

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2021

Моделирование и тестовые измерения на нейтронном рефлектометре – малоугловом спектрометре “Горизонт” на импульсном источнике ИН-06 <i>В. С. Литвин, Д. А. Бучный, В. А. Ульянов, В. Г. Сыромятников, А. П. Булкин, А. А. Столяров, Д. Н. Трунов, С. Н. Аксенов, С. И. Поташев, Р. А. Садыков</i>	3
Моделирование бислоя, имитирующего внутреннюю мембрану митохондрий, с использованием подхода coarse-grained молекулярной динамики <i>П. Д. Короткова, А. А. Юрченко, В. И. Тимофеев, А. Р. Гусельникова, А. Б. Шумм, Ю. А. Владимирцов</i>	10
Исследование оптических свойств и радиационной стойкости полипропилена, модифицированного наночастицами Al_2O_3 <i>М. М. Михайлов, В. А. Горончко, С. М. Лебедев</i>	14
Плазменная очистка оптического кварца КУ-1 от алюминиевых пленок <i>А. Е. Городецкий, А. В. Маркин, В. Л. Буховец, В. И. Золотаревский, Р. Х. Залавутдинов, Е. Е. Мухин, А. Г. Раздобарин</i>	19
Формирование и разрушение газонаполненных пузырьков в приповерхностном слое стекла под действием электронно-протонной плазмы <i>Р. Х. Хасанишин, Л. С. Новиков</i>	30
Возможность использования хрома в качестве коммутационного материала для $CrSi_2$ <i>Ф. Ю. Соломкин, А. Ю. Самунин, Н. В. Зайцева, Н. В. Шаренкова, Г. Н. Исаченко, К. Л. Самусевич, В. В. Клечковская, А. С. Орехов, Е. В. Ракова, Е. В. Дроздова</i>	38
Масс-спектрометрическое исследование кинетики молекулярно-лучевой эпитаксии $CdTe$ <i>В. И. Михайлов, Л. Е. Поляк</i>	43
Анализ структурных особенностей слабо упорядоченных слоев по данным рентгеновской рефлектометрии и дифракции скользящего падения <i>С. Б. Астафьев, Л. Г. Янусова</i>	56
Влияние наноразмерных слоев YVO_4 и $BiP_xV_{1-x}O_4$ на поверхности InP на термоокисление полупроводника, фазовый состав и морфологию пленок <i>Е. В. Томина, Б. В. Сладкопечев, И. Я. Миттова, С. С. Копытин, В. А. Баранова</i>	62
Элементный анализ материалов методами ионно-пучковой диагностики <i>М. С. Афанасьев, Е. В. Егоров, В. К. Егоров, Г. В. Чучева</i>	73
Когерентное рентгеновское излучение, возбуждаемое расходящимся пучком релятивистских электронов в монокристалле в направлении оси пучка <i>Д. О. Шкурюпат, С. В. Блажевич, А. С. Горлов, А. В. Носков, А. Э. Федосеев</i>	78
Статистические свойства уровней энергии поперечного движения при каналировании электронов в кристалле кремния в условиях динамического хаоса <i>В. В. Сыщенко, А. И. Тарновский</i>	84
Определение микроструктурной ориентации порового пространства пород по РЭМ-изображениям <i>В. А. Кузьмин</i>	89
Влияние лития на структурно-фазовое состояние быстро затвердевшего сплава системы $Al-Mg-Li$ при термической обработке <i>И. А. Столяр, В. Г. Шепелевич, Е. Wendler, И. И. Ташлыкова-Бушкевич</i>	96
Зависимость параметров каскадного размножения частиц от вида атомного потенциала <i>А. И. Толмачев, Л. Форлано</i>	104
Гальваномагнитные свойства пленок системы висмут–сурьма в условиях деформации плоскостного растяжения <i>В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, С. В. Сенкевич, А. В. Суслов</i>	108

Contents

No. 7, 2021

Simulation and Test Measurements on the Neutron Reflectometer and Small-Angle Instrument “Gorizont” on the IN-06 Pulsed Source <i>V. S. Litvin, D. A. Buchnyi, V. A. Ulianov, V. G. Syromyatnikov, A. P. Boulkin, A. A. Stolyarov, D. N. Trunov, S. N. Axenov, S. I. Potashev, R. A. Sadykov</i>	3
Simulation of a Bilayer Mimicking the Inner Mitochondrial Membrane Using Coarse-Grained Molecular Dynamics <i>P. D. Korotkova, A. A. Yurchenko, V. I. Timofeev, A. R. Gusel’nikova, A. B. Shumm, Y. A. Vladimirov</i>	10
Investigation of Radiation Stability of Optical Properties of Polypropylene Modified with Al ₂ O ₃ Nanoparticles <i>M. M. Mikhailov, V. A. Goronchko, S. M. Lebedev</i>	14
Plasma Cleaning of the Optical Quartz KU-1 from Aluminum Films <i>A. E. Gorodetsky, A. V. Markin, V. L. Bukhovets, V. I. Zolotarevsky, R. Kh. Zalavutdinov, E. E. Mukhin, A. G. Razdobarin</i>	19
Formation and Destruction of Gas-Filled Bubbles in the Surface Layer of Glass under the Action of Electron-Proton Plasma <i>R. Kh. Khasanshin, L. S. Novikov</i>	30
Feasibility of Using Chromium as a Switching Material for CrSi ₂ <i>F. Yu. Solomkin, A. Yu. Samunin, N. V. Zaitseva, N. V. Sharenkova, G. N. Isachenko, K. L. Samusevich, V. V. Klechkovskaya, A. S. Orekhov, E. V. Rakova, E. V. Drozdova</i>	38
Mass-Spectrometry Investigation of Kinetics of CdTe Molecular-Beam Epitaxy <i>V. I. Mikhaylov, L. E. Polyak</i>	43
Analysis of Structural Features of Weakly Ordered Layers According to X-Ray Reflectometry and Grazing Incidence X-Ray Diffraction <i>S. B. Astaf’ev, L. G. Yanusova</i>	56
Influence of YVO ₄ and BiP _x V _{1-x} O ₄ Nanoscale Layers on the InP Surface on the Thermal Oxidation of a Semiconductor, Phase Composition and Film Morphology <i>E. V. Tomina, B. V. Sladkoptsev, I. Ya. Mittova, S. S. Kopytin, V. A. Baranova</i>	62
Material Element Analysis by Ion Beam Diagnostics Methods <i>M. S. Afanasiev, E. V. Egorov, V. K. Egorov, G. V. Chucheva</i>	73
Coherent X-Ray Radiation Generated by a Beam of Relativistic Electrons in a Monocrystal in Direction of the Beam Axis <i>D. O. Shkuropat, S. V. Blazhevich, A. S. Gorlov, A. V. Noskov, A. E. Fedoseev</i>	78
Statistical Properties of the Transverse Motion Energy Levels for the Channeling Electrons in Silicon Crystal under Dynamical Chaos Conditions <i>V. V. Syshchenko, A. I. Tarnovsky I</i>	84
Determination of the Microstructural Orientation of the Porous Space from SEM-Images <i>V. A. Kuzmin</i>	89
Lithium Effect on the Structural-Phase State of the Rapidly Solidified Alloy of the Al–Mg–Li System During Heat Treatment <i>I. A. Stoliar, V. G. Shepelevich, E. Wendler, I. I. Tashlykova-Bushkevich</i>	96
Dependence of Parameters of Cascade Particle Multiplication on the Type of Atomic Potential <i>A. I. Tolmachev, L. Forlano</i>	104
Galvanomagnetic Properties of Bismuth–Antimony Films under Conditions of Planar Tensile Strain <i>V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, S. V. Senkevich, A. V. Suslov</i>	108

УДК 539.135.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТЕСТОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА НЕЙТРОННОМ РЕФЛЕКТОМЕТРЕ – МАЛОУГЛОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ “ГОРИЗОНТ” НА ИМПУЛЬСНОМ ИСТОЧНИКЕ ИН-06

© 2021 г. В. С. Литвин^{а, *}, Д. А. Бучный^{а, с}, В. А. Ульянов^б,
В. Г. Сыромятников^б, А. П. Булкин^б, А. А. Столяров^а, Д. Н. Трунов^а,
С. Н. Аксенов^а, С. И. Поташев^а, Р. А. Садыков^а

^аИнститут ядерных исследований РАН,
Москва, 117312 Россия

^бПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
НИЦ “Курчатовский Институт”, Гатчина, 188300 Россия

^сНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, 115409 Россия

*e-mail: vlitvin@inr.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 18.12.2020 г.

Приводятся результаты моделирования методом Монте-Карло и тестовых рефлектометрических экспериментов на нейтронном рефлектометре “Горизонт” (на импульсном источнике нейтронов ИН-06 ИЯИ РАН) после дооборудования установки двухкоординатным детектором с системой позиционирования. Двухкоординатный детектор позволит использовать установку не только для рефлектометрии, но и для малоуглового рассеяния. С помощью Монте-Карло-моделирования получены оценки разрешающей способности установки и спектры пучка нейтронов на образце при различной коллимации. Проведены тестовые эксперименты по рефлектометрии на зеркалах с известными характеристиками. Характеристики совпадают с данными производителя в пределах погрешности 5%, полученной из моделирования.

Ключевые слова: времяпролетный нейтронный рефлектометр, нейтронная рефлектометрия, Монте-Карло-моделирование, импульсный источник нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096021070116

ВВЕДЕНИЕ

Метод нейтронной рефлектометрии предназначен для исследований двумерных нанобъектов – пленок и планарных границ раздела. Современные применения этого метода охватывают самые разнообразные системы, такие как тонкие пленки (полупроводниковые, металлические, полимерные, в том числе многослойные пленки) и слоистые гетероструктуры [1–3], электрохимические границы раздела [4, 5], биологические мембраны [6], адсорбционные слои наночастиц из жидких сред [7–9]. Нейтронная рефлектометрия позволяет получить распределение плотности длины когерентного рассеяния и намагниченности вдоль нормали к поверхности образца. Данный метод также находит применение при анализе шероховатости поверхностей и границ раздела, процессов диффузии, сорбции, окисления. Плос-

кость рассеяния нейтронного пучка может быть, как горизонтальной [10], так и вертикальной [11]. Вертикальная геометрия позволяет исследовать жидкие образцы. Нейтронные рефлектометры можно разделить на две основные группы: работающие на монохроматическом излучении [12, 13] и с использованием времяпролетного метода [14–17].

