedev-Stepanov<sup>1</sup>, O. V. Borshchev<sup>2</sup>, V. A. Postnikov<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

<sup>2</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia

\*e-mail: yurasik.georgy@yandex.ru

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

The features of formation and growth of *p*-quaterphenyl crystal films from solution drop on substrate were investigated under conditions of slow isothermal solvent evaporation. Studies the temperature factor influence on the growth have shown that the largest crystalline films are formed at a temperature of about 45°C. It was found that the use of a high-boiling solvent with a high surface tension (1,2,4-trichlorobenzene) makes it possible to form single crystalline films of a much larger scale than when using a low-boiling solvent with a lower surface tension (toluene). The surface properties of solutions in comparison with pure solvents were studied and analyzed using the hanging-drop and sessile drop methods.

**Keywords:** *p*-quaterphenyl, 2D crystal growth, solutions, organic semiconductor crystal films, sessile drop method, surface tension, wetting angle.

УДК 541.183:621.315.592.4

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЕНТОВ СИСТЕМ $\text{InP}-\text{CdV}^{\text{VI}}$

© 2021 г. И. А. Кировская<sup>а</sup>, \*, А. О. Эккерт<sup>а</sup>, Е. В. Миронова<sup>а</sup>, Р. В. Эккерт<sup>а</sup>, И. Ю. Уманский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Омский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

\*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 23.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Представлены сравнительные результаты синтеза, рентгенографических, КР-спектроскопических, электронно-микроскопических исследований, определения кислотности поверхностей ( $\text{pH}_{\text{изо}}$ ) твердых растворов систем  $\text{InP}-\text{CdS}$ ,  $\text{InP}-\text{CdTe}$ , отличающихся вторыми бинарными компонентами ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ) и при этом включающими общий элемент ( $\text{Cd}$ ). Показано образование в обеих системах твердых растворов замещения с кубической структурой сфалерита. Их Поверхности имеют слабобазисный характер при большей степени кислотности поверхностей твердых растворов системы  $\text{InP}-\text{CdTe}$ . С изменением составов систем изученные свойства изменяются как плавно (параметры решеток, межплоскостные расстояния) так и экстремально (рентгеновская плотность, среднее число частиц,  $\text{pH}_{\text{изо}}$ ). Обнаружена общность систем в корреляциях между зависимостями  $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdS}})$ ,  $\rho_r = f(x_{\text{CdS}})$  и  $\text{pH}_{\text{изо}} = f(x_{\text{CdTe}})$ ,  $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$ . Отмеченная общность и различие систем объяснены преимущественным, но неодинаковым влиянием на свойства твердых растворов вторых бинарных компонентов ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ) и “поведением” общего элемента ( $\text{Cd}$ ). На основе корреляций между построенными диаграммами свойство–состав предложен способ ориентировочного, более облегченного поиска новых материалов для изготовления сенсоров.

**Ключевые слова:** адсорбенты-твердые растворы, физико-химические свойства, закономерности, корреляции, новые материалы для сенсоров.

**DOI:** 10.31857/S1028096021020072

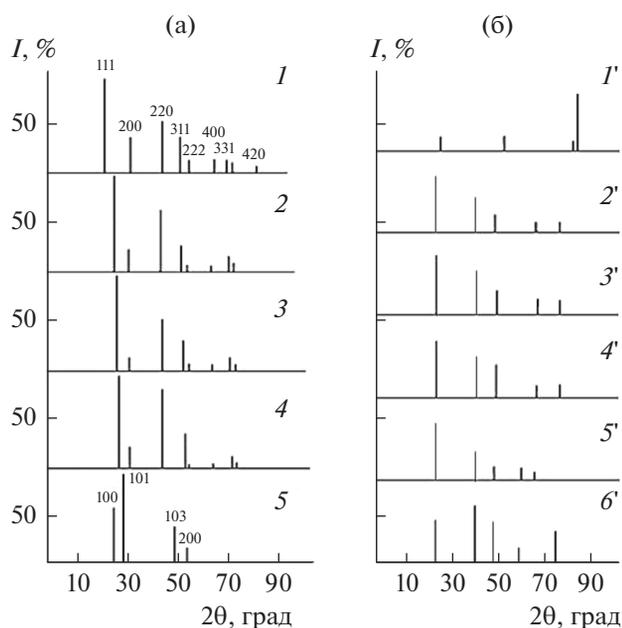
### ВВЕДЕНИЕ

Объекты исследований в данной работе представляли собой многокомпонентные алмазоподобные полупроводники – твердые растворы систем  $\text{InP}-\text{CdS}$ ,  $\text{InP}-\text{CdTe}$ . В таких системах, как относящихся к новому типу гетеровалентного замещения, и катионо-, и анионообразователи, обладающие неодинаковой валентностью, находятся в разных группах периодической системы. Соответственно, В отличие от изовалентных твердых растворов, в них атомы – заместители в решетке основного вещества ведут себя как электрически активные примеси, что приводит к легированию основного вещества, возможному изменению кристаллической решетки и в результате – к изменению физических и физико-химических свойств твердых растворов. Поэтому с изменением их состава логично ожидать проявления в изменениях свойств как статистического, так и экстремального фактора. Последний особо интересен с точки зрения поиска новых перспективных материалов для современной техники, включая нано-, сенсорную технику, гетерогенный катализ.

Для прогнозируемого выбора такого рода систем полезно их сравнительное рассмотрение, что было предусмотрено в данной работе. При предварительном, внешнем рассмотрении Выбранные системы отличаются вторыми бинарными компонентами ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ) и при этом включают общий элемент ( $\text{Cd}$ ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения твердых растворов  $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$  ( $x = 0.93, 0.95, 0.97$ ),  $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$  ( $x = 0.09, 0.12, 0.16, 0.18$ ) использовали метод изотермической диффузии исходных бинарных соединений ( $\text{InP}$  и  $\text{CdS}$ ,  $\text{InP}$  и  $\text{CdTe}$ ), модернизированный с учетом их физических и физико-химических свойств, в предварительно обоснованных режимах, по специальным программам температурного нагрева [1, 2]. Интенсификации процесса синтеза твердых растворов способствовала механическая активация на его начальном этапе. Аттестовали Твердые растворы по результатам рентгеногра-



**Рис. 1.** Штрих-рентгенограммы компонентов систем InP–CdS (а) и InP–CdTe (б): 1, 1' – InP; 2 – (InP)<sub>0,97</sub>(CdS)<sub>0,03</sub>; 3 – (InP)<sub>0,95</sub>(CdS)<sub>0,05</sub>; 4 – (InP)<sub>0,93</sub>(CdS)<sub>0,07</sub>; 5 – (CdS); 2' – (InP)<sub>0,18</sub>(CdTe)<sub>0,82</sub>; 3' – (InP)<sub>0,16</sub>(CdTe)<sub>0,84</sub>; 4' – (InP)<sub>0,12</sub>(CdTe)<sub>0,88</sub>; 5' – (InP)<sub>0,09</sub>(CdTe)<sub>0,91</sub>; 6' – CdTe.

фических, электронно-микроскопических и КР-спектроскопических исследований.

Для проведения исследований твердые растворы и бинарные компоненты использовали в форме тонкодисперсных порошков ( $S_{уд} = 0.34–1.2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и тонких пленок ( $d = 20–100 \text{ нм}$ ). Пленки готовили дискретным термическим напылением в вакууме на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов [3, 4].

Рентгенографические исследования осуществляли на приборах Advance D8 Power X-ray фирмы BRUKER AXS ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154056 \text{ нм}$ ,  $T = 293 \text{ К}$ ) с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе и ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154178$  и  $0.139217 \text{ нм}$ ,  $T = 293 \text{ К}$ ) по методике съемок в области дальних углов [5–7]. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JCM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300 [8]. Спектры КР регистрировали на фурье-спектрометре RFS-100 с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$  [9].

О поверхностных (кислотно-основных) свойствах судили по значениям водородного показателя изоэлектрического состояния ( $\text{pH}_{изо}$ ), которые определяли методом гидролитической адсорбции [10]. При этом Находили  $\text{pH}$  среды, в которой адсорбент-амфолит отщепляет равные

(незначительные) количества ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Роль адсорбентов-амфолитов выполняли полупроводники-компоненты систем InP–CdS, InP–CdTe с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости.

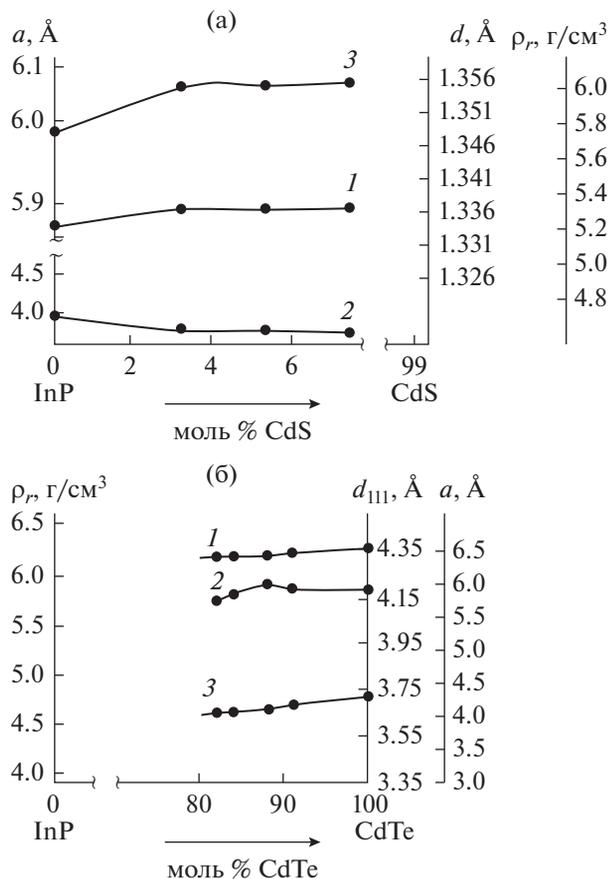
Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики и обработки результатов количественного анализа. Статистическую обработку полученных значений, расчет погрешностей измерений, построение и обработку графических зависимостей проводили с использованием компьютерных программ Stat-2, Microsoft Excel и Origin.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенографических исследований (рис. 1, 2) позволили доказать образование в системах InP–CdS, InP–CdTe (при заданных составах) твердых растворов замещения, определить их структуру, установить преобладание статистического фактора при их образовании с некоторым вкладом экстремального. Обратимся к рентгенограммам (рис. 1). Отмечаем: линии, отвечающие образующимся твердым растворам замещения, сдвинуты относительно линий исходных бинарных соединений (InP и CdS, InP и CdTe) при постоянном их числе; отсутствуют дополнительные линии, отвечающие непрореагировавшим бинарным соединениям, размытость основных линий (что свидетельствует о полном завершении процесса синтеза и дополнительно – об образовании твердых растворов). Положение и распределение по интенсивностям основных линий указывают на кубическую структуру сфалерита у всех компонентов систем (InP, CdS, CdTe,  $(\text{InP})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ,  $(\text{InP})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ).

Однозначно Образование в изучаемых системах твердых растворов замещения доказывает плавные, близкие к линейной зависимости от составов, рассчитанных на основе рентгенограмм значений параметра ( $a$ ), межплоскостных расстояний ( $d_{hkl}$ ) кристаллических решеток (рис. 2). Отклонения от правила Вегарда зависимостей  $\rho_r = f(x_{\text{CdS}})$ ,  $\rho_r = f(x_{\text{CdTe}})$  (рис. 2) можно объяснить влиянием неравномерного распределения катион-анионных комплексов, обусловленного протеканием сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [11]. С этим согласуются и результаты электронно-микроскопических исследований, продемонстрировавшие поликристаллическую структуру компонентов систем с неоднородным распределением кристаллитов (рис. 3).

Допустимость отклонений от линейных зависимостей объемных характеристик полупровод-

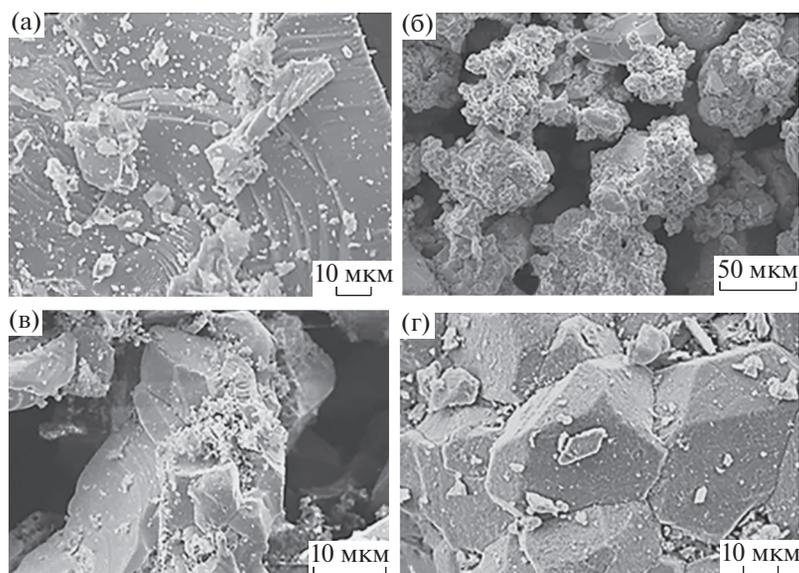


**Рис. 2.** Зависимости от составов значений параметра (а) — 1, межплоскостных расстояний ( $d_{331}$ ,  $d_{111}$ ) (3) кристаллических решеток и рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ) — 2 компонентов систем InP–CdS (а) и InP–CdTe (б).

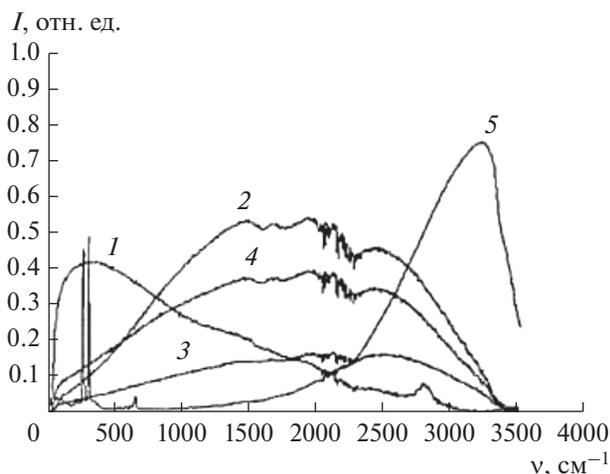
никовых твердых растворов нами отмечалась неоднократно на основе подробного анализа работ по исследованию таковых (например, [1, 12–14]). Определенный интерес в этом отношении представляет работа [15], авторы которой связывают отклонения от линейной зависимости  $\alpha = f(c)$  с возможной потерей при синтезе твердых растворов системы InSb–CdTe некоторого количества кадмия, имеющего, по сравнению с другими элементами системы (In, Sb, Te), наиболее низкую температуру кипения и наиболее высокую упругость пара.

Дополнением к изложенным выше фактам явились спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры). Они подтвердили образование твердых растворов замещения: в областях характеристических частот отсутствуют пики, типичные для бинарного компонента InP (рис. 4).

На основе электронно-микроскопических исследований были определены также элементный состав, средние размеры ( $d_{cp}$ ) и средние числа ( $n_{cp}$ ) преобладающих частиц твердых растворов и бинарных компонентов систем. Элементные составы практически совпадают с заданными мольными составами; средние числа преобладающих частиц согласуются с их средними размерами (табл. 1). При этом обращают на себя внимание корреляции между значениями плотности ( $\rho_r$ ), найденными на основе рентгенограмм, и среднего числа частиц, найденными по SEM-изображениям. Учитывая влияние  $n_{cp}$  на координационную ненасыщенность поверхностных атомов, ответственных за кислотные центры Льюиса, можно говорить о возможной ориентировочной оценке по  $n_{cp}$  пригодности получаемых материалов для



**Рис. 3.** SEM-изображения порошков InP (а),  $(\text{InP})_{0.18}(\text{CdTe})_{0.85}$  (б),  $(\text{InP})_{0.09}(\text{CdTe})_{0.91}$  (в), CdTe (г).



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния в области антистоксовского излучения компонентов системы InP–CdS: 1 – CdS; 2 – (InP)<sub>0.93</sub>(CdS)<sub>0.07</sub>; 3 – (InP)<sub>0.95</sub>(CdS)<sub>0.05</sub>; 4 – (InP)<sub>0.97</sub>(CdS)<sub>0.03</sub>; 5 – InP.

изготовления сенсоров на микропримеси газов определенной электронной природы.

Интересно, что такой прогноз подтверждают результаты прямых исследований поверхностных свойств компонентов систем. На основе исследований поверхностных (кислотно-основных) свойств определены значения средней силы кислотных центров – рН изоэлектрического состояния исходных (экспонированных на воздухе) поверхностей. Они составляют для компонентов систем InP–CdS, InP–CdTe 6.2–6.6 и 5.3–6.3, соответственно, указывая на слабокислый характер поверхностей и ожидаемую их повышенную активность по отношению к основным газам [1, 4]. Действительно, при воздействиях основного газа – аммиака – кислотность поверхностей снижается (рН<sub>изо</sub> возрастает, в пределе на 0.9) в отличие от воздействий кислотного газа – NO<sub>2</sub> (рН<sub>изо</sub> снижается, в пределе на 0.6).

С изменением составов систем рН<sub>изо</sub> изменяется экстремально (рис. 5), что свидетельствует о

**Таблица 1.** Мольный состав и соответствующий ему элементный состав компонентов системы InP–CdTe

Мольный состав	Элементный состав
InP	In <sub>0.51</sub> P <sub>0.49</sub>
(InP) <sub>0.18</sub> (CdTe) <sub>0.82</sub>	In <sub>0.10</sub> P <sub>0.08</sub> Cd <sub>0.43</sub> Te <sub>0.39</sub>
(InP) <sub>0.16</sub> (CdTe) <sub>0.84</sub>	In <sub>0.08</sub> P <sub>0.08</sub> Cd <sub>0.42</sub> Te <sub>0.42</sub>
(InP) <sub>0.12</sub> (CdTe) <sub>0.88</sub>	In <sub>0.07</sub> P <sub>0.05</sub> Cd <sub>0.45</sub> Te <sub>0.43</sub>
(InP) <sub>0.09</sub> (CdTe) <sub>0.91</sub>	In <sub>0.05</sub> P <sub>0.04</sub> Cd <sub>0.51</sub> Te <sub>0.40</sub>
CdTe	Cd <sub>0.495</sub> Te <sub>0.505</sub>

конкуренции в проявлениях центров Льюиса и Бренстеда, тем более, возможной при уже выше отмеченных сложных внутренних процессах, сопровождающих формирование твердых растворов [1, 4]. Несомненно, научный и практический интерес представляют обнаруженные корреляции между объемными и между объемными и поверхностными свойствами компонентов систем InP–CdS, InP–CdTe. Так, с одной стороны, максимуму среднего числа преобладающих в компонентах частиц ( $n_{cp}$ ) отвечает максимум рентгеновской плотности ( $\rho_r$ ), уменьшению  $n_{cp}$  – уменьшению  $\rho_r$  (рис. 6). С другой стороны, минимуму рН<sub>изо</sub> отвечает либо минимум рентгеновской плотности, либо ее резкое уменьшение при данном составе (рис. 5). При такой корреляции между рН<sub>изо</sub> и  $\rho_r$  явно прослеживается определяющая роль центров Льюиса, за которые ответственны преимущественно поверхностные атомы, координационная ненасыщенность и, соответственно, активность которых растет с уменьшением плотности. А поскольку прослеживается, в свою очередь, прямая связь между  $\rho_r$  и  $n_{cp}$ , логично подтверждается высказанный выше прогноз о возможной предварительной оценке поверхностной активности по  $n_{cp}$ .

Корреляция между объемными и поверхностными свойствами, влияние объемных свойств на поверхностные обнаружены не только в пределах отдельных изученных систем, но и при их сопоставлении. Отмечаем: Поверхности твердых растворов системы InP–CdTe оказались относительно более кислыми (значения рН<sub>изо</sub> составляют 5.3–6.0), по сравнению с поверхностями твердых растворов системы InP–CdS (значения рН<sub>изо</sub> составляют 6.2–6.6). Здесь сказывается преобладающее и неодинаковое влияние на свойства твердых растворов систем вторых бинарных компонентов (CdS и CdTe): присутствие в системе InP–CdS сульфида кадмия, отличающегося от второго компонента системы InP–CdTe – теллурида кадмия большей разностью электроотрицательностей ( $\Delta\chi_{CdS} = 0.88$ ;  $\Delta\chi_{CdTe} = 0.49$ ) и, соответственно, большей долей ионной связи, обусловило более основной характер, т.е. повышенные значения рН<sub>изо</sub> поверхностей твердых растворов (InP)<sub>x</sub>(CdS)<sub>1-x</sub>.

В согласии с уже сказанным, общность между системами, проявившуюся в корреляции между экстремальными зависимостями рН<sub>изо</sub> =  $f(x_{CdS})$ ,  $\rho_r = f(x_{CdS})$  и рН<sub>изо</sub> =  $f(x_{CdTe})$ ,  $\rho_r = f(x_{CdTe})$  (рис. 5), можно в определенной мере связать (при обязательном учете сложности внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов) с некоторой потерей при синтезе твердых растворов общего элемента – кадмия, обладающего, по сравнению с другими элементами (In, P,

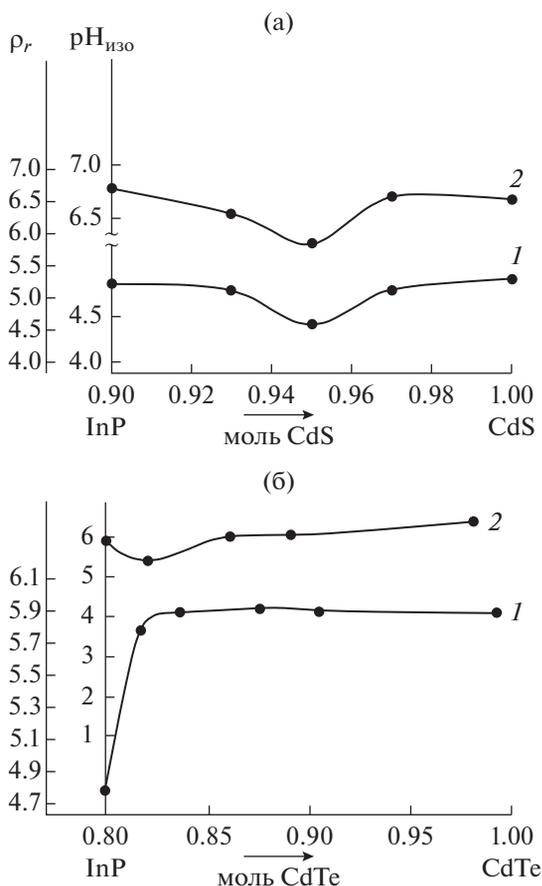


Рис. 5. Зависимости от составов компонентов систем InP–CdS (а) и InP–CdTe (б) значений рентгеновской плотности  $\rho_r$  (1) и  $pH_{\text{изо}}$  изoeлектрического состояния поверхностей  $pH_{\text{изо}}$  (2).

Te), наиболее низкой температурой кипения и наиболее высокой упругостью пара [15].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода изотермической диффузии исходных бинарных соединений (InP и CdS, InP и CdTe), модернизированного с учетом их физических и физико-химических свойств, получены твердые растворы систем InP–CdS, InP–CdTe. Выполнены рентгенографические, электронно-микроскопические, КР-спектроскопические исследования, позволившие пополнить сведения о свойствах многокомпонентных алмазоподобных полупроводников и аттестовать полученные твердые растворы как твердые растворы замещения с кубической структурой сфалерита.

Изучены поверхностные (кислотно-основные) свойства твердых растворов и бинарных компонентов систем InP–CdS, InP–CdTe. Показан слабokислый характер поверхностей компонентов обеих систем (бинарных и твердых растворов) при повышенной кислотности поверхно-

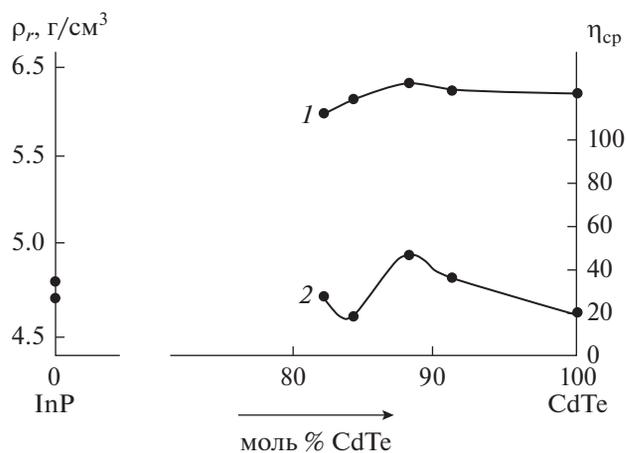


Рис. 6. Зависимости от состава компонентов системы InP–CdTe значений рентгеновской плотности  $\rho_r$  (1) и среднего числа преобладающих частиц  $n_{\text{ср}}$  (2) в интервале их размеров 4–6 мкм.

стей твердых растворов системы InP–CdTe. Установлены закономерности изменений с составом изученных объемных и поверхностных свойств, которые носят как плавный, так и экстремальный характер. Выявлены корреляции между ними и соответствующими диаграммами состояния свойство–состав.

Обнаруженные общность и различия в свойствах твердых растворов систем объяснены преимущественным (но неодинаковым) влиянием на них вторых бинарных компонентов (CdS, CdTe) и “поведением” общего элемента (Cd). На основе корреляций между построенными диаграммами состояния свойство–состав показана возможность более облегченного поиска новых материалов для изготовления соответствующих сенсоров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск.: ОмГТУ, 2010. 400 с.
2. Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Ushakov O.V., Deeva A.A., Yurieva A.V. // Proc. Engin. 2016. V. 152. P. 681. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.673>
3. Касьян В.А. Тонкие пленки антимонида индия: (Получение, свойства, применение). Кишинева: Штиинца, 1989. 162 с.
4. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
5. Миркин С.Е. Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Физматлит, 1961. 863 с.
6. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.

7. *Смыслов Е.Ф.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
8. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al.* Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y.: Plenum Press, 1981. 303 p.
9. *Сущинский М.М.* Комбинационное рассеяние света. Строение вещества. М.: Наука, 1981. 183 с.
10. *Майдановская Л.Г.* // Каталитические реакции в жидкой среде. Алма-Ата: АН КазССР, 1963. С. 212.
11. *West A.R.* Solid State Chemistry and Its Applications. P. I. Chichester: John Wiley, 1984. 734 p.
12. *Кировская И.А.* Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Твердые растворы. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1988. 160 с.
13. *Кировская И.А.* // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 1. С. 194.
14. *Кировская И.А., Нор П.Е., Миронова Е.В., Кировская Т.А.* Адсорбенты на основе систем типа  $A^{II}B^{VI}-A^{II}B^{VI}$  – материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 368 с.
15. *Бродовой В.А., Вялый Н.Г., Кнорозок Л.М.* // Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 303.

## Physical and Chemical Properties of Semiconductor Adsorbents of the InP–CdB<sup>VI</sup> Systems

I. A. Kirovskaya<sup>1,\*</sup>, A. O. Ekkert<sup>1</sup>, E. V. Mironova<sup>1</sup>, R. V. Ekkert<sup>1</sup>, I. Yu. Umanskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia*

*\*e-mail: kirovskaya@omgtu.ru*

The Comparative results of synthesis, X-ray, Raman spectroscopy, submicroscopic, determination of solid solutions surface acidity ( $pH_{iso}$ ) of the InP–CdS, InP–CdTe systems, differing in the second binary components (CdS, CdTe) and nevertheless including the common element (Cd) have been set out. The formation of substitution solid solutions with a cubic sphalerite structure in both systems has been demonstrated. Their surfaces are of a faintly-acid nature under a greater degree of acidity of the solid solutions surfaces of the InP–CdTe system. With a change in the systems composition, the studied properties change both smoothly (lattice parameters, interplanar distances) and extremely (theoretical calculated crystal density, average number of particles,  $pH_{iso}$ ). At the same time, the systems generality has been found in the correlations between  $pH_{iso} = f(x_{CdS})$ ,  $\rho_r = f(x_{CdS})$  and  $pH_{iso} = f(x_{CdTe})$ ,  $\rho_r = f(x_{CdTe})$   $pH_{iso} = f(x_{CdS})$  dependencies. The noted generality and difference of the systems are explained by the predominant, but unequal influence on the solid solutions properties of the second binary components (CdS, CdTe) and the “behavior” of the common element (Cd). Based on the correlations between the plotted diagrams “property–composition”, the possibility of easier search for the advanced materials suitable for the measuring cells manufacturing has been proposed.

**Keywords:** adsorbent–solid solutions, physical and chemical properties, consistent patterns, correlations, new materials for sensors.