Полезным инструментом при проектировании и оптимизации экспериментальных установок является моделирование на основе методов Монте-Карло. Программный пакет VITESS (Virtual Instrumentation Tool (for ESS)) предназначен для моделирования нейтронографических установок, работающих как на непрерывных, так и на импульсных источниках [18, 19]. Этот пакет представляет собой набор параллельно выполняемых модулей, каждый из которых симулирует один из

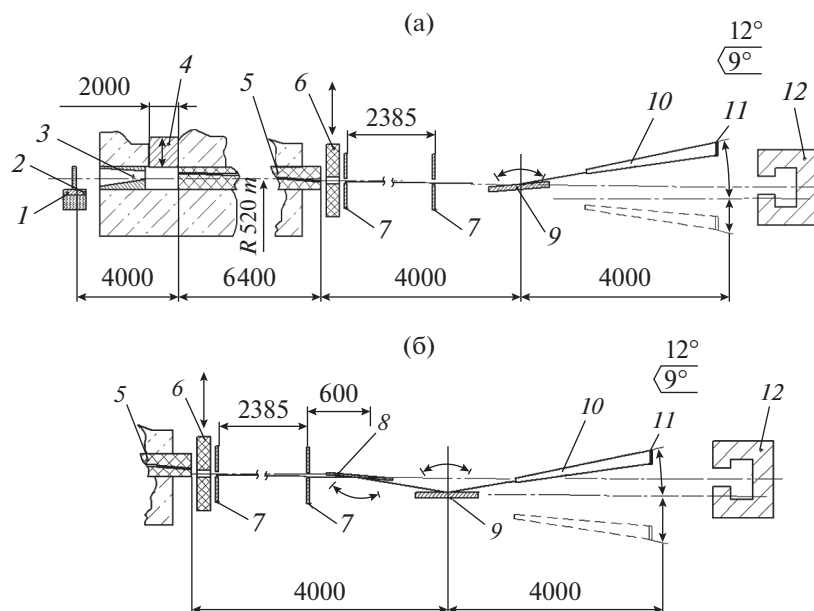


Рис. 1. Схема нейтронного рефлектометра "Горизонт" в конфигурации, используемой в работе (а) и предназначенной для рефлектометрии жидкостей (б): 1 – протонная мишень ИН-06; 2 – водяной замедлитель; 3 – коллиматор; 4 – шиббер; 5 – зеркальный канал нейтроновода; 6 – легкий шиббер; 7 – коллимирующие щели; 8 – отклоняющее суперзеркало; 9 – узел образца; 10 – консоль детектора; 11 – двухкоординатный ПЧД; 12 – ловушка прямого пучка.

основных компонентов установки, таких как коллиматор, нейтроновод, образец и так далее. В настоящей работе при моделировании использовалась версия VITESS 3.4 [20].

В ИЯИ РАН на базе сверхточного линейного ускорителя протонов сооружен комплекс нейтронографических установок [21]. В их число входит установка "Горизонт", которая может работать как в режимах нейтронного рефлектометра с вертикальной плоскостью рассеяния, так и малоуглового спектрометра. Все измерения осуществляются по времяпролетной методике.

КОНСТРУКЦИЯ УСТАНОВКИ

Импульсные источники нейтронов ИН-06 и РАДЭКС работают на базе линейного ускорителя протонов (а также ионов Н⁻) ИЯИ РАН. Источник ИН-06 состоит из вольфрамовой мишени, в которой в результате реакции испарения (spallation process) рождаются нейтроны, и двух лепестковых водяных замедлителей, расположенных над мишенью (толщина 5 см) и под мишенью (толщина 2 см). Установка "Горизонт" работает на нейтронах из верхнего замедлителя, обладающего более мягким спектром. В стандартном режиме работы ускорителя длительность протонного импульса составляет 50 мкс [22] и при необходимости может варьироваться в пределах 0.25–200 мкс [23]. Как показали измерения спектров на каналах установок "Геркулес", МНС и "Кристалл", максимум тепловой части спектра ней-

тронов, попадающих в канал, приходится на 1.3 Å [22]. Протонный ускоритель может работать с частотой повторения импульсов 1, 10, 25 или 50 Гц. При частоте 25 Гц можно проводить измерения на холодных нейтронах, вплоть до 10 Å.

Основными узлами установки (рис. 1) являются нейтроновод, коллимирующая щелевая система, отклоняющее суперзеркало, узел образца и позиционно-чувствительный детектор (ПЧД), установленный на консоли с вакуумируемой трубой. Нейтроновод имеет зеркальный канал длиной 7000 мм, изогнутый в вертикальной плоскости, с поперечным сечением 70 мм (ширина) × 10 мм (высота) и радиусом кривизны 520 м. Канал состоит из 14 плоских секций, расположенных под углом относительно друг друга. Верхняя и боковые стенки каждой секции представляют собой многослойные немагнитные структуры – суперзеркала NiMo/Ti с параметром $m = 2$, а нижняя стенка – Ni-зеркало с $m = 1$ (здесь m – параметр, определяющий кратность превышения критического угла полного отражения нейтронов от данного суперзеркала по отношению к зеркалу с покрытием из природного никеля). Нейтроновод обеспечивает увеличение плотности потока тепловых и холодных нейтронов и минимизирует долю гамма-квантов и высокоэнергетических нейтронов в пучке, падающем на образец.

Система коллимирующих щелей контролирует форму, направление и расходимость попадающего на образец нейтронного пучка, формируя его по высоте в пределах 0–12 мм и по ширине в

пределах 0–70 мм с точностью позиционирования 0.005 мм. Отклоняющее суперзеркало необходимо при исследовании жидких образцов, когда нет возможности изменять угол падения пучка нейтронов, варьируя наклон самого образца. В установке используется многослойное суперзеркало NiMo/TiZr с показателем $m = 2$. Оно позволяет отклонять падающий на образец пучок, задавая угол его падения с точностью 5 угл. с в пределах $\pm 5^\circ$. Узел образца механизирован и дает возможность позиционировать образец в трех направлениях, а также наклонять его относительно оси пучка в двух плоскостях (параллельно и перпендикулярно плоскости рассеяния) в пределах $\pm 5^\circ$ с точностью ± 5 угл. с.

Двухкоординатный ПЧД [24], заполненный газовой смесью на основе ^3He , позволяет наблюдать малоугловое рассеяние при скользящих углах (GISANS) в рефлектометрической моде и анизотропию рассеяния в малоугловой моде. Детектор представляет собой многопроволочную пропорциональную камеру с чувствительной площадью $200 \times 200 \text{ мм}^2$. Разрешение детектора по координате составляет 2.5 и 2 мм (по горизонтали и по вертикали соответственно), а по времени пролета для тепловых нейтронов ($\lambda = 2 \text{ \AA}$) – 16 мкс. Эффективность регистрации нейтронов детектором составляет $\sim 60\%$ при $\lambda = 2 \text{ \AA}$. Консоль, на которой установлен ПЧД, может поворачиваться в вертикальной плоскости относительно оси в плоскости образца, при этом угол обзора детектора изменяется в пределах от 12° сверху и 9° снизу относительно горизонтальной плоскости. Свободный конец может перемещаться в вертикальной плоскости (плоскости рассеяния) с помощью ходовых винтов, которые приводятся в действие шаговым двигателем через ременную передачу. На консоли расположена труба диаметром 400 мм с алюминиевыми окнами, заполняемая ^4He для уменьшения рассеяния нейтронов на воздухе. Труба, заполненная ^4He (под давлением, близким к атмосферному), имеет преимущество перед вакуумируемой в том, что позволяет использовать алюминиевые окна толщиной всего 0.5 мм. В то же время гелий рассеивает приблизительно в 20 раз меньше, чем воздух при тех же условиях.

Основные механизированные узлы установки приводятся в движение шаговыми двигателями, управляемыми программно при помощи контроллеров и компьютера. Связь контроллеров с компьютером осуществляется посредством интерфейса RS-485.

В рефлектометрической моде пучок нейтронов падает на плоскость образца, который может быть наклонен в плоскости рассеяния, что обеспечивает необходимый угол падения нейтронов (рис. 1а). При исследовании жидкостей, когда об-

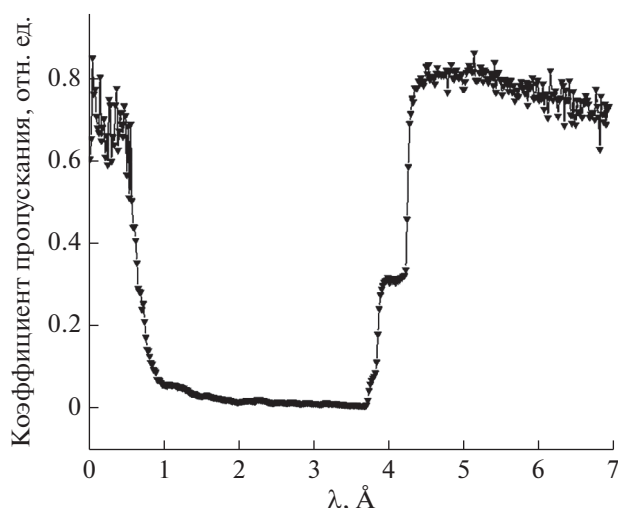


Рис. 2. Отношение спектров прошедшего через Ве-фильтр и исходного нейтронных пучков.

разец невозможно наклонять, необходимый угол падения нейтронов задается с помощью отклоняющего суперзеркала (рис. 1б). Пучок должен быть хорошо сколлимирован только в вертикальной плоскости, в горизонтальной плоскости его ширина может быть такой же, как и у образца. Рассеянные нейтроны регистрируют с помощью двухкоординатного детектора, который располагается симметрично относительно падающего на образец пучка.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Калибровка пролетной базы

Для нейтронографических экспериментов по времяпролетной методике важно точно знать длину пролетной базы, т.е. расстояние от замедлителя до детектора. Была проведена калибровка пролетной базы рефлектометра при помощи бериллиевый фильтра толщиной 5 см. На рис. 2 приведено отношение спектров прошедшего через фильтр и исходного нейтронного пучков. “Ступенька” на полученном спектре должна соответствовать превышению длины волны нейтрона над удвоенным межплоскостным расстоянием d_{100} бериллия. Относительная ширина этой “ступеньки” 2.7% может служить оценкой сверху погрешности по длине волны. Из полученных в ходе калибровочного эксперимента данных с точностью 3% было определено значение пролетной базы установки – 18.7 м.