УДК 669-1

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АК5М2 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИНТЕНСИВНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

© 2021 г. С. В. Коновалов<sup>a, b, c, \*</sup>, Ю. Ф. Иванов<sup>d</sup>, Д. В. Загуляев<sup>b</sup>,  
Д. Ф. Якупов<sup>b</sup>, А. М. Устинов<sup>b</sup>, Д. А. Косинов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094 China

<sup>b</sup>Сибирский государственный индустриальный университет,  
Новокузнецк, 654007 Россия

<sup>c</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,  
Самара, 443086 Россия

<sup>d</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,  
Томск, 634055 Россия

\*e-mail: ksv@ssau.ru

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 22.07.2020 г.

Проведена обработка поверхности Al–Si сплава марки АК5М2 интенсивным импульсным электронным пучком в различных режимах (энергия ускоренных электронов 17 кэВ, плотность энергии пучка электронов 10, 20, 30, 40 и 50 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульсов 50 и 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0.3 с<sup>-1</sup>). Выполнен анализ микротвердости, а также методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследован элементный и фазовый состав и состояние дефектной субструктуры поверхностного слоя. Показано, что увеличение микротвердости Al–Si-сплава обусловлено формированием субмикроразмерной структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации, обогащением твердого раствора на основе алюминия легирующими и примесными элементами, повторным выделением наноразмерных частиц упрочняющих фаз. Высказано предположение, что более высокие значения микротвердости, выявленные в сплаве, облученном при 50 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, по сравнению со сплавом, облученном при 50 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, обусловлены процессом отпуска материала, имеющими большее развитие при большей длительности воздействия пучка электронов в импульсе.

**Ключевые слова:** силумин, Al–Si-сплав, сплав АК5М2, электронно-пучковая обработка, модификация поверхностного слоя, структура, микротвердость, параметр кристаллической решетки.

**DOI:** 10.31857/S1028096021020084

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует применения новых конструкционных материалов с повышенными эксплуатационными и технологическими параметрами. Однако, обработка таких материалов и полученных из них изделий традиционными методами затруднительна. Поэтому одной из важных задач является создание и внедрение качественно новых технологических процессов, в том числе с использованием внешних энергетических воздействий. Модификация поверхностных свойств материалов является достаточно перспективным направлением. Большой объем выполненных работ показал высокую эффективность этих методов в качестве уникального инструмента для изменения поверхностных

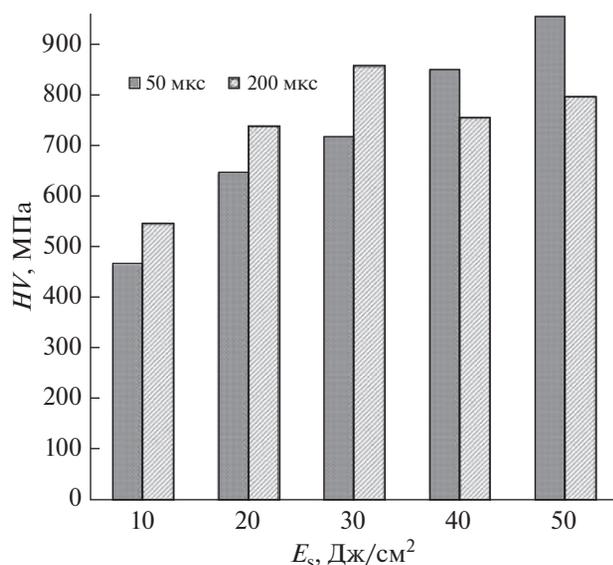
свойств металлических материалов. Выбор способов модифицирования поверхности достаточно широк. Это традиционные виды химико-термической и термомеханической обработок [1, 2], лазерная [3, 4], плазменная, ультразвуковая обработка [5, 6], электровзрывное легирование [7], электронные и ионные пучки [8–11].

Метод воздействия высокоэнергетическими сильноточными электронными пучками является перспективным и эффективным методом модификации поверхности металлов и сплавов. Его важным преимуществом является более высокая эффективность поглощения энергии, а не введение (как в легировании) других примесей [12–15]. Импульсное плавление способно растворять частицы второй фазы, а сверхбыстрое охлаждение

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа поверхностного слоя сплава АК5М2, облученного импульсным электронным пучком

Режим облучения		Элементы, масс. %				
$E_s$ , Дж/см <sup>2</sup>	$\tau$ , мкс	Mg	Al	Si	Fe	Cu
10	50	0.65	87.29	8.04	1.15	2.87
	200	0.53	87.76	7.97	1.05	2.68
30	50	0.6	91.41	4.13	1.05	2.8
	200	0.58	91.32	4.09	1.0	3.02
50	50	0.62	91.42	4.15	1.0	2.82
	200	0.60	91.68	3.95	0.96	2.81

из жидкого состояния приводит к образованию в поверхностных слоях расплавленного слоя неравновесных структурно-фазовых состояний, в то время как сверхбыстрое затвердевание приводит к образованию структуры, содержащей твердые растворы, наноразмерные сегрегации второй фазы и частицы аморфной фазы [16]. Вследствие сверхбыстрых тепловых циклов электронно-пучковая обработка используется как для повышения износостойкости, коррозионной стойкости, твердости, так и усталостной выносливости металлических материалов [13, 17–21]. Однако, для развития возможности практического использования данного метода необходимо проведение комплексных исследований по установлению закономерностей эволюции структуры при электронно-пучковой обработке.

**Рис. 1.** Изменение микротвердости поверхности облучения сплава АК5М2 при разной плотности энергии пучка электронов.

В связи с этим целью настоящей работы являлся анализ элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры и микротвердости поверхностного слоя сплава АК5М2, подвергнутого облучению интенсивным импульсным электронным пучком.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования использован алюминиевый литейный сплав АК5М2 (силумин) [22], следующего элементного состава: 90.5 масс. % Al, 0.64 масс. % Fe, 5.39 масс. % Si, 0.24 масс. % Mn, 0.17 масс. % Ni, 1.33 масс. % Cu, 0.65 масс. % Mg, 1.08 масс. % Zn. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами  $15 \times 15 \times 5$  мм.

Облучение образцов силумина интенсивным импульсным электронным пучком, как и в работах [20, 21, 23], осуществляли на установке СОЛО. Параметры пучка электронов: энергия ускоренных электронов составляла 17 кэВ, плотность энергии пучка электронов – 10, 20, 30, 40 и 50 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульсов – 50 и 200 мкс, количество импульсов – 3, частота следования импульсов –  $0/3 \text{ с}^{-1}$ ; давление остаточного газа (аргон) в рабочей камере установки –  $2 \times 10^{-2}$  Па.

Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры проводили методами растровой электронной микроскопии [24] (прибор Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV) и рентгенофазового анализа [25] (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000). Механические свойства характеризовали микротвердостью, определенной на приборе HVS-100 при нагрузке на индентор 1 Н, средние значения микротвердости определяли по 10 отпечаткам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа данных по микротвердости поверхности облучения образцов сплава марки АК5М2, подвергнутых обработке электронным пучком в различных режимах (рис. 1), установлена ее зависимость от длительности импульсов пучка электронов. При длительности импульсов 50 мкс микротвердость поверхностного слоя увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов, почти в два раза превышая микротвердость исходного материала (520 МПа). В случае задания длительности импульсов пучка электронов 200 мкс микротвердость поверхности при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см<sup>2</sup> превышает микротвердость исходного материала в  $\approx 1.7$  раза.

Из анализа структуры поверхности образцов сплава марки АК5М2 в исходном состоянии и об-

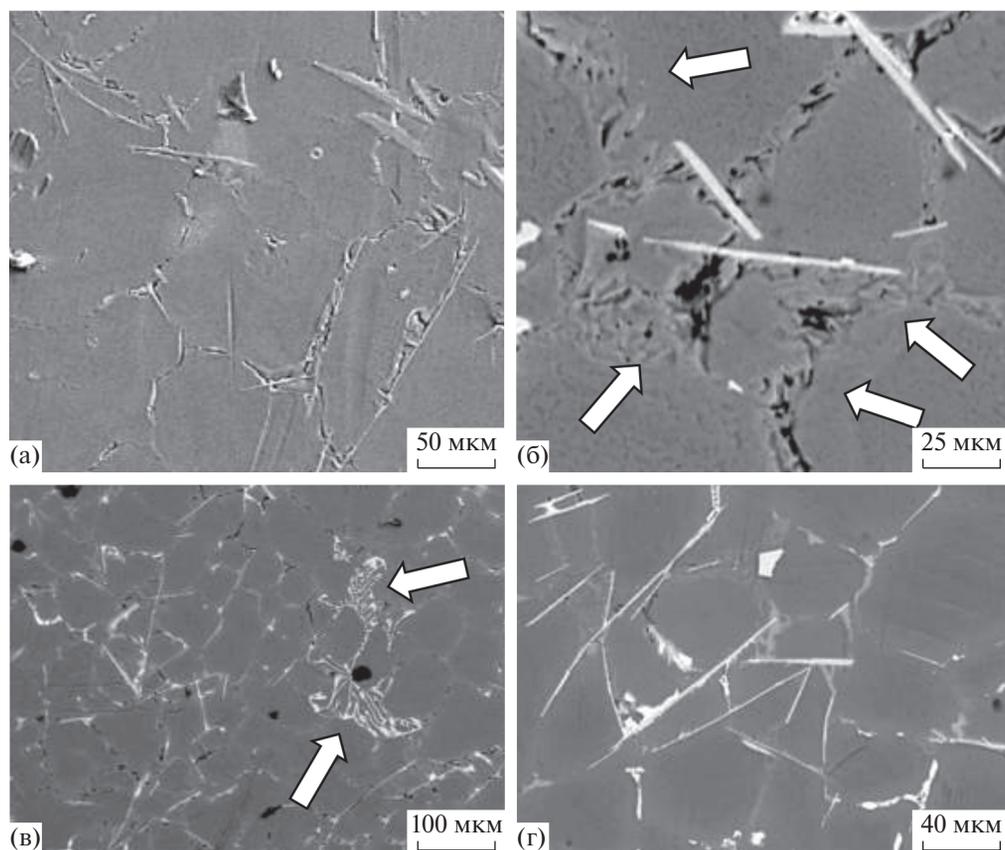


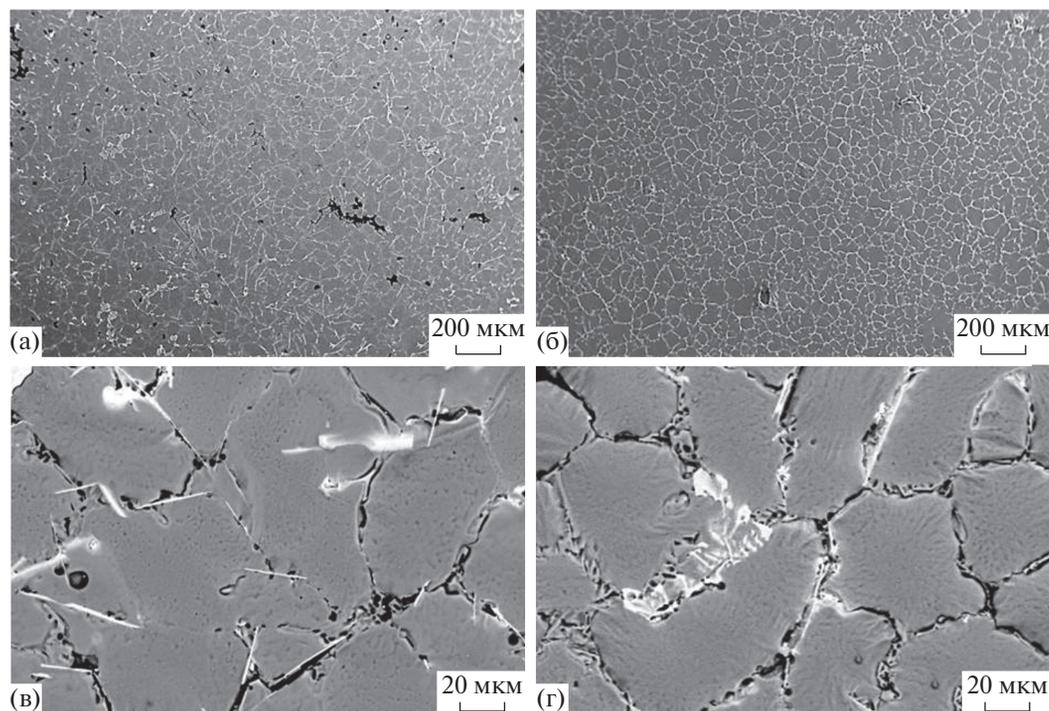
Рис. 2. Структура травленной поверхности силумина в исходном состоянии.

работанных электронным пучком, установлено, что исследуемый сплав в исходном состоянии является поликристаллическим агрегатом, сформированным зернами твердого раствора на основе алюминия (рис. 2а) и зернами эвтектики Al–Si (рис. 2б, зерна эвтектики указаны стрелками). Как правило, зерна эвтектики располагаются вдоль границ и в стыках границ зерен алюминия. Размер зерен алюминия изменяется в пределах от 30 до 100 мкм; размер зерен эвтектики Al–Si изменяется в пределах от 11 до 26 мкм. Дополнительными фазами исследуемого материала являются интерметаллиды, имеющие форму “иероглифов” (рис. 2в, включения указаны стрелками), игольчатую, глобулярную и (существенно реже) осколочную форму (рис. 2а, 2г). Продольные размеры частиц игольчатой формы часто превышают размеры зерен (рис. 2б, 2г), что указывает на их формирование до образования зерен алюминия. Частицы глобулярной формы располагаются преимущественно вдоль границ зерен алюминия (рис. 2в, 2г). При механической полировке образцов такие частицы часто выкрашиваются (рис. 2а), что может указывать на их плохую связь с границами зерен. Следует ожидать, что наличие в сплаве частиц интерметаллидов (независимо от их

морфологии) будет способствовать охрупчиванию материала при механической нагрузке.

Облучение сплава АК5М2 интенсивным импульсным электронным пучком привело к изменению структуры поверхности образцов. При плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup> наблюдается интенсивное травление границ зерен (рис. 3). При этом степень травления границ зерен усиливается при уменьшении длительности импульса от 200 до 50 мкс. Размеры зерен сплава, подвергнутого облучению при длительности импульса 200 мкс (рис. 3а, 3в), практически не изменяются; при длительности импульса 50 мкс незначительно увеличиваются и изменяются в интервале от 35 до 112 мкм (рис. 3б, 3г). Независимо от длительности импульса облучение сплава электронным пучком с плотностью энергии 10 Дж/см<sup>2</sup> не приводит к очистке поверхностного слоя от частиц интерметаллидов (рис. 3в, 3г).