Моделирование

Спектр нейтронов с поверхности замедлителя, измеренный ранее [21], был заложен в модель установки как спектр источника. Из модельных спектров, приведенных на рис. 3, видно, что зер-

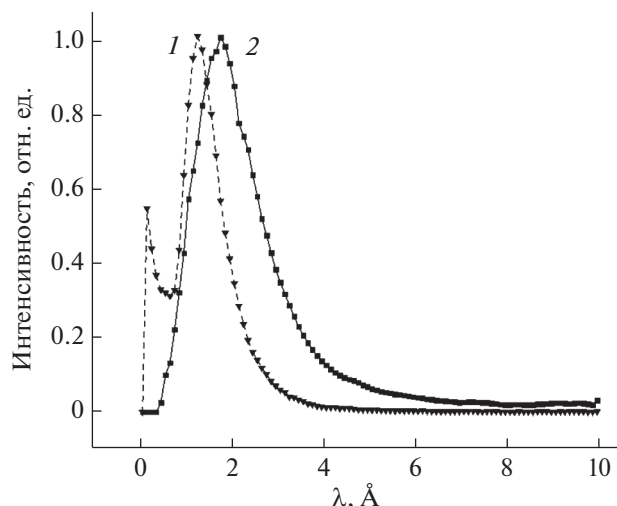


Рис. 3. Модельные спектры пучка на входе (1) и выходе (2) нейтронновода.

кальный изогнутый нейтронновод обеспечивает увеличение плотности потока тепловых и холодных нейтронов (с длиной волны более 2 Å) на образце и не пропускает нейтроны с длиной волны менее 1 Å.

В рефлектометрическом эксперименте необходим компромисс между расходимостью пучка и его интенсивностью. Было проведено моделирование потока нейтронов при различных конфигурациях коллимирующей системы установки с целью ее оптимизации. Было выбрано расстояние между щелями 2385 мм, так как оно является максимально возможным для данной установки. Относительная погрешность рефлектометра по переданному импульсу $\Delta Q/Q$ определяется следующим соотношением [25]:

$$\Delta Q/Q = \{(\Delta T^2 + \tau_p^2 + \tau_{\text{mod}}^2)/T^2 + \Delta\theta^2/\theta^2\}^{1/2}, \quad (1)$$

где τ_p – длительность импульса протонного ускорителя, τ_{mod} – время замедления и диффузии нейтронов в замедлителе, ΔT – временное разрешение детектора, определяемое его толщиной и квантом времени время-цифрового преобразователя, T – время пролета нейтрона, $\Delta\theta$ – расходимость нейтронного пучка в плоскости отражения, θ – угол падения нейтронного пучка на исследуемый образец. Разрешающую способность установки по времени пролета можно считать равной 2% [26]. На рис. 4 приведена зависимость расходимости пучка нейтронов от ширины коллимирующих щелей, определенная по профилю модельного пучка.

Расходимость нейтронного пучка на выходе из нейтронновода, как и критический угол суперзеркал, образующих нейтронновод, являются функцией длины волны. Коллимация подобного пучка нейтронов неминуемо приводит к изменению его

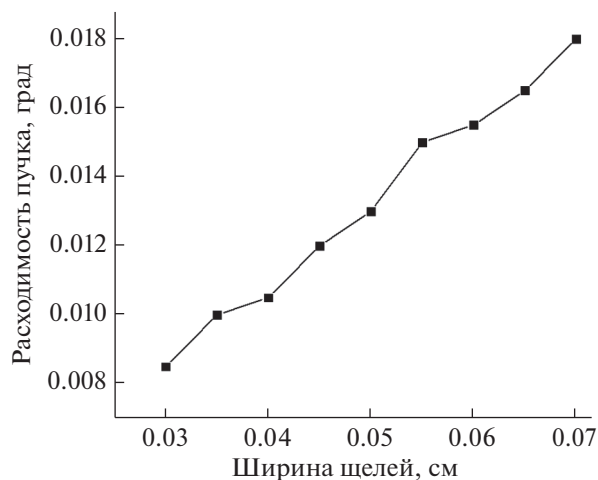


Рис. 4. Зависимость расходимости нейтронного пучка от ширины коллимирующих щелей.

спектра, что нужно учитывать при планировании эксперимента. В ходе моделирования были получены спектры падающего на образец нейтронного пучка в зависимости от ширины коллимирующих щелей (рис. 5). Также измерены спектры в зависимости от высоты щелей относительно оси последней секции нейтронновода (рис. 6).

На основе полученных результатов было решено провести модельный эксперимент и измерения при ширине коллимирующих щелей 0.45 мм и их положении на высоте 3.7 мм относительно выхода из нейтронновода. Согласно графику, на рис. 4, расходимость пучка в данной конфигурации составляет 0.012° , и в соответствии с (1), разрешающая способность установки – 5%. При

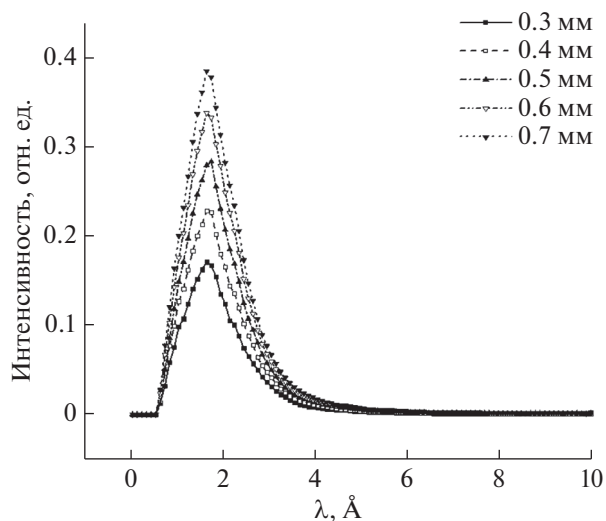


Рис. 5. Модельные спектры нейтронов при различной ширине коллимирующих щелей.

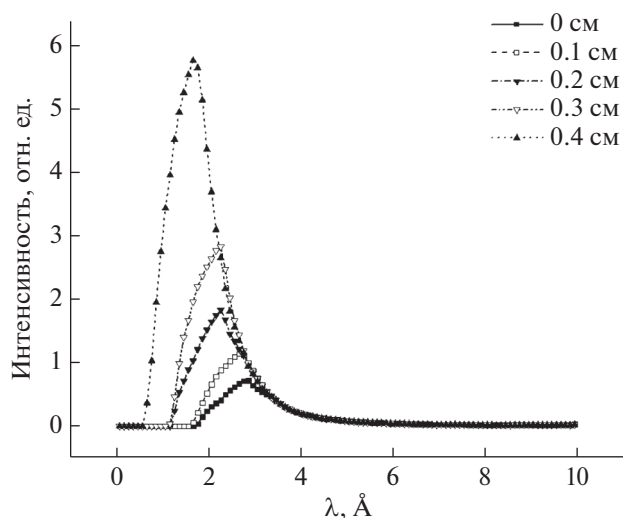


Рис. 6. Модельные спектры нейтронов при разной высоте коллимирующих щелей относительно оси последней секции нейтронновода.

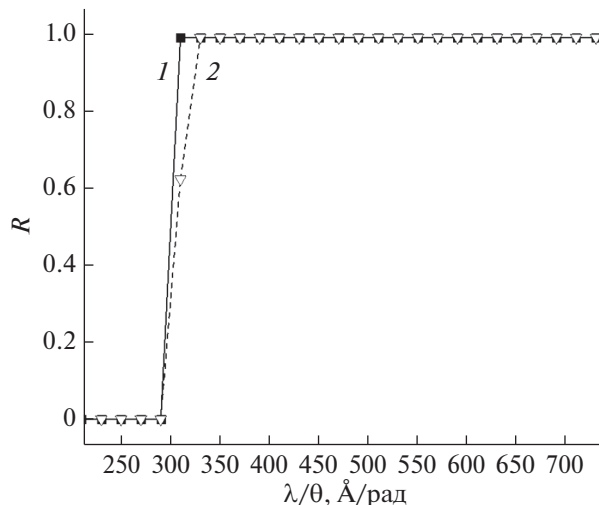


Рис. 7. Сравнение функции показателя отражения нейтронов R , полученной в ходе модельного эксперимента (треугольники), с изначально заданной в модели (квадраты).

этом пучок, падающий на образец, имеет размеры 128.9×0.7 мм.

Также для оценки разрешающей способности установки был проведен модельный рефлектометрический эксперимент с суперзеркалом с $m = 2$, коэффициент отражения которого задается приближенной функцией:

$$R(Q) = R_0 \{1 - \text{th}((Q - mQ_c)/(0.0022 - 0.0002m))\} / 2, \quad (2)$$

где $R_0 = 0.99$ – предельное значение показателя отражения, Q – переданный импульс нейтрона, Q_c – критический переданный импульс для природного Ni, m – коэффициент суперзеркала. Это упрощенная функция, она получена из эмпирической функции отражения суперзеркал, которая используется в программном пакете VITESS [27].

Кривая отражения, полученная в результате этого модельного эксперимента, приведена на рис. 7; критический переданный импульс зеркала, установленного под углом 5.04 мрад к направлению пучка, совпадает с теоретическим с точностью 3.2%. Также из полученных спектров можно оценить интенсивность нейтронов на образце. В модели была задана плотность потока нейтронов с поверхности замедлителя $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ – максимальная плотность, которая может быть достигнута при проектной мощности линейного ускорителя протонов [28]. Полученная в модели интенсивность нейтронов, падающих на образец (в плоскости, перпендикулярной оси пучка), составляет $2.5 \times 10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

С помощью Монте-Карло-моделирования были получены также возможные рефлектометрические кривые при различных частотах повторения

импульсов источника. В качестве образца была выбрана поверхность тяжелой воды. Полученные времяпролетные спектры отраженных нейтронов приведены на рис. 8. Из данных спектров следует, что при частоте 50 Гц неизбежны наложения на импульс холодных нейтронов от предыдущего импульса, а при частоте 25 Гц таких наложений нет. Избежать данного эффекта можно следующими способами: установить частоту работы источника 25 Гц; использовать отклоняющее зеркало – нежелательные длинноволновые нейтроны отразятся, а тепловые пройдут сквозь зеркало; установить прерыватель (чоппер), производящий импульсы с частотой 25 Гц. Последний способ предпочтительней, поскольку позволит другим установкам на источнике ИН-06 работать при частоте 50 и 100 Гц, повышая тем самым скорость измерений.

Тестовые измерения

С целью тестирования установки был проведен рефлектометрический эксперимент на образце NiMo/Ti – нейтронном суперзеркале с известными характеристиками. Ранее характеристики этого суперзеркала были измерены (рис. 9) на нейтронном рефлектометре НР-4М [29] на реакторе ВВР-М в ПИЯФ НИЦ КИ (Гатчина). Были измерены времяпролетные спектры исходного (“пустого”) и отраженного от образца нейтронных пучков, по которым после нормировки на соответствующую интегральную загрузку от монитора (установленного перед образцом) был определен коэффициент отражения (рис. 10). Скачок R при малых λ/θ связан с высоким фоном в коротковолновой части спектра. Из сравнения кривых,

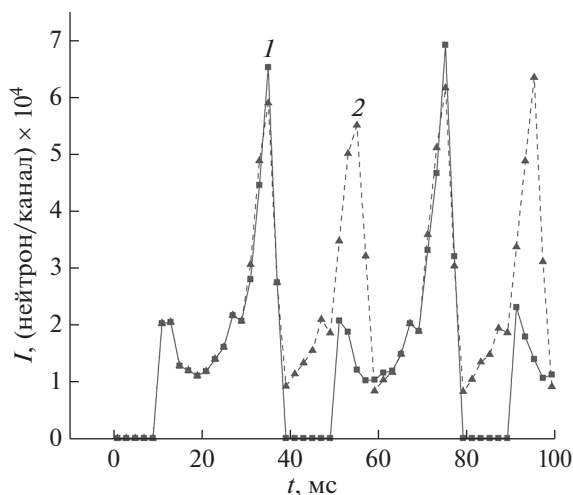


Рис. 8. Времяпролетный спектр отраженных от поверхности тяжелой воды нейтронов, полученный методом Монте-Карло для частот: 25 (1); 50 Гц (2).

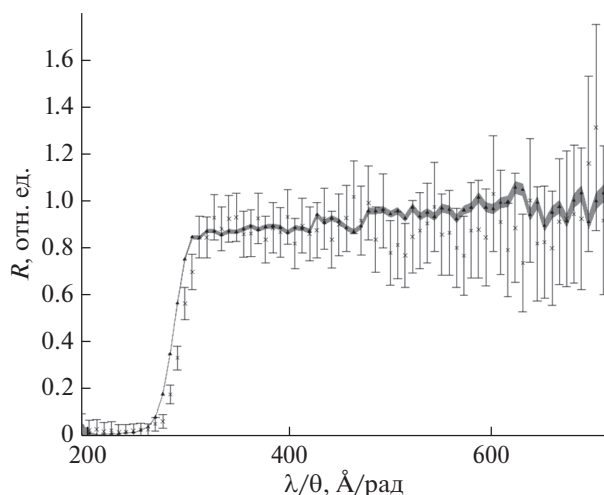


Рис. 9. Относительный коэффициент отражения нейтронов R от суперзеркала NiMo/Ti ($m = 2$) как функция λ/θ , измеренный на рефлектометрах “Горизонт” ИЯИ РАН (крестики) и НР-4М ПИЯФ (треугольники).

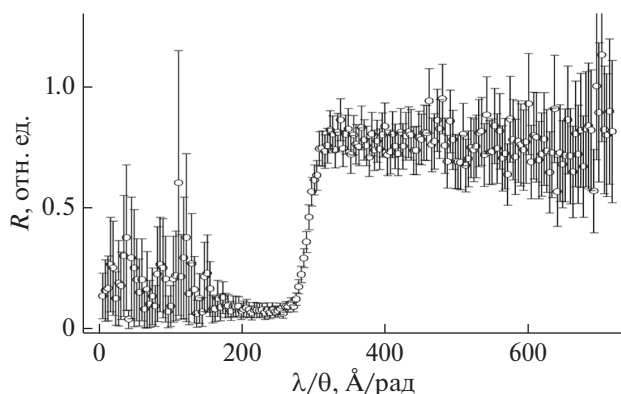


Рис. 10. Относительный коэффициент отражения нейтронов R от суперзеркала NiMo/Ti ($m = 2$) как функция λ/θ , измеренный на рефлектометре “Горизонт” ИЯИ РАН.

полученных на рефлектометрах НР-4М и “Горизонт” (рис. 9), видно, что значения критической длины волны нейтронов, отнесенной к углу падения, совпадают с точностью 5%, что соответствует оценкам разрешения, полученным в ходе моделирования с помощью VITESS. В настоящей работе приводится относительная зависимость $R(\lambda/\theta)$. В дальнейшем на установке “Горизонт” планируется проводить также измерения абсолютного значения R . Для этого необходимо точно выставлять образец, чтобы пучок полностью падал на его поверхность, а также проводить калибровку ПЧД для исключения пространственной неоднородности эффективности регистрации нейтронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нейтронный рефлектометр “Горизонт” на импульсном источнике нейтронов ИН-06 ИЯИ РАН был дооборудован двухкоординатным детектором с системой позиционирования, что позволит использовать установку не только для рефлектометрии, но и для малоуглового рассеяния.

С помощью моделирования методом Монте-Карло была получена зависимость расходимости и спектров нейтронного пучка от геометрических параметров коллимирующей системы рефлектометра и выработаны рекомендации для обеспечения оптимального режима измерений. Были проведены испытания установки, получены экспериментальные спектры нейтронов. На основании данных Монте-Карло-моделирования и тестового эксперимента была получена оценка разрешения по переданному импульсу в режиме рефлектометра, составляющая 5% при высоте щелей 0.45 мм и расстоянии между ними 2385 мм. Ожидаемая интенсивность нейтронов на образце в режиме рефлектометра может достигать $2.5 \times 10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Были проведены тестовые измерения на образце суперзеркала с известными характеристиками. Полученные на установке “Горизонт” значения критических переданных импульсов согласуются с точностью 5% с данными, полученными на рефлектометре НР-4М ПИЯФ. Работа выполнена на УНУ “Линейный ускоритель ионов водорода и импульсный источник нейтронов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matveev V.A., Pleshanov N.K., Bulkin A.P., Syromyatnikov V.G. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 340. P. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012086>
2. Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г. Рефлектометрия поляризованных нейтронов. М.: Физматлит, 2013. 224 с.
3. Жакетов В.Д., Петренко А.В., Вдовичев С.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 20. <https://doi.org/10.1134/S0207352819060155>

4. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bodnarchuk V.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 424. P. 378. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.290>
5. Avdeev M.V., Rulev A.A., Ushakova E.E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 486. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.241>
6. Belicka M., Gerelli Yu., Kucerka N., Fragneto G. // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 6275. <https://doi.org/10.1039/C5SM00274E>
7. Гапон И.В., Петренко В.И., Авдеев М.В., Булавин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 8.
8. Kubovcikova M., Gapon I.V., Zavisova V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 427. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.104>
9. Nagornyi A.V., Petrenko V.I., Rajnak M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 473. P. 912. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.197>
10. Choi D., Lee J., Phan M.D. et al. // Physica B. 2018. V. 551. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.040>
11. Mattauch S., Ioffe A., Lott D., Menelle A., Ott F., Medic Z. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 711. P. 012009. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/711/1/012009>
12. Devishvili A., Zhernenkov K., Dennison A.J.C. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. P. 025112. <https://doi.org/10.1063/1.4790717>
13. Botyán L., Merkel D.G., Nagy B. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2013. V. 84. P. 015112. <https://doi.org/10.1063/1.4770129>
14. Avdeev M.V., Bondarchuk V.I., Lauter-Pasyuk V.V. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 251. P. 012060. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/251/1/012060>
15. Mattauch S., Koutsioubas A., Rucker U. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2018. V. 51. P. 646. <https://doi.org/10.1107/S1600576718006994>
16. Булавин Л.А., Петренко В.И., Авдеев М.В., Ульянов В.А. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 1014. <https://doi.org/10.7868/S0023476117060029>
17. Nikitenko Y.V., Petrenko A.V., Gundorin N.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. P. 466. <https://doi.org/10.1134/S1063774515030104>
18. Wechsler D., Zsigmond G., Streffer F., Mezei F. // Neutron News. 2000. V. 11. № 4. P. 25. <https://doi.org/10.1080/10448630008233764>
19. Wechsler D., Zsigmond G., Streffer F., Mezei F. // Neutron News. 2000. V. 11. № 4. P. 25. <https://doi.org/10.1080/10448630008233764>
20. Zandler C., Lieutenant K., Nekrassov D., Fromme M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 528. P. 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/528/1/012036>
21. Алексеев А.А., Садыков Р.А., Клементьев Е.С., Литвин В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 3. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0207352814120026>
22. Litvin V.S., Trounov V.A., Ulyanov V.A., Boukine A.P. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 340. P. 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012032>
23. Рябов Ю.В., Грачев М.И., Каманин Д.В. и др. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 5. С. 957.
24. Балушкин А.В., Богдзель А.А., Журавлев В.В., Кутузов С.А. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 5. С. 961.
25. Литвин В.С., Трунов В.А., Булкин А.П., Ульянов В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 11. С. 3.
26. Кузнецов С.П., Мешков И.В., Садыков Р.А., Литвин В.С. // Краткие сообщения по физике. 2013. № 9. С. 3.
27. VITeSS Tool Generate Mirror Files. Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 2013. https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/grossgeraete/mi_neutronen/vitess/vitess3-3a.7z
28. Сидоркин С.Ф., Контелов Э.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 6. С. 97. <https://doi.org/10.7868/S0207352813060176>
29. Syromyatnikov V.G., Pleshanov N.K., Pushenkov V.M. Four-Modes Neutron Reflectometer NR-4M. Preprint 2619. Gatchina: PNPI RAS, 2005. 47 p.

Simulation and Test Measurements on the Neutron Reflectometer and Small-Angle Instrument “Gorizont” on the IN-06 Pulsed Source

V. S. Litvin^{1,*}, D. A. Buchnyi^{1,3}, V. A. Ulianov², V. G. Syromyatnikov², A. P. Boulkin², A. A. Stolyarov¹, D. N. Trunov¹, S. N. Axenov¹, S. I. Potashev¹, R. A. Sadykov¹

¹Institute for Nuclear Research RAS, Moscow, 117312 Russia

²Peterburg Institute for Nuclear Physics NRC Kurchatov Institute, Gatchina, 188300 Russia

³National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: vlitvin@inr.ru

The results of Monte Carlo simulation and test reflectometry experiments on the “Gorizont” neutron reflectometer (on the IN-06 pulsed neutron source at INR RAS) after its upgrade with a two-dimensional detector with a positioning system are presented. The two-dimensional detector makes it possible to use the instrument not only for neutron reflectometry, but also for small angle neutron scattering. Estimates of the instrument resolution and the spectra of the neutron beam at different collimations have been obtained using Monte Carlo simulation. Test reflectometry experiments have been performed on mirrors with known characteristics. The characteristics match the manufacturer’s data with an error of 5%, obtained from the simulation.