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 30 Дж/см<sup>2</sup> приводит к формированию в поверхностном слое микропор и микротрещин. Независимо от длительности импульсов облучение сплава при плотности энергии пучка 30 Дж/см<sup>2</sup> приводит к растворению первичных включений интерметаллидов. В отдельных случаях на облу-



**Рис. 3.** Структура поверхности сплава АК5М2, подвергнутого облучению импульсным электронным пучком при следующих параметрах: а, в – 10 Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс; б, г – 10 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс.

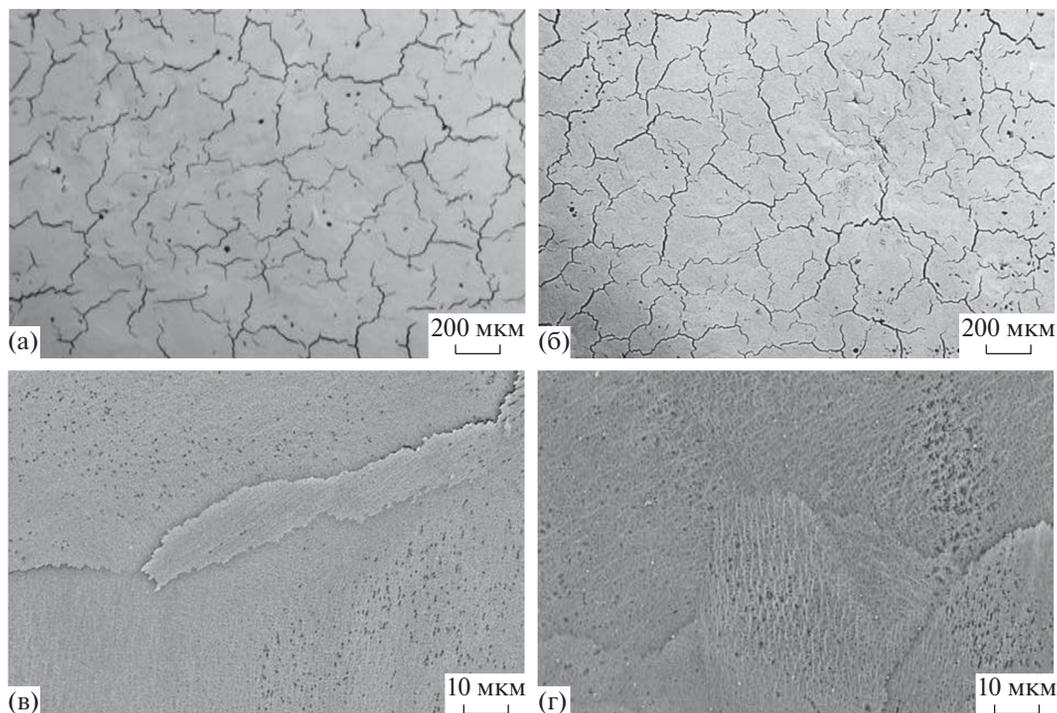
чаемой поверхности обнаруживаются островки, содержащие частицы округлой формы, размеры которых изменяются в пределах 2–3 мкм (при длительности импульса пучка электронов 200 мкс) и в пределах 2–10 мкм (при длительности импульса пучка электронов 50 мкс). Можно предположить, что образование микротрещин обусловлено формированием в поверхностном слое растягивающих напряжений, являющихся следствием высоких скоростей охлаждения поверхностного слоя материала из расплавленного состояния.

При плотности энергии пучка электронов 50 Дж/см<sup>2</sup> области, ограниченные трещинами, увеличиваются независимо от длительности импульса (рис. 4а, 4б), т.е. плотность трещин на единицу поверхности образца снижается. Данный факт говорит об уменьшении величины растягивающих напряжений по сравнению с образцами, подвергнутыми электронно-пучковой обработке при плотности энергии пучка электронов 30 Дж/см<sup>2</sup>.

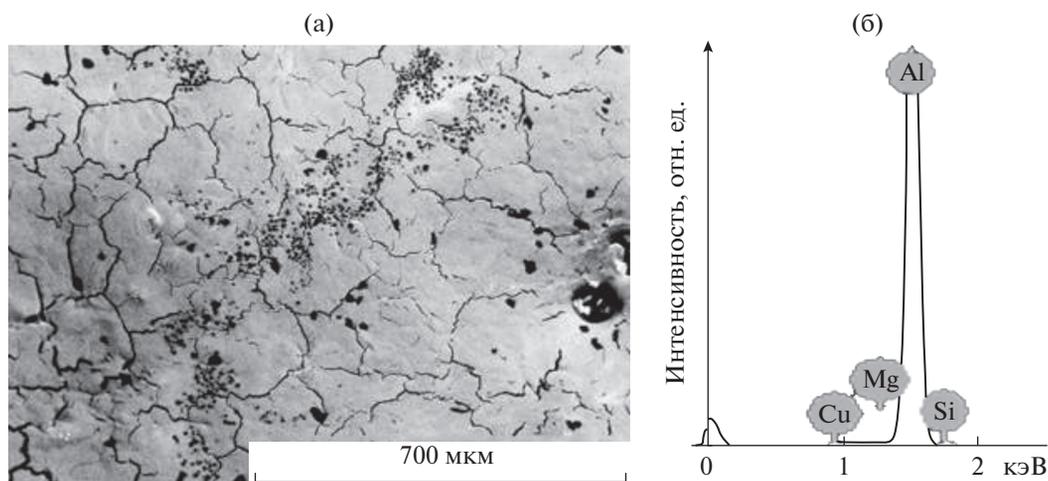
Облучение сплава электронным пучком с плотностью энергии 50 Дж/см<sup>2</sup> независимо от длительности импульса пучка приводит к полному растворению в поверхностном слое частиц интерметаллидов (рис. 4). В объеме зерен формируется структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации, размеры которой изменяются в пределах 500–800 нм (рис. 4в, 4г).

Элементный состав поверхностного слоя облученного материала анализировали методами микрорентгеноспектрального анализа. Энергетические спектры (рис. 5б) получали с выделенных площадей образца (рис. 5а). Результаты микрорентгеноспектрального анализа приведены в табл. 1. Анализируя результаты, приведенные в табл. 1, можно отметить, что на элементный состав модифицированного слоя более существенное влияние оказывает плотность энергии пучка электронов, а не длительность импульса пучка.

Фазовый состав модифицированного электронным пучком поверхностного слоя силумина изучали методами рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в исходном состоянии основными фазами исследуемого материала являются твердый раствор на основе алюминия, кремний и интерметаллиды, одним из которых является фаза состава Fe<sub>2</sub>Al<sub>9</sub>Si<sub>2</sub> (рис. 6). Анализ дифракционных максимумов алюминия показал, что они расщеплены (вставка на рис. 6). Это позволяет говорить о существовании двух твердых растворов на основе алюминия, различающихся параметром кристаллической решетки и, следовательно, концентрацией легирующих элементов. Для определенности обозначим твердый раствор на основе алюминия с большим параметром кристаллической решетки Al<sub>1</sub>, с меньшим параметром кристаллической решетки – Al<sub>2</sub>. Установлено, что в сплаве АК5М2 перед облучением электронным



**Рис. 4.** Структура поверхности сиалумина, подвергнутого облучению импульсным электронным пучком при следующих параметрах: а, в –  $50 \text{ Дж/см}^2$ , 200 мкс; б, г –  $50 \text{ Дж/см}^2$ , 50 мкс.



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение участка поверхности облученного ( $30 \text{ Дж/см}^2$ , 50 мкс) образца (а); энергетические спектры, полученные с участка поверхности, выделенного на (а) рамкой, (б).

пучком относительное содержание фазы  $\text{Al}_1$  – 75.1 масс. %, фазы  $\text{Al}_2$  – 20.0 масс. %, остальное – кремний.

Обнаружено, что при облучении сплава импульсным электронным пучком увеличение плотности энергии пучка электронов при длительности импульса 50 мкс приводит к увеличению относительного содержания фазы  $\text{Al}_2$  (рис. 7, кривая 2). При длительности импульса 200 мкс

относительное содержание фазы  $\text{Al}_2$  достигает максимального значения, равного  $\approx 99$  масс. %, при плотности энергии пучка электронов  $30 \text{ Дж/см}^2$  (рис. 7, кривая 1).

Облучение сиалумина импульсным электронным пучком сопровождается изменением параметра кристаллической решетки фаз  $\text{Al}_1$  и  $\text{Al}_2$  (рис. 8). Анализируя результаты, представленные на рис. 8, можно отметить, что параметр кристал-

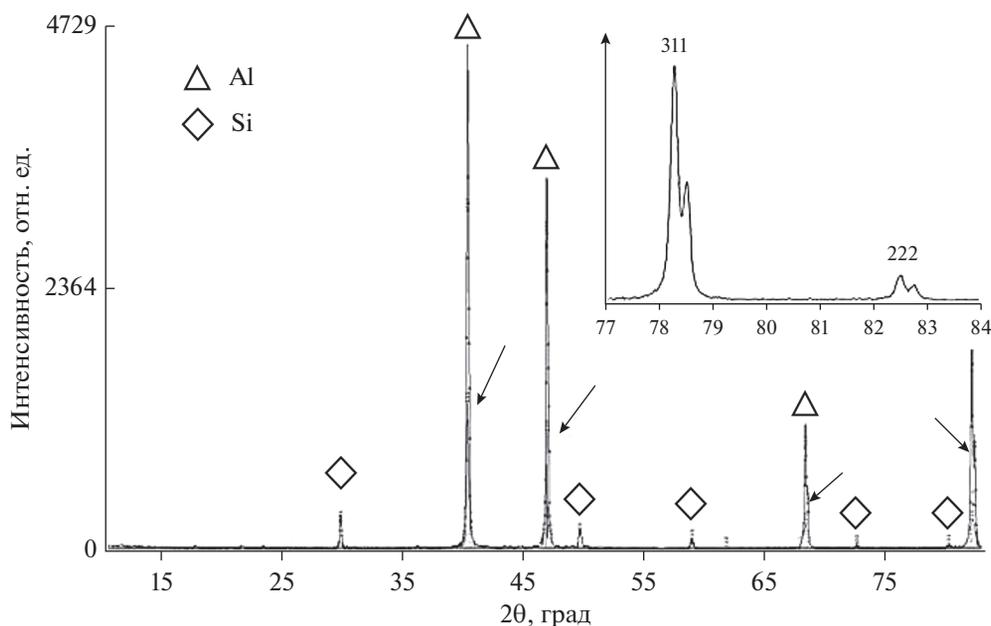


Рис. 6. Участок рентгенограммы силумина в исходном состоянии. Стрелками указано расположение дифракционных линий фазы  $Al_2$ .

лической решетки фазы  $Al_1$  (рис. 8а) независимо от длительности импульса изменяется по кривой с минимумом, достигаемым при плотности энергии пучка электронов  $30 \text{ Дж/см}^2$ . При плотности энергии пучка  $50 \text{ Дж/см}^2$  параметр кристаллической решетки фазы  $Al_1$  превышает параметр кри-

сталлической решетки фазы  $Al_1$  исходного состояния ( $a = 4.048 \text{ \AA}$ ).

Параметр кристаллической решетки фазы  $Al_2$  при длительности импульсов пучка  $200 \text{ мкс}$  изменяется подобно параметру кристаллической решетки фазы  $Al_1$ , достигая минимума при плотности энергии пучка электронов  $30 \text{ Дж/см}^2$  (рис. 8б, кривая 1). При длительности импульса пучка электронов  $50 \text{ мкс}$  (рис. 8б, кривая 2) параметр кристаллической решетки фазы  $Al_2$  снижается при увеличении плотности энергии пучка электронов, достигая минимума при плотности энергии пучка электронов  $50 \text{ Дж/см}^2$ .

Очевидно, что основной причиной выявленного изменения параметра кристаллической решетки фаз  $Al_1$  и  $Al_2$  является изменение концентрации легирующих элементов в твердом растворе данных фаз. Из анализа справочной литературы следует, что радиусы атомов кремния, меди, никеля, железа и марганца меньше, а радиус атома магния больше радиуса атома алюминия. Следовательно, величина параметра кристаллической решетки фаз  $Al_1$  и  $Al_2$  определяется концентрацией данных элементов в твердом растворе. Зависимость параметра кристаллической решетки фаз  $Al_1$  и  $Al_2$  от длительности импульсов и плотности энергии пучка электронов будет определяться процессами растворения частиц кремния и интерметаллидов и их повторного выделения, имеющих место при облучении материала импульсным электронным пучком.

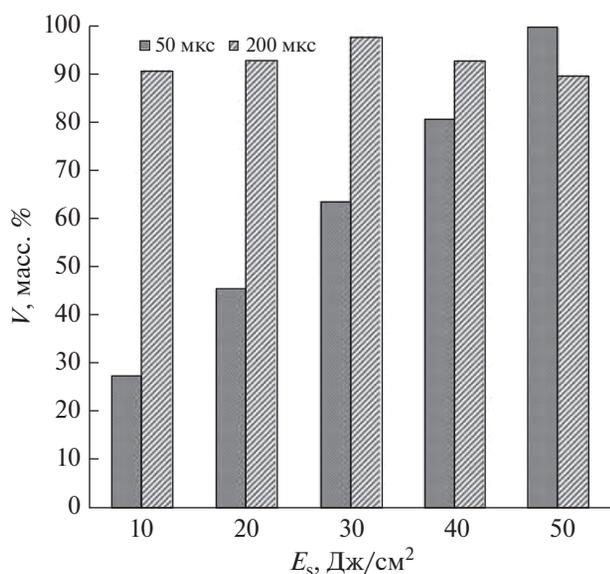
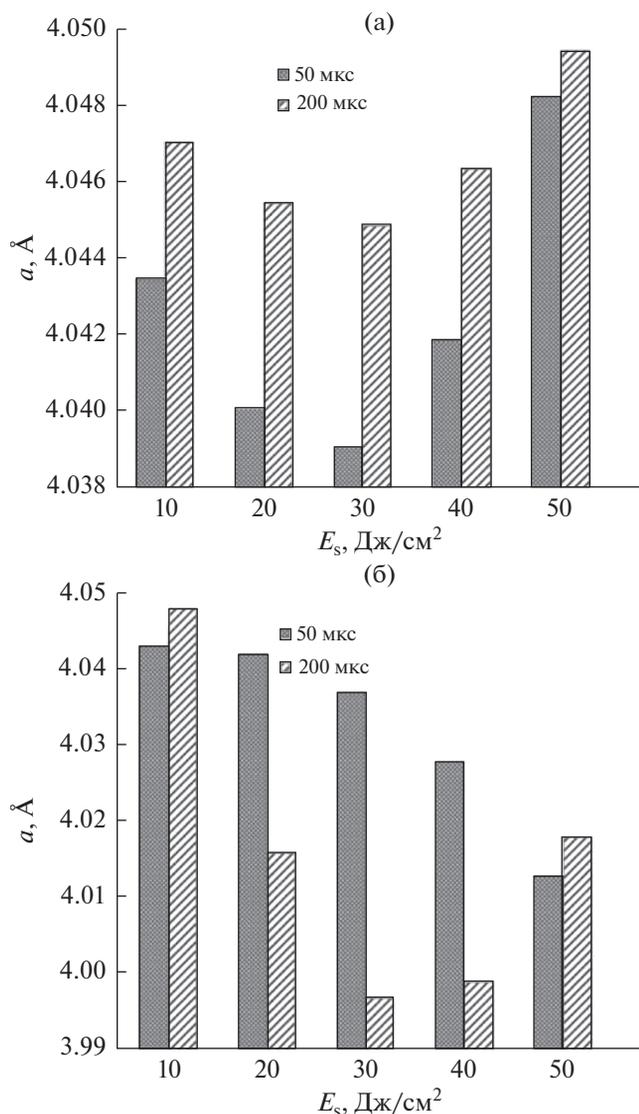


Рис. 7. Изменение относительного содержания фазы  $Al_2$  в поверхностном слое силумина, подвергнутого облучению импульсным электронным пучком, в зависимости от плотности энергии пучка электронов.