Keywords: time-of-flight neutron reflectometry, neutron reflectometer, Monte Carlo simulation, pulsed neutron source.

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ БИСЛОЯ, ИМИТИРУЮЩЕГО ВНУТРЕННЮЮ МЕМБРАНУ МИТОХОНДРИЙ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДА COARSE-GRAINED МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2021 г. П. Д. Короткова^{a, *}, А. А. Юрченко^b, В. И. Тимофеев^{c, d},
А. Р. Гусельникова^b, А. Б. Шумм^{a, e}, Ю. А. Владимиров^{a, b, c}

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

^bРоссийский национальный исследовательский медицинский университет
им. Н.И. Пирогова, Москва, 117997 Россия

^cИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, Москва, 119333 Россия

^dНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Москва, 123182 Россия

^eФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: korotkovapol@gmail.com

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 10.01.2021 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Во временном промежутке 10 мкс методом молекулярной динамики с использованием подхода coarse-grained смоделирована система, содержащая 128 молекул дилинолеил фосфатидилхолина и молекулы воды в качестве растворителя. Получена стабильная в течение 10 мкс структура фосфолипидного бислоя.

Ключевые слова: молекулярная динамика, дилинолеил фосфатидилхолин, модель coarse-grained.

DOI: 10.31857/S1028096021070098

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование методом молекулярной динамики позволяет рассмотреть биологические процессы на уровне атомов. Однако расчет полноатомной модели этим методом занимает много времени, поэтому для некоторых систем целесообразно использовать подход coarse-grained (крупнозернистый). Одним из методов в реализации такого подхода является использование силового поля Martini [1]. Это позволяет уменьшить время, затрачиваемое на расчеты, за счет упрощения системы: создаются частицы, символизирующие четыре тяжелых атома, и соединенные с ними атомы водорода.

Только за 2020 г. был проведен ряд расчетов с использованием данного метода. Так, в [2] была построена система, в которой был показан фазовый переход липида C12 (1-додецил-3-метилимидазолия тетрафторбората), что было бы очень сложно осуществить при расчете полноатомной

модели. Модель может воспроизводить основные структурные особенности заряженных липидов. Например, в широком диапазоне температур были воспроизведены пространственная неоднородность и плотность системы [2]. Y. Liu и соавторы представили метод, позволяющий объединить подход coarse-grained и метод полноатомной молекулярной динамики, что позволяет сократить время расчетов, сохраняя при этом достаточную точность [3].

Задача заключалась в том, чтобы проверить возможность и оценить потенциал использования подхода coarse-grained и, в частности, силового поля Martini при моделировании липидных бислоев, имитирующих биологические мембраны. В настоящей работе рассматривали бислой, состоящий из 128 молекул дилинолеил фосфатидилхолина (DLiPC). Фосфатидилхолины – это один из самых распространенных классов липидов во внутренней мембране митохондрий [4], в

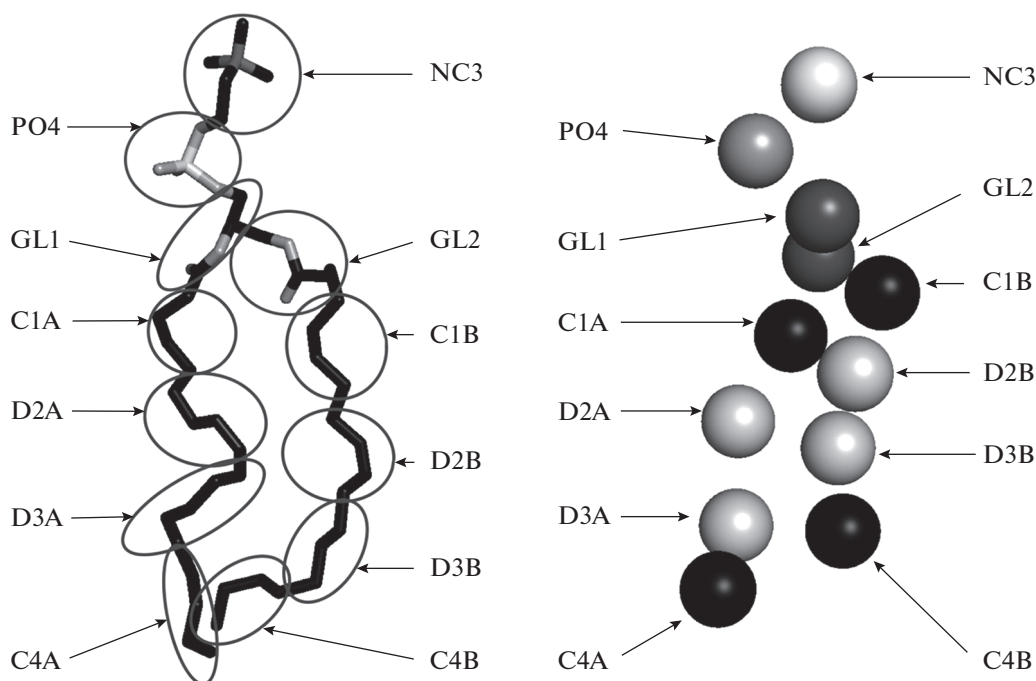


Рис. 1. Модель молекулы DLiPC: а – полноатомная; б – в силовом поле Martini. Отмечены группы атомов, каждая из которых объединяется в частицу при моделировании системы с использованием силового поля Martini.

которой происходят процессы, непосредственно связанные с запрограммированной гибелью клеток [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Моделирование было проведено с применением подхода coarse-grained. Для этого был задействован веб-сервис CHARMM-GUI, с помощью которого можно работать с силовыми полями Martini, используемыми при таком подходе [6]. Прямоугольная ячейка содержала 128 молекул DLiPC и 0.15 М KCl. Для моделирования было выбрано силовое поле Martini22p [7, 8]. Моделирование проведено с помощью программного пакета Gromacs 2019.1 (SoftwareX) [9]. Минимизацию потенциальной энергии и релаксацию системы осуществляли с шагом 1 фс при максимальной силе поля 1000 кДж/моль/нм. *NPT*- и *NVT*-уравновешивания системы проводили при $T = 310$ К и 1 атм соответственно. В качестве контролирующей температуру и давление алгоритмов использовали термостат Берендсена [10] и баростат Паринелло–Рахмана [11] с шагом 1 фс в течение 500 нс каждый. Продуктивное моделирование проводили с шагом 1 фс в течение 10 мкс. Результаты для всех моделей бислоев изучали с помощью программ VMD 1.9.3 [12] и PyMol 1.8 (Schrodinger LLC).

Для расчетов был использован компьютер с видеокартой GeForce GTX 1080 и центральным процессором Intel Core i9-990.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

При моделировании бислоя DLiPC с помощью подхода coarse-grained с силовым полем Martini молекула липида представлена в виде виртуальных объектов, каждый из которых объединяет в себе несколько атомов. В силовом поле Martini используются группы нескольких типов: *P* – полярные, *N* – амфифильные, *C* – неполярные, *Q* – заряженные, которые в свою очередь также имеют подтипы [1, 13].

Так, в атоме DLiPC есть такие частицы: NC3 – холин (группа *Na*), PO4 – фосфатная группа (группа *Qa*), GL1 и GL2 – остаток глицерина, C1A, C1B, C4A и C4B – объединение насыщенных углеводородных групп, D1A, D2A, D1B и D2B – объединение ненасыщенных углеводородных групп (рис. 1).

В результате в течение 10 мкс была смоделирована система, состоящая из фосфолипидного бислоя, окруженного молекулами воды. Бислоем включает два слоя по 64 молекулы каждый. Полученная структура, визуализированная в PyMol, представлена на рис. 2. Структура бислоя была

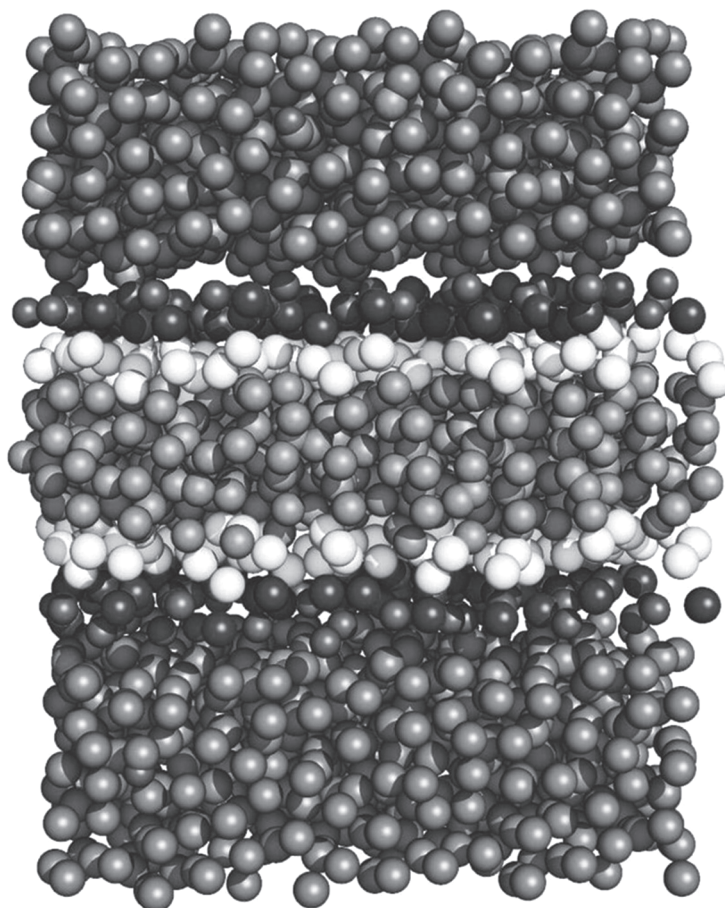


Рис. 2. Модель бислоя, состоящего из 128 молекул DLiPC, полученная методом молекулярной динамики с помощью подхода coarse-grained.

стабильна в рассмотренном временном промежутке и адекватно отображала структуру фосфолипидного бислоя. На персональном компьютере с видеокартой GeForce GTX 1080 и центральным процессором Intel Core i9-990 на расчет траекторий в такой системе во временном промежутке 10 мкс ушло 2 ч машинного времени, т.е. скорость расчета составила 120 мкс/сут. При использовании аналогичных расчетных мощностей и полноатомного подхода модель подобного бислоя рассчитывается со скоростью порядка 120 нс/сут.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marrink S.J., Risselada H.J., Yefimov S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 27. P. 7812. <https://doi.org/10.1021/jp071097f>
2. *Vazquez-Salazar L.I., Selle M., De Vries A.H. et al.* // Martini Coarse-Grained Models of Imidazolium-Based Ionic Liquids: From Nanostructural Organization to Liquid-Liquid Extraction. ChemRxiv. Preprint. 2020. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.12369479.v1>
3. *Liu Y., De Vries A.H., Barnoud J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. № 19. P. 3944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01842>
4. *Comte J., Maïsterrena B., Gautheron D.C.* // Biochim. Biophys. Acta (BBA)-Biomembranes. 1976. V. 419. № 2. P. 271. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(76\)90353-9](https://doi.org/10.1016/0005-2736(76)90353-9)
5. *Wang C., Youle R.J.* // Annu. Rev. Genetics. 2009. V. 43. P. 95. <https://doi.org/10.1146/annurev-genet-102108-134850>
6. *Qi Y., Cheng X., Han W. et al.* // J. Chem. Information Modeling. 2014. V. 54. № 3. P. 1003. <https://doi.org/10.1016/bs.apcsb.2014.06.002>

7. *Voth G.A.* Coarse-Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems. CRC press, 2008. 456 p.
8. *Monticelli L., Kandasamy S.K., Periole X. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. № 5. P. 819. <https://doi.org/10.1021/ct700324x>
9. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. et al.* // SoftwareX. 2015. V. 1. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
10. *Berendsen H.J., Postma J.V., van Gunsteren W.F. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684. <https://doi.org/10.1063/1.448118>
11. *Parrinello M., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2662. <https://doi.org/10.1063/1.443248>
12. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. № 1. P. 33. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
13. *Bennun S.V., Hoopes M.I., Xing C. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2009. V. 159. № 2. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2009.03.003>

Simulation of a Bilayer Mimicking the Inner Mitochondrial Membrane Using Coarse-Grained Molecular Dynamics

P. D. Korotkova^{1,*}, A. A. Yurchenko², V. I. Timofeev^{3,4}, A. R. Gusel'nikova²,
A. B. Shumm^{1,5}, Y. A. Vladimirov^{1,2,3}

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, 117997 Russia*

³*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

⁴*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

⁵*P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia*

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

In a time interval of 10 μ s, a system containing 128 molecules of dilinoleyl phosphatidylcholine and water molecules as a solvent was modeled by the molecular dynamics method using the coarse-grained approach. The structure of the phospholipid bilayer, stable for 10 μ s, was obtained.

Keywords: molecular dynamics, dilinoleyl phosphatidylcholine, coarse-grained model.

УДК 661.715.1+544.541

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ Al_2O_3

© 2021 г. М. М. Михайлов^a, *, В. А. Горончко^a, **, С. М. Лебедев^b

^aТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Томск, 634000 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634000 Россия

*e-mail: Membrana2010@mail.ru

**e-mail: W_Goronchko@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Исследованы спектры диффузного отражения (в диапазоне 300–1000 нм) и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения, а также их изменение после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ см⁻²) полипропилена, модифицированного наночастицами оксида алюминия в диапазоне концентрации 1–5 масс. %. Определена оптимальная концентрация наночастиц (2 масс. %), при которой радиационная стойкость увеличивается в 9.5 раз. Результаты исследования могут быть использованы при выборе материалов, работающих в условиях действия ионизирующих излучений: в космическом пространстве, в ядерной энергетике, в ускорительной и рентгеновской технике.

Ключевые слова: полипропилен, модифицирование полимеров, радиационная стойкость, нанопорошки, оксидные соединения, оптические свойства, нанокompозиты.

DOI: 10.31857/S1028096021070128

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимеров наночастицами с целью улучшения их стойкости к различным воздействиям внешних агрессивных сред в настоящее время является актуальным направлением для получения новых материалов. Нанопорошки оксида алюминия представляют собой наномерные материалы с фиксированным путем высоких скоростей закалки, упругими контактными напряжениями. Такие порошки эквивалентны нанокристаллическим материалам, содержащим в структуре кристаллическую и аморфную составляющие. Вследствие малого размера частиц и короткого времени образования порошки близки к кластерному состоянию, т.е. они несут явно выраженный неравновесный характер с энергонасыщенными состояниями. Для них характерно значительное снижение температуры плавления и спекания, высокая реакционная способность. Поэтому данному направлению посвящены исследования, результаты которых необходимы для различных областей применения, одним из главных среди которых является космическое пространство [1].

Полимерные композиционные материалы используются по различным причинам. Во-первых, они могут быть применены в качестве легких конструкционных материалов. Во-вторых, они могут быть подвергнуты обработке для достижения эффективного экранирования излучения. Требование, которому должны соответствовать полимерные композиты, является сохранение рабочих характеристик при долговременной эксплуатации в условиях космического пространства [2–7].

Установлено улучшение термической стабильности нанокompозитов на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной кремнийсодержащими наноструктурами [2]. Описано влияние модифицирования на такие характеристики, как отверждение, температура стеклования, количество образованных агломератов наночастиц. Последние достижения в области нанокompозитов, их типов и методик их изготовления представлены в работах [3, 4]. Установлена высокая стойкость ударопрочного полистирола по отношению к потоку быстрых электронов под разными углами их падения к нормали поверхности мишени [5]. В работе [6] исследовали радиа-

ционную стойкость при облучении электронами полистирола исходного и модифицированного наночастицами SiO_2 . Введение наночастиц SiO_2 больших концентраций в полистирол приводит к образованию незначительного количества агломератов шарообразной формы и увеличению радиационной стойкости. При концентрации $C = 30$ масс. % их размер может достигать 80 мкм. Модифицирование эпоксидной смолы углеродным волокном, стекловолокном и арамидной тканью [7] приводит к уменьшению дегазации в космическом пространстве.

Эти данные показывают высокую эффективность модифицирования полимеров наночастицами для повышения радиационной стойкости. Поэтому перспективным представляется модифицирование других полимеров, работающих в условиях действия излучений. В космических аппаратах полипропилен может использоваться в качестве изоляционного материала.

Целью настоящей работы является исследование оптических свойств и их изменений при облучении электронами модифицированного наночастицами Al_2O_3 полипропилена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали полипропилен марки PP H030 GP в виде гранул шарообразной формы белого цвета, диаметр которых составлял 2–4 мм, и нанопорошки Al_2O_3 , полученные плазмохимическим методом, с размерами зерен 30–40 нм и гранул до 500 нм. Нанокompозиты получали в пластографе Брабендера. Смешивание двух составляющих осуществляли на двухшнековом экструдере. Полимер в виде гранул засыпали на приводимые в движение шнеки. Начальная температура (90°C) с изменением крутящего момента шнеков увеличивалась до температуры плавления (160°C). После расплавления полимера в него вводилось необходимое количество гранул оксида алюминия. Равномерное распределение наполнителя достигалось перемешиванием расплава до образования однородной массы. После 15 минут нагрев отключали. Готовый образец спекали при температуре 165°C под давлением в прессе. Было получено пять образцов в виде прямоугольных блоков $0.1 \times 3 \times 5$ см с концентрацией наночастиц Al_2O_3 : 0, 1, 2, 3 и 5 масс. %. [8, 9]. Блоки закрепляли на алюминиевые подложки.

Исследование спектров диффузного отражения ρ_λ и их изменение после облучения ($\Delta\rho_\lambda$ — определение радиационной стойкости нанокompозитов) в области 0.35–1.0 мкм осуществляли в специальной установке — имитаторе условий космического пространства “Спектр-1” [10]. Спектры ρ_λ включали две составляющие: пропускание блоков и отражения от подложки. По-

скольку отражение от подложки оставалось постоянным, то такие спектры характеризуют пропускание блоков. Облучение осуществляли электронами (энергия $E = 30$ кэВ, поток $\phi = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) при флуенсе $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в вакууме 5×10^{-7} Торр при $T = 300$ К. Пробег электронов такой энергии в полипропилене составляет примерно 10 мкм, что значительно меньше толщины блоков (1 мм). Поэтому отражение от подложки после облучения не изменялось, и полученные изменения спектров после облучения определялись поглощением, наведенным в образцах действием электронов. Регистрацию спектров ρ_λ осуществляли после облучения на месте облучения (*in situ*) без выноса образцов в атмосферу. Такой способ регистрации спектров ρ_λ позволял избежать взаимодействия образованных в образцах дефектов с газами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из спектров ρ_λ исходного и модифицированных наночастицами образцов (рис. 1) следует, что при введении наночастиц в объем полимера происходит уменьшение коэффициента отражения в диапазоне 350–620 нм с явно выраженным минимальным значением при 380 нм.

Разностные спектры отражения $\Delta\rho_\lambda$ образцов, полученные вычитанием из спектра немодифицированного образца спектров модифицированных образцов (рис. 2), показывают влияние модифицирования на отражательную способность полипропилена. При концентрации наночастиц 1, 2, 3 и 5 масс. % отражательная способность в максимуме полосы при 380 нм уменьшается на 29, 27, 27 и 28% соответственно. Увеличение concentra-

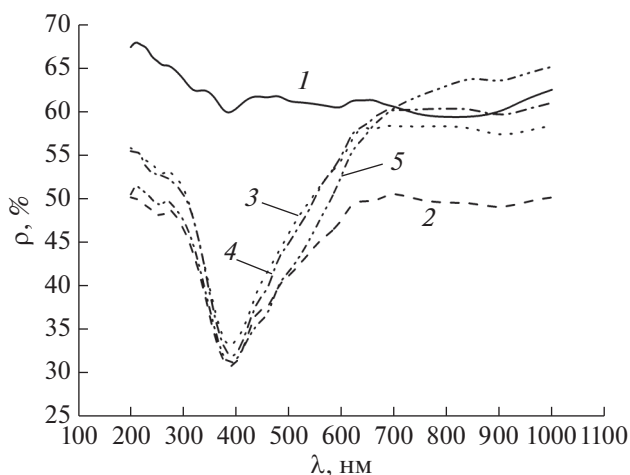


Рис. 1. Спектры диффузного отражения модифицированных образцов полипропилена с различной концентрацией наночастиц Al_2O_3 , масс. %: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 – 5.