**Рис. 8.** Изменение параметра кристаллической решетки фазы  $Al_1$  (а) и фазы  $Al_2$  (б), формирующихся в поверхностном слое силумина, подвергнутого облучению импульсным электронным пучком.

Результаты, полученные при анализе структуры и фазового состава поверхностного слоя силумина, позволяют предположить, что увеличение микротвердости материала, имеющее место при длительности импульсов пучка электронов 50 и 200 мкс (рис. 1), обусловлено формированием субмикроразмерной структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации (рис. 4), обогащением твердого раствора на основе алюминия легирующими и примесными элементами, повторным выделением наноразмерных частиц упрочняющих фаз (кремния и интерметаллидов). Более высокие значения твердости, выявленные в сплаве, облученном при 50 Дж/см<sup>2</sup> в течение 50 мкс, по сравнению со сплавом, облученном

при 50 Дж/см<sup>2</sup> в течение 200 мкс, обусловлены, по всей видимости, процессами отпуска материала, имеющими большее развитие при большей длительности воздействия пучка электронов в импульсе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что величина микротвердости поверхностного слоя сплава АК5М2 зависит от параметров облучения и при длительности импульсов 50 мкс и плотности энергии пучка электронов 50 Дж/см<sup>2</sup> достигает значения 1100 МПа, что превышает микротвердость исходного материала более чем в два раза. Установлено, что облучение сплава электронным пучком с плотностью энергии 50 Дж/см<sup>2</sup> независимо от длительности импульса пучка приводит к полному растворению в поверхностном слое частиц интерметаллидов и кремния. В объеме зерен формируется структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации, размеры которой изменяются в пределах от 500 до 800) нм. Выявлено существование в силумине исходного состояния двух твердых растворов на основе алюминия, различающихся параметром кристаллической решетки и, следовательно, концентрацией легирующих элементов. Обнаружено, что облучение сплава импульсным электронным пучком сопровождается снижением параметра кристаллической решетки твердого раствора на основе алюминия, что обусловлено насыщением данной фазы легирующими и примесными элементами.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) (проект № 19-79-10059).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheremet'ev V., Kudryashova A., Dubinskiy S., Galkin S., Prokoshkin S., Brailovski V.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 737. P. 678. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.119>
2. *Ditenberg I.A., Smirnov I.V., Tsvetova A.S., Tyumentsev A.N., Grinyaev K.V., Chernov V.M., Potapenko M.M.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. P. 1506. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1563-7>
3. *Okipnyi I.B., Maruschak P.O., Zakiev V.I., Mochar'skiy V.S.* // J. Fail. Anal. Prev. 2014. V. 14. P. 668. <https://doi.org/10.1007/s11668-014-9869-4>
4. *Telegin S.V., Lyasnikova A. V., Dudareva O.A., Grishina I.P., Markelova O.A., Lyasnikov V.N.* // J. Surf. Investig.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. V. 13. P. 2281. <https://doi.org/10.1134/S1027451019020174>
5. *Kuz'min E.V., Peev A.P., Kuz'min S.V., Lysak V.I.* // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. P. 820. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17060059>

6. Timoshkin I.Y., Nikitin K.V., Nikitin V.I., Deev V.B. // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2016. V. 57. P. 419. <https://doi.org/10.3103/S1067821216050163>
7. Romanov D.A., Protopopov E.V. // Steel Transl. 2017. V. 47. P. 782. <https://doi.org/10.3103/S0967091217120105>
8. Panin S.V., Vlasov I.V., Sergeev V.P., Maruschak P.O., Sunder R., Ovechkin B.B. // Int. J. Fatigue. 2015. V. 76. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.10.011>
9. Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P., Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Chernyavskii A.V. // Tech. Phys. 2015. V. 60. P. 128. <https://doi.org/10.1134/S1063784215010120>
10. Khusainov Y.G., Ramazanov K.N. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. P. 544. <https://doi.org/10.1134/S207511331903016X>
11. Feng H., Wang G., Wu G., Jin W., Wu H., Chu P.K. // Surf. Coatings Technol. 2016. V. 306. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.059>
12. Cai J., Yang S.Z., Ji L., Guan Q.F., Wang Z.P., Han Z.Y. // Surf. Coatings Technol. 2014. V. 251. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.029>
13. Luo D., Tang G., Ma X., Gu L., Sun M., Wang L. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 351. P. 1069. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.014>
14. Guan Q.F., Zou H., Zou G.T., Wu A.M., Hao S.Z., Zou J.X., Qin Y., Dong C., Zhang Q.Y. // Surf. Coatings Technol. 2005. V. 196. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.104>
15. Ivanov Y.F., Gromov V.E., Konovalov S.V., Zagulyaev D.V., Petrikova E.A., Semin A.P. // Prog. Phys. Met. 2018. V. 19. P. 195. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.02.195>
16. Yan P., Grosdidier T., Zhang X., Zou J. // Mater. Des. 2018. V. 159. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.08.033>
17. Guo G., Tang G., Ma X., Sun M., Ozur G.E. // Surf. Coatings Technol. 2013. V. 229. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.009>
18. Hao Y., Gao B., Tu G.F., Li S.W., Hao S.Z., Dong C. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 3913. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.118>
19. Krysinina O.V., Teresov A.D., Moskvin P.V., Koval N.N., Ivanov Y.F., Akhmadeev Y.H., Lopatin I.V. // Russ. Phys. J. 2019. V. 62. P. 1139. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01828-3>
20. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosinov D.A., Ivanov Y.F., Ivanova O.V., Gromov V.E. // Lett. Mater. 2017. V. 7. P. 266. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2017-3-266-271>
21. Gromov V.E., Gorbunov S.V., Ivanov Y.F., Vorobiev S.V., Konovalov S.V. // J. Surf. Investig. 2011. V. 5. P. 974. <https://doi.org/10.1134/S1027451011100107>
22. Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A. Multicomponent Phase Diagrams. Elsevier, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>
23. Ivanov Y.F., Koval N.N., Gorbunov S.V., Vorobyov S.V., Konovalov S.V., Gromov V.E. // Russ. Phys. J. 2011. V. 54. P. 575. <https://doi.org/10.1007/s11182-011-9654-8>
24. Egerton R.F. Physical Principles of Electron Microscopy. Boston, MA: Springer US, 2005. <https://doi.org/10.1007/b136495>
25. X-Ray and Neutron Structure Analysis in Materials Science, Hašek J., Ed. Boston, MA: Springer US, 1989. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0767-9>

## Structural Changes in the Surface of the AK5M2 Alloy under the Influence of an Intense Pulsed Electron Beam

S. V. Konovalov<sup>1, 2, 3, \*</sup>, Yu. F. Ivanov<sup>4</sup>, D. V. Zaguliaev<sup>2</sup>, D. F. Yakupov<sup>2</sup>, A. M. Ustinov<sup>2</sup>, D. A. Kosinov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094 People's Republic of China

<sup>2</sup>Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654041 Russia

<sup>3</sup>Samara National Research University, Samara, 443086 Russia

<sup>4</sup>Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia

\*e-mail: ksv@ssau.ru

The AK5M2 (Al–Si) alloy surface was treated with an intense pulsed electron beam in various modes (accelerated electron energy 17 keV, electron beam energy density (10, 20, 30, 40 and 50) J/cm<sup>2</sup>, pulse duration (50 and 200) μs, number of pulses 3, pulse repetition rate 0.3 s<sup>-1</sup>). The microhardness analysis was performed, and the elemental and phase composition and state of the defective substructure of the surface layer were studied by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis. It was shown that the increase in microhardness of the Al–Si alloy is due to the formation of a submicro-sized structure of high-speed cellular crystallization, the enrichment of an aluminum-based solid solution with alloying and impurity elements, and the re-precipitation of nanosized particles of strengthening phases. It has been suggested that the higher values of microhardness found in the alloy irradiated at 50 J/cm<sup>2</sup>, 50 μs compared with the alloy irradiated at 50 J/cm<sup>2</sup>, 200 μs, are due to the process of tempering the material, which have a greater development with a longer duration of exposure to the beam electrons per pulse.

**Keywords:** silumin, Al–Si alloy, AK5M2 alloy, electron-beam treatment, surface layer modification, structure, microhardness, crystal lattice parameter.

УДК 539.25:538.951

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 40X ПОСЛЕ ЧЕРНОВОЙ И ПОЛУЧИСТОВОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗАНИЕМ

© 2021 г. М. В. Пимонов<sup>a, \*</sup>, Д. А. Романов<sup>b, c, \*\*</sup>, Х. Чен<sup>c, \*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, 650000 Россия

<sup>b</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, 654006 Россия

<sup>c</sup> Wenzhou University Institute of Laser and Optoelectronic Intelligent Manufacturing, Wenzhou, 325024 China

\*e-mail: pimonovmv@kuzstu.ru

\*\*e-mail: romanov\_da@physics.sibsiu.ru

\*\*\*e-mail: chenxizhang@wzu.edu.cn

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Приведены результаты исследований микроструктуры, локальных полей внутренних напряжений, возникающих в поверхностном слое образцов, стали 40X, механически обработанных в двух режимах: черновом и получистовом (снятие стружки на глубину 1.0 и 0.5 мм соответственно). Изучена внутренняя структура всех морфологических составляющих стали. Измерены и рассчитаны скалярная плотность дислокаций, ширина изгибных экстинкционных контуров, по которым затем определены амплитуда кривизны—кручения кристаллической решетки формирующихся фаз, избыточная плотность дислокаций и амплитуда внутренних напряжений на различных участках материала. В исходном состоянии матрица стали 40X представляет собой  $\alpha$ -фазу — твердый раствор углерода и легирующих элементов в  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решеткой. Морфологическими составляющими  $\alpha$ -фазы являются пластинчатый перлит и феррит. Черновая обработка привела к образованию вторично фрагментированного перлита. После получистовой обработки образуется пластинчатый перлит с искривленными пластинами цементита.

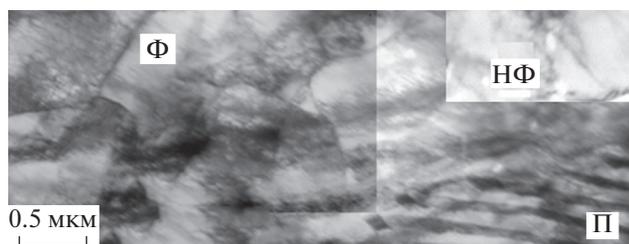
**Ключевые слова:** механическая обработка, резание, конструкционная сталь, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021020126

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развиваются различные технологии изготовления объемных материалов и формирования покрытий [1, 2]. Несмотря на их возможности, на финальной стадии внедрения в производство для получения поверхности определенной формы приходится использовать методы механической обработки [3, 4]. К ним относят точение [5], фрезерование [6], сверление [7], строгание [8], долбление [9], шлифование [10], протягивание [11] и другие. Кроме широко известных и часто используемых материалов возникает необходимость обработки композиционных материалов и материалов со специальными свойствами [12]. В [13] рассмотрена эффективность резки армированного волокном композиционного материала методом абразивно-водоструйной

обработки. Такая контролируемая обработка гибридных полимерных композитов может быть использована для получения качественных пропилов [14]. Повышению эффективности резки нержавеющей стали при добавлении криолита посвящена работа [15]. Авторами [16] с использованием комбинационного и просвечивающего электронного микроскопа было исследовано влияние при резании флуенса на микроструктуру CVD-алмаза. Механизм движения материала, вопросы тепловыделения вблизи фаски, а также высокопроизводительное резание со скошенными вставками изучены в [17]. Процессы, протекающие при механической обработке, как правило, подвергаются математическому моделированию. Так, авторы [18] проводили моделирование эволюции износа одного абразивного зерна оксида



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой феррито-перлитной структуры стали 40X в исходном состоянии: Ф – зерна фрагментированного феррита; П – зерно пластинчатого перлита. На вставке НФ – зерно фрагментированного феррита.