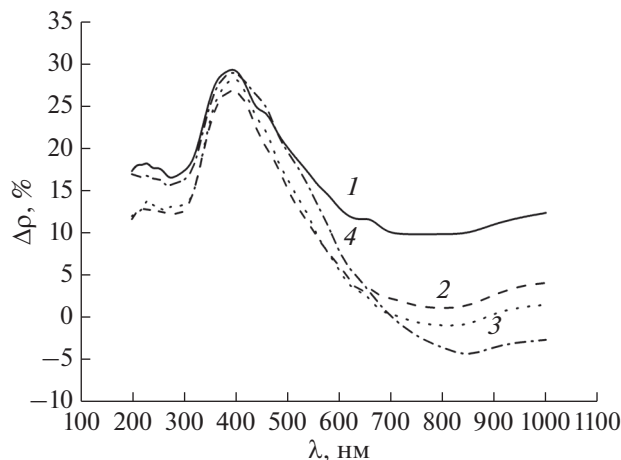


Рис. 2. Разностные спектры отражения $\Delta\rho_\lambda$ образцов, полученные вычитанием спектров, модифицированных образцов из спектра не модифицированного образца при концентрации наночастиц, масс. %: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3 и 4 – 5.

ции до 5 масс. % приводит к увеличению отражательной способности в области 700–1000 нм.

Регистрируемые изменения коэффициента отражения могут быть обусловлены изменением как поглощения, так и рассеяния, поскольку коэффициент отражения только уменьшается. При больших значениях концентрации (5 масс. %) в диапазоне 700–1000 нм преобладающее влияние оказывает рассеяние, поскольку коэффициент отражения при этом превосходит значения для немодифицированного полимера.

После облучения электронами спектры отражения изменяются так, что в разностных спектрах отражения $\Delta\rho_\lambda$, полученных вычитанием спектров облученных образцов из спектров до облучения (рис. 3), проявляются полосы поглощения.

Появление полос поглощения после облучения полипропилена обусловлено образованием свободных радикалов. Энергия разрыва химической связи в полипропилене составляет 3.2 эВ [11, 12]. Полосы в области 400–430 нм (3–3.2 эВ) могут быть вызваны образованием дополнительных электронных уровней (в свободных радикалах) или образованием частично заполненных молекулярных орбиталей (в катион- и анион-радикалах) [13]. Полосы с энергией 3.3–3.4 эВ (370–390 нм) могут быть обусловлены C=O-группами, присутствующими в полипропилене в незначительном количестве [14]. Полосы в области 440–520 нм (2.5–2.9 эВ) характеризуются качеством изготовления образца, т.е. количеством образовавшихся конгломератов микронного диапазона размеров из наночастиц. Эти изменения являются необратимыми [14].

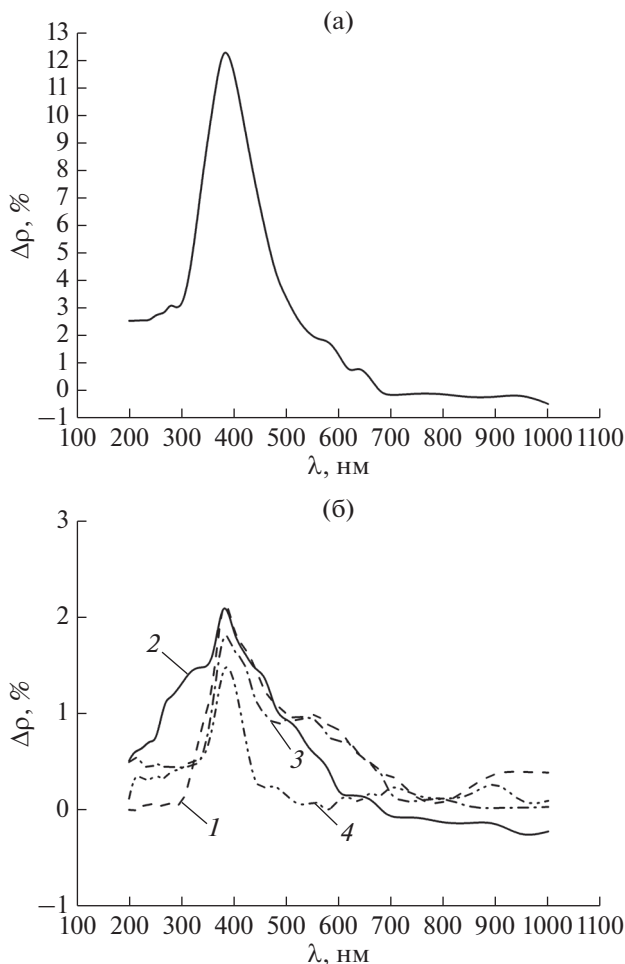


Рис. 3. Разностные спектры диффузного отражения исходного и модифицированных наночастицами Al_2O_3 образцов полипропилена после облучения электронами ($E = 30$ кэВ, $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$): а – не модифицированный ПП, б: 1 – ПП + 1 масс. % нано Al_2O_3 , 2 – ПП + 2 масс. % нано Al_2O_3 , 3 – ПП + 3 масс. % нано Al_2O_3 , 4 – ПП + 5 масс. % нано Al_2O_3 .

При флуэнсе электронов $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ из зависимости $\Delta\rho_\lambda$ от концентрации наночастиц Al_2O_3 в интервале от 1–5 масс. % для $\lambda = 380$ нм (рис. 4) для не модифицированного полипропилена следует, что оптимальной для увеличения радиационной стойкости является концентрация 5 масс. % наночастиц Al_2O_3 . Отношение значений $\Delta\rho_\lambda$ не модифицированного образца к $\Delta\rho_\lambda$ модифицированных образцов для $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ составляет: 5.0, 5.6, 6.4 и 8 для концентрации наночастиц 1, 2, 3 и 5 масс. % соответственно. При введении наночастиц ZrO_2 в таком же режиме увеличение радиационной стойкости полипропилена регистрировали в диапазоне концентраций от 0.5 до 3 масс. % [15]. Дальнейшее увеличение концентрации до 5 масс. % привело к резкому

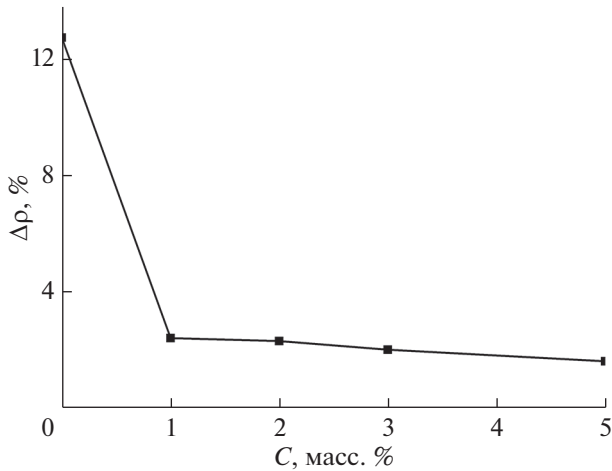


Рис. 4. Зависимость изменения коэффициента отражения при длине волны 380 нм при флуенсе электронов $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ от концентрации наночастиц Al_2O_3 при модифицировании полипропилена.

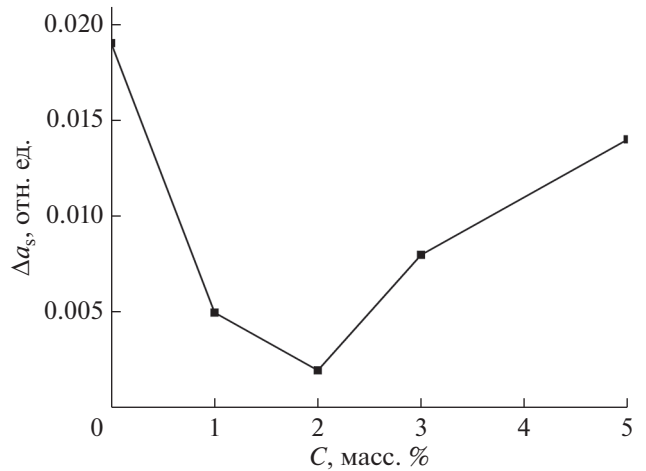


Рис. 5. Зависимость изменения коэффициента поглощения a_s при флуенсе электронов $\Phi = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ от концентрации наночастиц Al_2O_3 при модифицировании полипропилена.

росту деградации, превышающей деградацию не модифицированного образца.

Наиболее информативной характеристикой материалов космической техники по сравнению со спектрами поглощения, наведенного облучением, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s и его изменение после облучения Δa_s . Этот коэффициент определяется нормированием спектра ρ_λ на спектр излучения Солнца согласно стандарту [16, 17] по формуле:

$$a_s = 1 - \rho_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda}, \quad (1)$$

где ρ_s – интегральный коэффициент отражения, ρ_λ – спектр отражения, S_λ – спектр излучения Солнца, λ_1, λ_2 – спектральный диапазон излучения Солнца.

Интегральный коэффициент отражения ρ_s рассчитывали суммированием значений ρ во всем спектральном диапазоне:

$$\rho_s = \frac{\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) S(\lambda_i) \Delta(\lambda_i)}{\sum_{i=1}^n S(\lambda_i) \Delta(\lambda_i)}, \quad (2)$$

где $n = 24$.

Из зависимости Δa_s , рассчитанной по спектрам $\Delta \rho_\lambda$, исследуемых образцов полипропилена от концентрации наночастиц (рис. 5), следует ее

качественное отличие от аналогичной зависимости для полосы поглощения при 380 нм. Оптимальным значением концентрации наночастиц является 2 масс. %. При этом значении радиационная стойкость увеличивается в 9.5 раз по сравнению с не модифицированным полипропиленом. Для концентрации 1, 3 и 5 масс. % увеличение составляет в 3.8, 2.38 и 1.36 раз соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено модифицирование полипропилена промышленного производства PP H030 GP наночастицами оксида алюминия различной концентрации в диапазоне 1–5 масс. %. Установлено, что отражательная способность образцов, модифицированных при $C = 1-3$ масс. % уменьшается по всему спектру в диапазоне (200–1000 нм) и увеличивается в диапазоне 700–1000 нм у образца при концентрации наночастиц $C = 5$ масс. %.

Установлено, что облучение электронами с энергией 30 кэВ и флуенсом $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к уменьшению коэффициента отражения всех образцов (в основном в УФ и видимой областях спектра). Образуется несколько полос поглощения, интенсивность которых в зависимости от концентрации наночастиц изменяется с минимумом, соответствующим 1–5 масс. %. Для интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения минимум изменений соответствует концентрации наночастиц 2 масс. %.