алюминия и анализ влияния кристаллической структуры. Немногие модели механистического прогнозирования силы резания включают особенности случайного распределения абразивного зерна, что ограничивает существующие методы оптимизации для уменьшения силы резания [19]. Микроструктурная деформация на уровне зерен оказывает большое влияние на достижимую предельную точность обработки поликристаллических материалов. В [20] проведены численное моделирование и эксперименты по алмазной резке поликристаллической меди для исследования образования структур на границах зерен, формирующихся на обработанной поверхности. Обработка резанием используется для формирования правильной геометрии деталей с целью обеспечения их максимальной производительности. Однако в зависимости от используемого метода обработки резанием свойства поверхности деталей и их структура изменяются. Большая часть опубликованных к настоящему времени работ ограничивается описанием геометрии поверхности и определением ее свойств. Однако тонкая структура и морфологические составляющие материалов изучены слабо. Целью настоящей работы было исследование тонкой структуры стали 40X после черновой и полустойковой обработки методом просвечивающей электронной микроскопии.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований была сталь 40X после рекристаллизационного отжига при температуре 600°C в течение 60 мин. Затем образцы стали подвергали черновому и полустойковому точению. Обработку осуществляли на токарном станке 16K20Ф3 с системой числового программного управления NC-210. Использовали резец фирмы Korloy с режущей пластиной марки CNMG120408-VM. Черновое точение проводили при диаметре 34 мм, глубине резания 1 мм, подаче 0.4 мм/об., количестве оборотов 650 об.<sup>-1</sup>

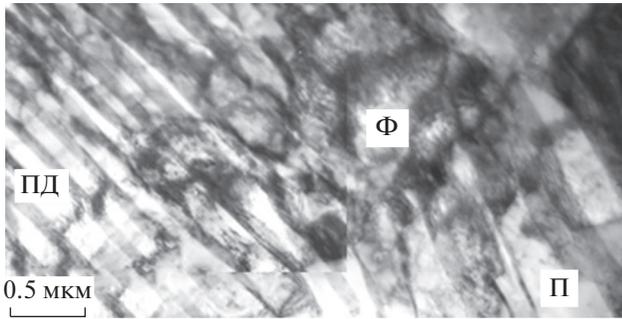
Полустойковое точение проводили при диаметре 35 мм, глубине резания 0.5 мм, подаче 0.25 мм/об., количестве оборотов 900 об.<sup>-1</sup> Структуру тонких фольг исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Использовали электронный микроскоп ЭМ-125. Ускоряющее напряжение составляло 125 кВ. Фольги вырезали на электроискровой станке, методом электролитического утонения толщину вырезанных пластинок доводили до 0.25–0.30 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

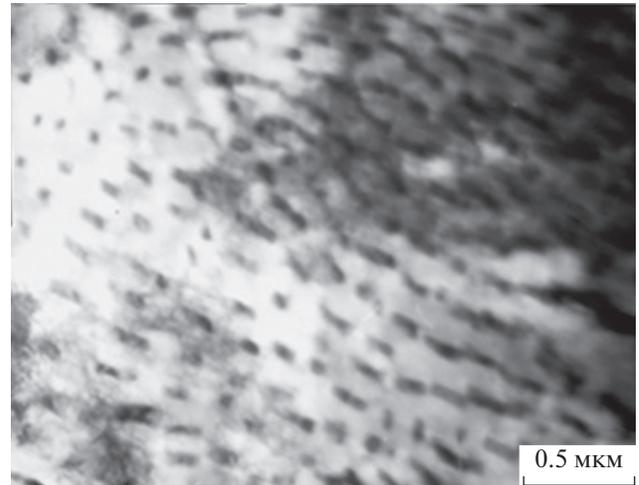
### *Сталь 40X в исходном состоянии*

Проведенные исследования показали, что в исходном состоянии матрица стали 40X представляет собой  $\alpha$ -фазу – твердый раствор углерода и легирующих элементов в  $\alpha$ -Fe с ОЦК-решеткой. Морфологическими составляющими  $\alpha$ -фазы являются пластинчатый перлит, объемная доля которого ~80% от объемной доли материала, и феррит, доля которого в материале ~20%. Типичные изображения феррито-перлитной структуры стали 40X в исходном состоянии представлены на рис. 1, 2. Известно, что пластинчатый перлит часто бывает дефектным. Схемы образования дефектных структур и причины их появления обобщены и подробно рассмотрены в [21, 22]. Как видно из рисунков, в исходном состоянии стали 40X наряду с бездефектным (идеальным) пластинчатым перлитом (рис. 1), объемная доля которого составляет 50% от объемной доли материала, присутствуют зерна с дефектными пластинами цементита. Это пластинчатый перлит с изогнутыми пластинами цементита. Одна из причин появления изогнутых карбидов цементита в пластинчатом перлите – воздействие напряжений и рост пластин цементита по механизму ветвления [23]. В феррито-перлитных сталях пластины цементита формируются преимущественно вследствие нестационарных процессов роста. Поэтому в феррито-перлитных сталях структура перлита более дефектная, чем в перлитных. Объемная доля такого типа пластинчатого перлита невелика и составляет не более 1% от объемной доли всего материала.

В дефектном пластинчатом перлите второго типа явно выражена дефектная субструктура пластин цементита (рис. 2). В относительно широких цементитных пластинах либо видна слоистая структура, состоящая из чередующихся полос различного контраста, либо дислокации, располагающиеся хаотически или в виде плотных дислокационных сеток. Полосчатый контраст не связан с эффектами, вызванными расслоением областей примесных атомов в кристаллической решетке цементита, и может быть обусловлен на-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 40X в исходном состоянии: Ф – фрагментированный феррит; П – пластинчатый бездефектный перлит; ПД – пластинчатый дефектный перлит.



**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 40X в исходном состоянии, пластинчатый перлит: сечение перлитной колонии перпендикулярно пластинам цементита.

личием планарных дефектов [24–26]. Микрофракционная картина подтверждает наличие карбидной фазы – цементита. Поскольку по виду светлополюсных изображений дефектный перлит (рис. 2) мало отличается, в настоящей работе эти два типа пластинчатых перлитов объединены в один тип, названный “дефектным пластинчатым перлитом”. Объемная доля его в исходном состоянии стали 40X составляет 20%.

К пластинчатому перлиту может быть причислен перлит, светлополюсное изображение которого приведено на рис. 3. Такая картина относится либо к псевдоглобулярному перлиту [22], либо к пластинчатому перлиту, когда изображение представляет собой сечение перлитной колонии в направлении, перпендикулярном пластинам цементита. Выполненные измерения показали, что скалярная плотность дислокаций в такой структуре равна  $1.88 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , избыточная плотность дислокаций  $1.80 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , амплитуда внутренних напряжений 275 МПа. Точно такими же количественными параметрами характеризуется структура бездефектного пластинчатого перлита. Поэтому структура на рис. 3 отнесена к структуре бездефектного пластинчатого перлита. Ее объемная доля составляет 10%.

Дислокационная структура всех морфологических составляющих пластинчатого перлита представлена в основном плотными дислокационными сетками. Средняя скалярная плотность дислокаций  $\rho$  в пластинах  $\alpha$ -фазы каждой составляющей перлита приведена в табл. 1. Как видно из таблицы, величины  $\rho$  в бездефектном и дефектном перлите близки по своим значениям, тем не менее, средняя величина  $\rho$  в бездефектном перлите несколько выше. Дислокационная структура в перлите поляризована, на что указывают изгибные экстинкционные контуры на электронно-микроскопических изображениях тонкой фольги [27, 28]. Как правило, эти контуры

начинаются от границ зерен перлита, которые и являются основными причинами кривизны–кручения кристаллической решетки стали. Определены амплитуда кривизны–кручения кристаллической решетки  $\chi$  и избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm}$  в пластинах  $\alpha$ -фазы (феррита). Эти данные также приведены в табл. 1. В исходном состоянии в стали 40X во всех морфологических составляющих пластинчатого перлита дислокационная структура значительно поляризована, тем не менее, везде выполняются условия:  $\chi = \chi_{\text{пл}}$ ,  $\rho > \rho_{\pm}$ ,  $\sigma_{\text{л}} > \sigma_{\text{д}}$  ( $\sigma_{\text{л}}$  – напряжение сдвига (или “ле-са” дислокаций), поля напряжений, создаваемые дислокационной структурой;  $\sigma_{\text{д}}$  – дальнедействующие напряжения (или локальные), возникающие там, где присутствует избыточная плотность дислокаций). Как отмечалось выше, в исходном состоянии стали 40X наряду с зернами пластинчатого перлита присутствуют зерна феррита, которые в своем объеме не содержат частиц цементита. Поэтому в феррито-перлитных сталях зерна такого феррита часто называют зернами структурно-свободного феррита [22] (рис. 1, 2). В исследуемой стали фрагменты содержат сетчатую дислокационную структуру.

Исследования показали, что скалярная плотность дислокаций в феррите выше, чем в пластинчатом перлите (табл. 1). Кроме того, величина  $\rho$  в нефрагментированном феррите, хотя и незначительно, но ниже, чем во фрагментированном. Дислокационная структура, как и в пластинчатом перлите, поляризована (внутри ферритных зерен присутствуют изгибные экстинкционные контуры), однако поляризована полностью. Тем не менее, в нефрагментирован-

**Таблица 1.** Количественные параметры тонкой структуры образцов стали 40X в исходном состоянии

Морфологическая составляющая матрицы стали	Скалярная плотность дислокаций	Избыточная плотность дислокаций	Кривизна–кручение кристаллической решетки	Амплитуда внутренних напряжений	
	$\rho$ , $10^{10}$ см $^{-2}$	$\rho_{\pm}$ , $10^{10}$ см $^{-2}$		напряжения сдвига	локальные напряжения
	$\rho$ , $10^{10}$ см $^{-2}$	$\rho_{\pm}$ , $10^{10}$ см $^{-2}$	$\chi$ , см $^{-1}$	$\sigma_{л}$ , МПа	$\sigma_{д}$ , МПа
<b>Пластинчатый перлит</b>					
Бездефектный	1.88	1.80	450	275	275
Дефектный	1.69	1.56	390	260	250
В перлите	1.83	1.74	435	270	265
<b>Феррит</b>					
Нефрагментированный	2.43	2.43	620	310	310
Фрагментированный	2.79	2.79	730 (695 – пл. 35 – упр.)	335	380 (335 – пл. 45 – упр.)
В феррите	2.61	2.61	675 (655 – пл. 20 – упр.)	320	345 (320 – пл. 25 – упр.)
Средние в материале	1.99	1.91	485 (480 – пл. 5 – упр.)	289	285 (280 – пл. 5 – упр.)

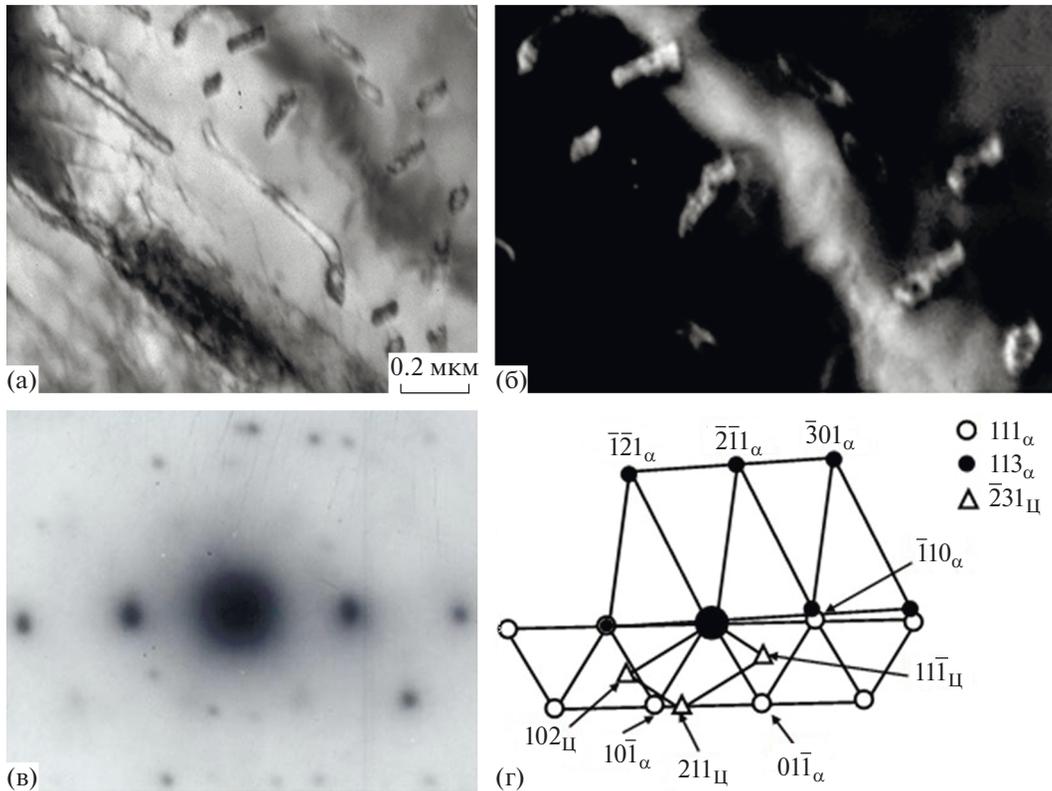
Примечание: пл. – пластический, упр. – упругий.

ном феррите выполняются условия:  $\chi = \chi_{пл}$ ,  $\rho = \rho_{\pm}$  и  $\sigma_{л} = \sigma_{д}$ . Это означает, что изгиб–кручение кристаллической решетки нефрагментированного феррита носит пластический характер. Иная картина складывается во фрагментированном феррите. Расчеты показали, что во фрагментах  $\rho < \rho_{\pm}$ . Это означает, что во фрагментированном феррите имеет место упруго–пластический изгиб, т.е. выполняются условия:  $\chi = \chi_{пл} + \chi_{упр}$ , а  $\sigma_{д} = \sigma_{д}^{пл} + \sigma_{д}^{упр}$ .

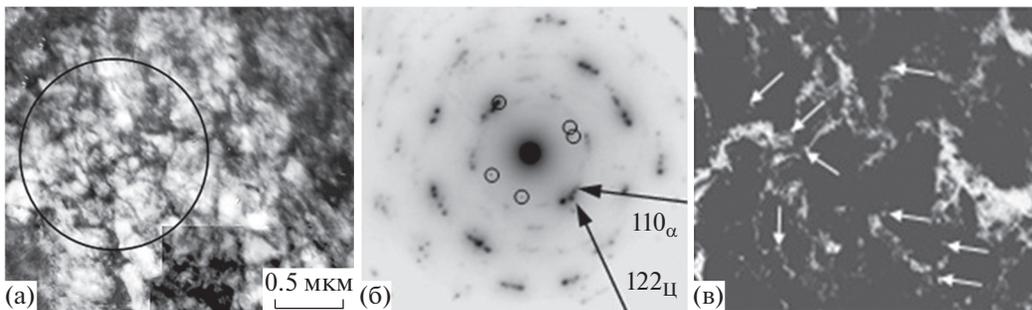
#### “Черновая” обработка

Первой отличительной особенностью структуры пластинчатого перлита является наличие в материале зерен с разрушенным перлитом. В таких зернах пластины цементита разрушены и представляют собой отдельные осколки разного размера. Один из таких примеров приведен на рис. 4. На этом же рисунке приведены дифракционная картина и ее индцированная схема. Темнопольное изображение, полученное для близко расположенных рефлексов  $\alpha$ -фазы и цементита, подтверждает наличие частиц цементита. Фактически такая структура является ферритокарбидной смесью, но здесь и в дальнейшем будем называть ее “разрушенным перлитом”. Объемная доля такой структуры составляет 10% от материала в целом. По границам зерен разрушенного перлита, как правило, находятся частицы цементита пластинчатой формы.

Второй отличительной особенностью структуры пластинчатого перлита в стали после “черновой” обработки является наличие фрагментированного перлита (рис. 5). Известно, что под влиянием какого-либо воздействия на материал внутри цементитных пластин вследствие перестройки дислокационной структуры могут образовываться малоугловые границы, что приводит к возникновению фрагментированного [22, 29] или, как его еще называют [21], субзеренного перлита. Формирование субзеренных границ и скоплений дислокаций отмечалось ранее в отожженной перлитной стали [30, 31], а также в отпущенных сталях [32]. Известно, что накопление дислокаций влечет за собой фрагментацию материала [33] – образование разориентированных объемов, разделенных границами дислокационного типа. Известно также, что в ОЦК–металлах и сплавах формируется фрагментированная субструктура на заключительной стадии активной деформации, предшествующей разрушению [34, 35]. Образование фрагментов в пластинчатом перлите было отмечено неоднократно [21, 22, 36–38]. Фрагментированная субструктура представляет тип субструктуры, в которой при определенной степени ее совершенства по границам фрагментов начинают зарождаться и развиваться микротрещины [35, 39], после слияния которых может образоваться магистральная разрушающая трещина. Совершенствование фрагментированной субструктуры уменьшает пластичность материала, а ее разрушение – увеличивает [34, 35].



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры разрушенного пластинчатого перлита в стали 40X после черновой обработки: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное для близко расположенных рефлексов  $10\bar{1}\alpha$ -фазы и  $211$  цементита; в – дифракционная картина, полученная с участка (а); г – е индцированная схема (присутствуют рефлексы  $111$  и  $113\alpha$ -фазы и  $231$  цементита).



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение фрагментированного перлита в стали 40X после черновой обработки: а – светлопольное изображение; б – дифракционная картина, полученная с участка, отмеченного на (а) окружностью, кружками выделены рефлексы кристаллической решетки цементита; в – темнопольное изображение, полученное для близко расположенных рефлексов  $110\alpha$ -фазы и  $122$  цементита, белыми стрелками отмечены частицы цементита, расположенные внутри и на границах фрагментов.

В перлитной стали может наблюдаться фрагментация двух типов – первичная и вторичная [22, 29]. Первичная фрагментация сохраняет (слегка искаженной) структуру пластин цементита, которые разделены малоугловыми границами, расположенными в плоскостях, перпендикулярных главной оси цементитной пластины. С боко-

вых сторон фрагменты (субзерна) ограничены пластинами цементита и обладают анизотропной формой. Особенностью первичных фрагментов является то, что их поперечный размер соответствует толщине ферритных пластин. При вторичной фрагментации образуются дислокационные стенки как поперек, так и вдоль пластин  $\alpha$ -фазы.

Она разрушает перлитные колонии, создавая в структуре хаос. Образуются изотропные фрагменты  $\alpha$ -фазы, границы которых частично окаймлены цементитом. Такие участки представляют собой смесь зерен  $\alpha$ -фазы и цементита (рис. 5). Различные отклонения от нормального строения феррито-цементитной смеси обуславливают неоднородность механических свойств в локальных участках колоний перлита. Характер расположения дефектов строения перлита определяет места зарождения зон локализации течения, образования трещин. Таким образом, “черновая” обработка материала привела к образованию вторично фрагментированного перлита. Доказательством того, что эта структура образовалась из пластинчатого перлита, являются дифракционная картина (рис. 5б), на которой отмечены рефлексы, принадлежащие кристаллической решетке цементита, и темнопольное изображение (рис. 5в), полученное в случае близко расположенных рефлексов  $\alpha$ -фазы и цементита. На темнопольном изображении отчетливо видны частицы цементита округлой формы, находящиеся внутри и на границах фрагментов  $\alpha$ -фазы бывшего перлита. Объемная доля такой структуры составляет 10% от объема материала в целом. В стали после черновой обработки встречаются лишь единичные микротрещины, но опасность разрушения все-таки присутствует.

Изучена внутренняя структура всех морфологических составляющих стали. Были измерены и рассчитаны скалярная плотность дислокаций, ширина изгибных экстинкционных контуров, по которым затем определены амплитуда кривизны–кручения кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, избыточная плотность дислокаций и амплитуда внутренних напряжений на различных участках материала. Полученные данные приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, во всех морфологических составляющих пластинчатого перлита скалярная плотность дислокаций существенно возросла. Возросла она и в феррите, хотя и не столь значительно. По-прежнему величина скалярной плотности дислокаций в феррите больше, чем в перлите. Как и в исходном состоянии, во всех морфологических составляющих как перлита, так и феррита присутствуют изгибные экстинкционные контуры, что свидетельствует об изгибе–кручении кристаллической решетки. Были определены средние ширины изгибных экстинкционных контуров отдельно в каждой морфологической составляющей перлита и феррита. Из средней ширины изгибного экстинкционного контура, как и прежде, были определены следующие параметры структуры: амплитуда кривизны–кручения кристаллической решетки  $\chi$ , избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm}$  и амплитуда внутренних локальных напряжений. Полученные параметры также приведены в табл. 2. Изгиб–

кручение кристаллической решетки в нефрагментированной структуре перлита и феррита носит чисто пластический характер, во фрагментированной – упруго-пластический, т.е. в нефрагментированной структуре  $\rho \geq \rho_{\pm}$ , во фрагментированной  $\rho < \rho_{\pm}$  и  $\chi = \chi_{пл} + \chi_{упр}$ . Видно также, что величины  $\chi_{упр}$  во фрагментах и перлита, и феррита меньше  $\chi_{пл}$ . В перлите эта разница в  $\sim 3.5$  раза, в феррите – в  $\sim 1.5$  раза и, тем не менее, существует вероятность возникновения микротрещин именно в этих местах. Но так как объемная доля фрагментированного перлита в материале составляет 10%, а феррита 5%, то даже возникшие микротрещины не смогут привести к разрушению материала. Отметим, что микротрещин после черновой обработки материала ни в одной морфологической структуре обнаружено не было.

Во всех морфологических составляющих структуры была определена амплитуда внутренних напряжений: локальных  $\sigma_d$  и напряжений сдвига  $\sigma_L$ . Полученные данные также представлены в табл. 2. Из сравнения данных следует, что в нефрагментированной структуре и перлита, и феррита всегда выполняется условие  $\sigma_L > \sigma_d$ , во фрагментированной –  $\sigma_L < \sigma_d$ . Если во фрагментированном перлите упругая составляющая внутренних локальных напряжений все-таки меньше упругой составляющей, то во фрагментированном феррите  $\sigma_d^{упр}$  превышает  $\sigma_d^{пл}$  в 1.7 раза. Это означает, что наиболее вероятно образование микротрещин именно во фрагментированном феррите.

#### *“Получистовая” обработка*

Объемная доля пластинчатого перлита с искривленными пластинами цементита в исходном состоянии стали и в состоянии после черновой обработки образцов в целом по материалу составляла менее 1%, поэтому при обработке количественных параметров ее не принимали во внимание. Теперь объемная доля этой структуры составляет 15% от общего объема материала (рис. 6в, 7б, 8). Дефектный перлит оказался частично фрагментирован – в отдельных пластинах  $\alpha$ -фазы появились первичные фрагменты (рис. 6г). Первичная фрагментация встречается и в бездефектном пластинчатом перлите с изогнутыми пластинами цементита (рис. 7б). В пластинчатом разрушенном перлите сохранились отдельные пластины цементита в виде кусков, осколков. Это хорошо видно на темнопольном изображении (рис. 8б), полученном в случае близко расположенных рефлексов  $\alpha$ -фазы и цементита (рис. 8в, 8г). Другой пример пластинчатого разрушенного перлита представлен на рис. 9. Зерна разрушенного перлита находятся между зернами бездефектного пластинчатого перлита с искривленными пластинами цементита и фрагментированного

**Таблица 2.** Количественные параметры тонкой структуры образцов стали 40X после черновой обработки

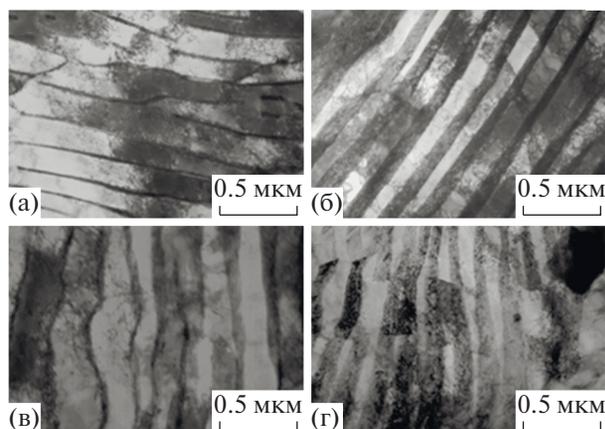
Морфологическая составляющая матрицы стали	Скалярная плотность дислокаций $\rho, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	Избыточная плотность дислокаций $\rho_{\pm}, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	Кривизна–кручение кристаллической решетки $\chi, \text{ см}^{-1}$	Амплитуда внутренних напряжений	
				напряжения сдвига $\sigma_{\text{д}}, \text{ МПа}$	локальные напряжения $\sigma_{\text{д}}, \text{ МПа}$
<b>Пластинчатый перлит</b>					
Бездефектный	2.16	2.12	530	290	290
Дефектный	2.50	2.50	690	315	315
Разрушенный	2.89	1.44	360	340	240
Вторично фрагментированный	3.14	3.14	1010 (785 – пл. 225 – упр.)	355	660 (355 – пл. 305 – упр.)
В перлите	2.46	2.26	610 (580 – пл. 30 – упр.)	310	335 (300 – пл. 35 – упр.)
<b>Феррит</b>					
Нефрагментированный	3.04	2.36	590	350	305
Фрагментированный	2.06	2.06	870 (515 – пл. 355 – упр.)	290	770 (290 – пл. 480 – упр.)
В феррите	2.80	2.80	660 (570 – пл. 90 – упр.)	335	420 (300 – пл. 120 – упр.)
Средние в материале	2.83	2.36	620 (580 – пл. 40 – упр.)	315	350 (300 – пл. 50 – упр.)

Примечание: пл. – пластический, упр. – упругий.

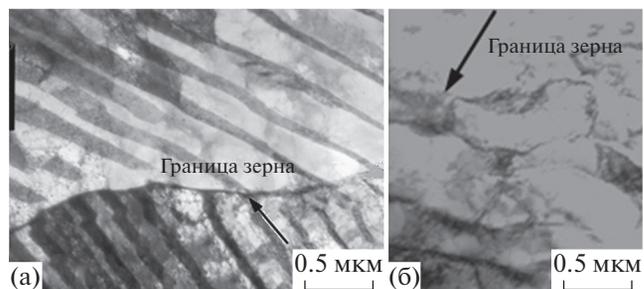
феррита. Пластины цементита разрушены настолько, что сохранились лишь отдельные короткие цементитные пластинки, смещенные относительно друг друга. Направленность перлитной колонии сохраняется.

Как и в описанных выше образцах, была детально изучена структура всех морфологических

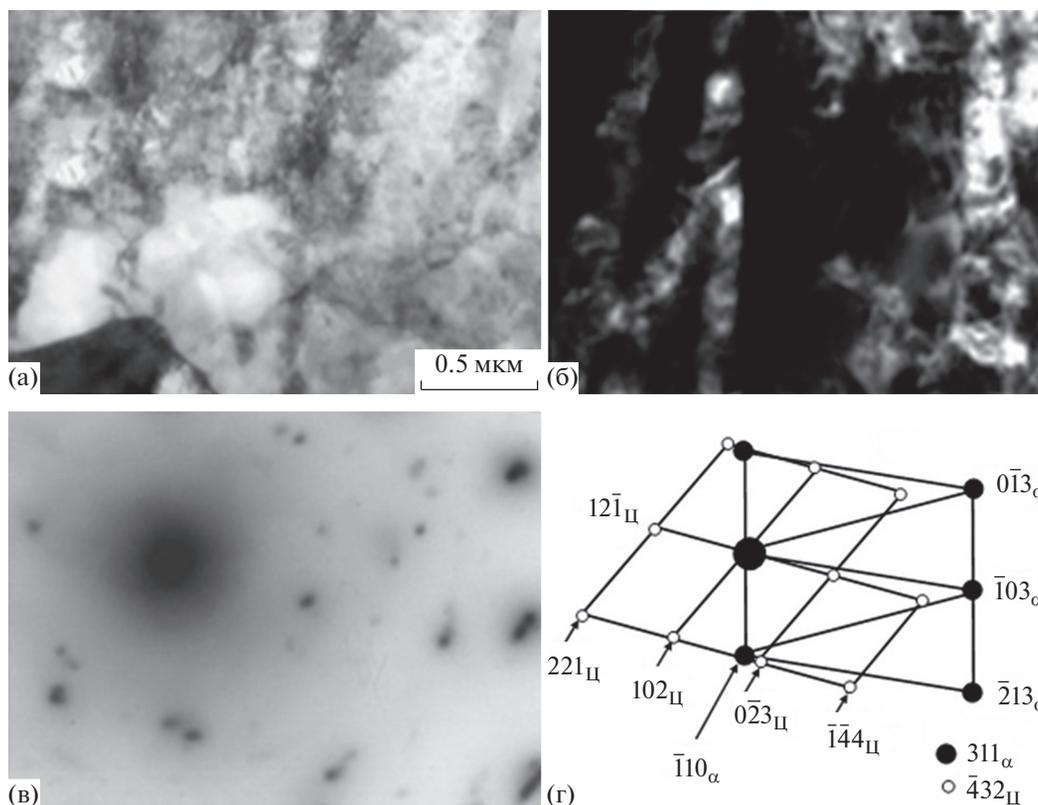
составляющих стали, измерены и рассчитаны скалярная плотность дислокаций, ширина изгибных экстинкционных контуров, по которым затем определены амплитуда кривизны–кручения кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, избыточная плотность дислокаций и амплитуда внутренних напряжений на различных участках материала (табл. 3). “Получистовая” обработка образца привела к изменениям количественных параметров. Во-первых, скалярная плотность дислокаций существенно увеличилась во всех морфологических



**Рис. 6.** Типы пластинчатого перлита после получистовой обработки стали 40X: а – бездефектный; б – дефектный; в – бездефектный с искривленными пластинами цементита; г – первично фрагментированный дефектный.



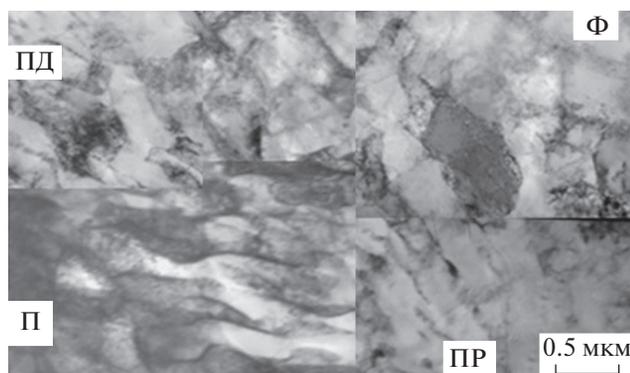
**Рис. 7.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 40X после получистовой обработки; стык двух зерен: а – дефектного пластинчатого перлита; б – бездефектного пластинчатого перлита с изогнутыми пластинами цементита и первичными фрагментами  $\alpha$ -фазы.



**Рис. 8.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 40X после получистой обработки, зерно с практически полностью разрушенным пластинчатым перлитом, в котором сохранились отдельные пластины цементита (отмечены стрелками): а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное для близко расположенных рефлексов  $\bar{1}10_{\alpha}$ -фазы и  $0\bar{2}3_{Ц}$  цементита (Ц); в – микродифракционная картина; г – ее индированная схема (присутствуют рефлексы  $311_{\alpha}$ -фазы и  $\bar{4}32_{Ц}$  цементита).

составляющих стали и в целом по образцу, но вид дислокационной структуры не изменился. Во-вторых, если в разрушенном пластинчатом пер-

лите в образцах после черновой обработки изгиб–кручение кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы носит только пластический характер и  $\chi = \chi_{пл}$ , то после получистой обработки  $\chi = \chi_{пл} + \chi_{упр}$ , т.е. характер изгиба–кручения кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы упруго–пластический и  $\sigma_d = \sigma_d^{пл} + \sigma_d^{упр}$ . По-видимому, это связано с тем, что “черновая” обработка образцов приводит лишь к начальной стадии разрушения пластин цементита – скользящие дислокации разрезают пластины, они начинают делиться на части, образуются разориентированные объемы, разделенные малоугловыми границами дислокационного типа, что в дальнейшем должно привести к фрагментации материала. Но пока разориентация небольшая, изгибные экстинкционные контуры относительно широкие, что свидетельствует о слабом изгибе–кручении кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы. Получистовая обработка образцов привела к большому разрушению цементита (рис. 8, 9). Это подтверждается и тем, что величина  $\rho$  в  $\alpha$ -фазе в среднем в разрушенном перлите возросла в 1.2 ра-



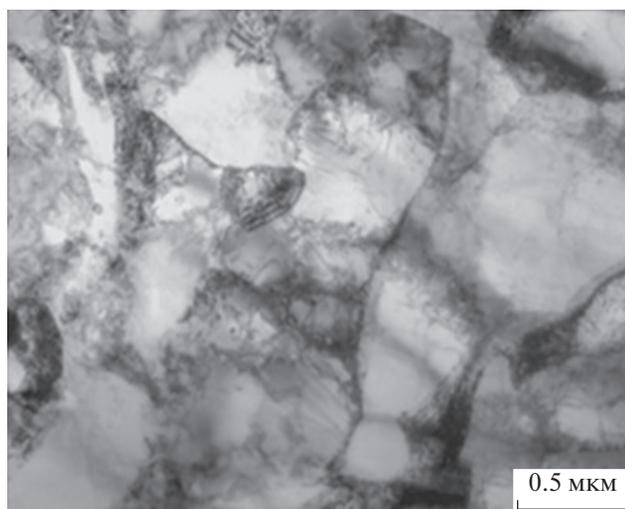
**Рис. 9.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 40X после получистой обработки: П – бездефектный пластинчатый перлит с изогнутыми пластинами цементита; ПР – разрушенный пластинчатый перлит; Ф – фрагментированный феррит.

**Таблица 3.** Количественные параметры тонкой структуры образцов стали 40X после получистой обработки

Морфологическая составляющая матрицы стали	Скалярная плотность дислокаций	Избыточная плотность дислокаций	Кривизна–кручение кристаллической решетки	Амплитуда внутренних напряжений	
				напряжения сдвига	локальные напряжения
	$\rho, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	$\rho_{\pm}, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	$\chi, \text{ см}^{-1}$	$\sigma_{\text{д}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{л}}, \text{ МПа}$
<b>Пластинчатый перлит</b>					
Бездефектный	2.65	2.0	500	325	280
Бездефектный с изогнутыми пластинами	2.55	1.72	430	320	260
Дефектный	3.64	1.52	380	380	245
Разрушенный	3.29	3.29	990 (820 – пл. 170 – упр.)	360	590 (360 – пл. 230 – упр.)
В перлите	3.0	2.07	550 (520 – пл. 30 – упр.)	310	325 (280 – пл. 45 – упр.)
<b>Феррит</b>					
Фрагментированный	3.83	3.72	930	390	385
В феррите	3.83	3.72	930	390	385
Средние в материале	3.17	2.40	625 (600 – пл. 25 – упр.)	355	335 (300 – пл. 35 – упр.)

Примечание: пл. – пластический, упр. – упругий.

за. Накопление дислокаций повлекло за собой их перераспределение и, как следствие, образование объемов с большой разориентацией. На электронно-микроскопических изображениях это проявляется в уменьшении ширины изгибных экстинкционных контуров, иначе говоря, увеличении  $\chi$  и  $\sigma_{\text{д}}$ .



**Рис. 10.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры фрагментированного феррита в стали 40X после получистой обработки.

В-третьих, получистовая обработка изменила характер изгиба–кручения в ферритной составляющей стали – он стал исключительно пластическим. Это объясняется тем, что такая обработка привела к полной фрагментации феррита. Границы фрагментов стали более четкими, дислокационная структура внутри фрагментов – более совершенной. Это хорошо видно из сравнения рис. 9, 10 (получистовая обработка) с рис. 4, 5 (черновая обработка). Величина  $\rho$  ферритной составляющей в случае второго режима по сравнению с первым увеличилась практически в два раза,  $\chi$  – лишь в 1.1 раза. Локальные внутренние напряжения (дальнодействующие) представлены по-прежнему пластической и упругой составляющими. Пластическая составляющая не изменилась, а упругая уменьшилась. В целом величина локальных напряжений даже несколько уменьшилась.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исходном состоянии сталь 40X представляет собой  $\alpha$ -фазу, образованную пластинчатым перлитом и ферритом в отношении 4 : 1. Пластинчатый перлит состоит из бездефектных (идеальных) областей, зерен с изогнутыми пластинами цемента и пластин цемента с явно выраженной дефектной субструктурой. Фрагменты феррита имеют сетчатую дислокационную структуру.

Феррит включает нефрагментированные и фрагментированные области.

После черновой обработки в структуре пластинчатого перлита выявлены зерна с разрушенным и вторичным фрагментированным перлитом. В разрушенном перлите пластины цементита представляют собой отдельные осколки различных размеров. Объемная доля такой структуры составляет 10% от материала в целом. По границам зерен разрушенного перлита находятся частицы цементита. Вторичный фрагментированный перлит образовался из пластинчатого перлита. В структуре стали 40X после черновой обработки выявлены единичные микротрещины. Во всех морфологических составляющих пластинчатого перлита скалярная плотность дислокаций возросла, присутствуют изгибные экстинкционные контуры. Изгиб—кручение кристаллической решетки в нефрагментированной структуре как перлита, так и феррита носит чисто пластический характер, во фрагментированной — упруго-пластический.

После полустойковой обработки образуется перлит с искривленными пластинами цементита, его объемная доля увеличилась до 15% от общего объема материала. В бездефектном перлите с изогнутыми пластинами цементита происходит первичная фрагментация. Зерна пластинчатого разрушенного перлита находятся между зернами бездефектного перлита с искривленными пластинами цементита и фрагментированного феррита. Направленность перлитной колонии сохраняется. После полустойковой обработки скалярная плотность дислокаций существенно увеличилась во всех морфологических составляющих стали и в целом по образцу, вид дислокационной структуры не изменился. Изгиб—кручение кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы является упруго-пластическим. В ферритной составляющей стали изгиб—кручение носит исключительно пластический характер.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук (грант № МД-486.2020.8), а также РФФИ (проект № 20-08-00044).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reich M.J., Woer A.L., Tanikella N.G., Pearce J.M. // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1642. <https://doi.org/10.3390/ma12101642>
2. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Sosnin K.V. et al. // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. P. 055042. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0672>

3. Wang H., Chi G., Jia Y. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 504. P. 144285. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144285>
4. Chen X.L., Fan G.C., Lin C.H. et al. // *J. Mater. Process. Technol.* 2020. V. 276. P. 116406. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116406>
5. Song B., Luo L., Wang Y.-F. // *Guangxue Jishu/Opt. Tech.* 2008. V. 34. P. 278.
6. Wang H., Yang J., Sun F. // *J. Mater. Process. Technol.* 2020. V. 276. P. 116401. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116401>
7. Uthayakumar M., Kumaran T.S., Khan A.M. et al. // *J. Testing Evaluation*. 2020. V. 48. <https://doi.org/10.1520/JTE20180216>
8. Ancuta P.N., Manescu H., Vasile I. // *Roman. Rev. Precision Mechatronics*. 2018. V. 2015. P. 37.
9. Yin J., Wen J.-J. // *Yantu Gongcheng Xuebao/Chinese J. Geotech. Eng.* 2012. V. 34. P. 98.
10. Zhou K., Ding H., Wang R. et al. // *Tribol. Int.* 2020. V. 143. P. 106040. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106040>
11. Fiza M., Ullah H., Islam S., Chohan F. // *J. Math. Comput. Sci.* 2020. V. 20. P. 43. <https://doi.org/10.22436/jmcs.020.01.05>
12. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Martusevich E.A. et al. // *Metalurgija*. 2018. V. 57. P. 299.
13. Kalusuraman G., Thirumalai Kumaran S., Siva I., Anand Kumar S. // *J. Testing Evaluation*. 2020. V. 48. <https://doi.org/10.1520/JTE20180330>
14. Vigneshwaran S., Uthayakumar M., Arumugaprabu V. // *J. Testing Evaluation*. 2020. V. 48. P. JTE20180593. <https://doi.org/10.1520/JTE20180593>
15. Dellen J., Lynen L., Schwedt A. et al. // *Tribol. Int.* 2020. V. 143. P. 106021. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106021>
16. Mouhamadali F., Equis S., Saeidi F. et al. // *Opt. Las. Eng.* 2020. V. 126. P. 105917. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2019.105917>
17. Hu C., Zhuang K., Weng J. et al. // *Int. J. Mech. Sci.* 2020. V. 167. P. 105273. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2019.105273>
18. Godino L., Pombo I., Girardot J. et al. // *J. Mater. Process. Technol.* 2020. V. 277. P. 116464. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116464>
19. Lv D., Yan C., Chen G. et al. // *Ultrasonics*. 2020. V. 101. P. 106006. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2019.106006>
20. Wang Z., Zhang J., Zhang J. et al. // *J. Mater. Process. Technol.* 2020. V. 276. P. 116400. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116400>
21. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура и конструктивная прочность стали. Новосибирск: Наука, 1993. 280 с.
22. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Попова Н.А. и др. Структурно-фазовые состояния и механизмы упрочнения деформированной стали. Новокузнецк: Полиграфист, 2016. 510 с.
23. Бернштейн М.Л., Владимирская Т.К., Займовский В.А. и др. // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1979. № 2. С. 130.

24. Счастливец В.М., Табачникова Т.И., Яковлева И.Л. // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 84. Вып. 4. С. 61.
25. Окишев К.Ю., Мирзаев Д.А., Счастливец В.М., Яковлева И.Л. // Физика металлов и металловедение. 1998. Т.85. Вып. 2. С. 145.
26. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливец В.М. // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 92. № 3. С. 77.
27. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
28. Хириш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
29. Ветер В.В., Попова Н.А., Игнатенко Л.Н., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1994. № 10. С. 44.
30. Долженков В.И., Лоцманова И.Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1972. № 7. С. 67.
31. Сухомлин Г.Д. // Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 38. № 4. С. 878.
32. Счастливец В.М., Яковлева И.Л., Захаров А.С. // Физика металлов и металловедение. 1980. Т. 49. № 1. С. 138.
33. Конева Н.А., Козлов Э.В. // Изв. вузов. Физика. 1990. № 2. С. 89.
34. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
35. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П. и др. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических материалов. Киев: Наук. думка, 1989. 256 с.
36. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г. // Металлофизика. 1982. Т. 4. № 3. С. 74.
37. Громов В.Е., Козлов Э.В., Базайкин В.И. Физика и механика волочения и объемной штамповки. М.: Недра, 1997. 293 с.
38. Нестерова Е.В., Рыбин В.В., Золоторевский Н.Ю. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 1. С. 47.
39. Козлов Э.В., Теплякова Л.А., Тришкина Л.И. и др. // Прочность и разрушение гетерогенных материалов. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1990. С. 3.

## Study of the Structure of the Surface Layer of Steel 40X after Rough and Semi-Finished Machining

M. V. Pimonov<sup>1,\*</sup>, D. A. Romanov<sup>2,3,\*\*</sup>, H. Chen<sup>3,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, Kemerovo, 650000 Russia*

<sup>2</sup>*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654006 Russia*

<sup>3</sup>*Wenzhou University Institute of Laser and Optoelectronic Intelligent Manufacturing, Wenzhou, 325024 China*

\*e-mail: pimonovmv@kuzstu.ru

\*\*e-mail: romanov\_da@physics.sibsiu.ru

\*\*\*e-mail: chenxizhang@wzu.edu.cn

The results of studies of the microstructure and local fields of internal stresses arising in the surface layer of 40X steel samples processed in two modes: rough and semi-finished (chip removal to a depth of 1.0 and 0.5 mm, respectively) are presented. The internal structure of all morphological components of steel is studied. The scalar dislocation density, the width of the bending extinction contours was measured and calculated, from which the amplitude of the curvature–torsion of the crystal lattice of the forming phases, the excess dislocation density, and the amplitude of internal stresses in different sections of the material were determined. In the initial state, the 40X steel matrix is an  $\alpha$ -phase, a solid solution of carbon and alloying elements in  $\alpha$ -Fe with a bcc lattice. The morphological components of the  $\alpha$ -phase are plate perlite and ferrite. Roughing led to the formation of secondary fragmented perlite. After semi-finishing, lamellar perlite was formed with curved cementite plates.

**Keywords:** machining, cutting, structural steel, transmission electron microscopy.