Эффективность увеличения радиационной стойкости, рассчитанная по значениям интегрального коэффициента поглощения, достигает 9.5 раз при концентрации 2 масс. % и 8 раз при

расчете по значениям Δr_λ на длине волны 380 нм при концентрации 5 масс. %.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90096.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьев С.А. Оптические свойства и радиационная стойкость порошков диоксида титана, модифицированных наночастицами оксидных соединений: Дис. канд. тех. наук: 01.04.04. Томск: ТУСУР, 2015. 157 с.
2. Suliga A., n Hamerton I., Viquerat A. // Composites. Part B: Engineering. 2018. V. 138. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.010>
3. Ponnusamy S., Gunasundari E. // Nano Hybrids and Composites. 2018. V. 20. P. 65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/NHC.20.65>
4. Жданович О.А. // Разработка композиционных материалов с наноструктурированными соединениями бора для создания быстровозводимых конструкций и покрытий с заданными анизотропными свойствами, предназначенных для защиты от радиационного излучения. Федеральная целевая программа. № 14.625.21.0035 на период 2015–2017 гг. Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы. Номер Соглашения 14.625.21.0035. 2017. С. 1–3. <http://www.irea.org.ru/documentation/gk/razrabotka-kompozitsionnykh-materialov-s-nanostrukturirovannyimi-soedineniyami-bora-dlya-sozdaniya-b.php>.
5. Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Ивацкий Д.А., Матюхин П.В. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12–6. С. 983.
6. Черкашина Н.И., Павленко А.В. // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 4. С. 587. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.04.45728.2237>
7. Pastore R., Delfini A., Albano M., Vricella A., Marchetti M., Santoni F. // Acta Astronautica. 2020. V. 170. P. 466. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.02.019>
8. Whelan A. Polymer Technology Dictionary. Springer Science & Business Media: 2012. 555 p.
9. Ahamad A., Chaudhari A., Patil C., Mahulikar P., Hundiwale D. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2012. V. 51. № 8. P. 786. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.663045>
10. Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Ya., Dvoretiskii M.I. // Instruments and Experimental Techniques. 1985. V. 28. P. 929.
11. Ляхмин, Ю.М. Материаловедение. 3-е изд. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.
12. Singh N.L., Sharma A., Shrinet V., Rakshit A.K., Avasthi D.K. // Bull. Mater. Sci. 2004. V. 27. P. 263. <https://doi.org/10.1007/BF02708515>
13. Милинчук В.К. Радиационная стойкость органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 271 с.
14. Дунто, Ф.И. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1988. 200 с.
15. Mikhailov M.M., Lebedev S.M., Sokolovskiy A.N., Goronchko V.A. // Polym. Compos. V. 40. P. 3050. <https://doi.org/10.1002/pc.25148>
16. ASTM E490-00a. Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
17. ASTM E903-96. Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

Investigation of Radiation Stability of Optical Properties of Polypropylene Modified with Al₂O₃ Nanoparticles

M. M. Mikhailov^{1,*}, V. A. Goronchko^{1,**}, S. M. Lebedev²

¹Tomsk State University of Control Systems & Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634000 Russia

*e-mail: Membrana2010@mail.ru

**e-mail: W_Goronchko@mail.ru

The spectra of diffuse reflection in the range of 300–1000 nm and the integral absorption coefficient of solar radiation and their change after irradiation with electrons ($E = 30$ keV, $\Phi = 2 \times 10^{16}$ cm⁻²) of polypropylene modified with nanoparticles of aluminum oxide in the range of 1–5 mass. %. The optimal mass of nanoparticles (2%), at which the radiation resistance increases by 9.5 times, has been determined. The research results can be used in the selection of materials operating under the conditions of ionizing radiation: in outer space, in nuclear power engineering, in accelerator and X-ray technology.

Keywords: polypropylene, polymer modification, radiation resistance, nanopowders, oxide compounds, optical properties, nanocomposites, optical properties.

УДК 53.087

ПЛАЗМЕННАЯ ОЧИСТКА ОПТИЧЕСКОГО КВАРЦА КУ-1 ОТ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

© 2021 г. А. Е. Городецкий^{а, *}, А. В. Маркин^а, В. Л. Буховец^а, В. И. Золотаревский^а,
Р. Х. Залавутдинов^а, Е. Е. Мухин^б, А. Г. Раздобарин^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071 Россия

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

В токамаках и термоядерных установках интенсивность света, излучаемого плазмой и проходящего сквозь диагностические кварцевые окна, может уменьшиться из-за осаждения металла (в основном Ве) на поверхность окна, обращенного к плазме. В качестве одного из возможных методов очистки in-situ проведены опыты по удалению пленок алюминия (аналога Ве) с поверхности плавленого кварца КУ-1 в ВЧ-разряде в смеси H_2 и N_2 . Добавление азота в водородную плазму увеличивало скорость распыления алюминия. С помощью РФЭС и АСМ показано, что очистка сопровождается слабым восстановлением кварца, азотированием при добавлении азота и развитием “сотовой” структуры с увеличенной шероховатостью. Эти процессы усиливаются при многократном напылении Al и последующей очистке. Частичное нарушение стехиометрии поверхностных слоев и увеличение шероховатости с 1.3 до 4.5 нм не меняло в пределах 1% коэффициент пропускания света в диапазоне длин волн 400–1000 нм. Численные оценки рассеяния света шероховатой поверхностью кварца в прямом и обратном направлении показали, что уменьшение пропускания за счет рассеяния не превышает несколько десятых процента, что согласуется с данными измерений. Таким образом, продемонстрированная в работе стабильность свето-пропускания кварца при напылении Al и последующей длительной выдержке в плазме позволяют считать рассматриваемую методику перспективной для использования в ИТЭР.

Ключевые слова: кварц КУ-1, алюминиевые пленки, высокочастотный разряд, водород, азот, очистка, атомно-силовая микроскопия, СПМ-функция, пропускание света.

DOI: 10.31857/S1028096021070050

ВВЕДЕНИЕ

В строящемся во Франции международном термоядерном экспериментальном реакторе (ИТЭР) в качестве облицовочных материалов, контактирующих с горячей плазмой, решено использовать Ве в главной камере и W в диверторе [1]. В результате взаимодействия с плазмой Ве и W будут распыляться, уноситься плазмой в направлении откачивающих устройств. Часть распыленного материала попадет в диагностические каналы, в которых расположены конструкционные элементы оптических диагностик плазмы (в том числе “первые” окна и зеркала). Осаждение Ве на поверхности окна будет одной из основных проблем при диагностике томсоновского рассеяния в диверторе [1, 2]. В работе [3] было показано, что для первых окон одним из перспективных материалов, сохраняющим свою прозрачность в условиях нейтронного облучения, является плавленый кварц КУ-1 (SiO_2), изготавливаемый в

России. Бериллиевые осадки на поверхности окна будут понижать его прозрачность как для света, испускаемого плазмой, так и для зондирующего лазерного потока в интервале длин волн 300–1100 нм. В этой связи возникает задача восстановления пропускательной способности материала после его очистки от Ве и, возможно, от W.

Вследствие высокой токсичности Ве во многих лабораторных экспериментах, касающихся переосаждения и взаимодействия с “первыми” окнами, заменяют одним из металлов с близкими физико-химическими свойствами.

В качестве аналога Ве в данной работе был выбран Al [4] и рассмотрена возможность его удаления с поверхности КУ-1 с помощью специально организованного чистящего разряда. Основным отличием Al от Ве, как модельного материала, является более низкая температура плавления и различия в химических реакциях с водородом и

азотом в плазмообразующих газах и на поверхности кварца.

Целью работы является анализ изменений светопропускания кварца после очистки от осажденных пленок Al в плазме ВЧ-разряда. В качестве рабочих газов рассмотрены смеси водорода с азотом. Такие смеси предполагается в дальнейшем использовать для чистки кварцевого окна от металлических загрязнений в ИТЭР.

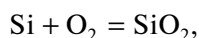
Основным критерием оптической стойкости кварца выбран коэффициент пропускания (КП) света в интервале длин волн 400–1000 нм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА ПРИ КОНТАКТЕ С ПЛАЗМОЙ И АЛЮМИНИЕМ

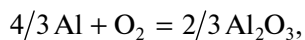
При использовании кварца в качестве “первого окна” в диагностических каналах ИТЭР следует учитывать возможность восстановления кварца при конденсации на его поверхность Ве. В моделировании контактной реакции восстановления кварца Al является приемлемым аналогом Ве.

Анализ термодинамической устойчивости кварца удобно проводить с помощью оценки изменения потенциала Гиббса ΔG при образовании оксида по реакции $2Me + O_2 = 2MeO$ в расчете на 1 моль молекулярного кислорода. При качественных оценках полагают, что в термодинамическом уравнении ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS реакции не зависят от температуры T , К. Если ΔH – отрицательна, то энергия выделяется при образовании оксида (экзотермическая реакция), и реакция протекает без притока энергии, если ΔH – положительна, то для образования оксида необходимо затратить энергию (эндотермическая реакция) [5].

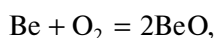
Для интересующих нас металлов (согласно диаграмме Эллингама (Ellingham H.J.T.)) реакции окисления и соответствующие им изменения ΔG на один моль молекулярного кислорода при повышении температуры выше 273 К записываются в виде [5]:



$$\Delta G \text{ (кДж/моль } O_2) = -861 + 0.182(T - 273),$$



$$\Delta G \text{ (кДж/моль } O_2) = -1104 + 0.182(T - 273),$$



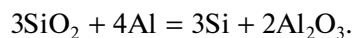
$$\Delta G \text{ (кДж/моль } O_2) = -1160 + 0.196(T - 273).$$

Положительный рост энтропии ΔS связан с уменьшением хаотического движения в твердых продуктах реакции по сравнению с начальными компонентами, включающими молекулярный кислород.

Следует отметить, что термодинамические величины, определенные по диаграмме Эллингама, не обязательно должны совпадать с величинами,

приводимыми в термодинамических таблицах, например [6], для конкретных оксидов. Они дают возможность определить направленность реакций окисления и восстановления при контакте металла с оксидом.

В качестве примера рассмотрим возможность реакции восстановления оксида при напылении пленки алюминия на кварцевое стекло:

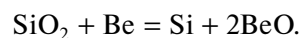


Изменение свободной энергии этой реакции при 300 К запишется в виде:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2 \times 1648 + 3 \times 855 = \\ &= -3296 + 2565 = -731 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

В результате реакции расчетная энергия Гиббса имеет отрицательное значение. Следовательно, восстановление кварца алюминием возможно. Изменения энтропии оксидов кремния и алюминия в реакциях окисления кислородом при 300 К примерно одинаковы. Поэтому реакция восстановления будет протекать и при повышенных температурах (например, при 600–900 К), но с большей скоростью. Действительно эта реакция была экспериментально зафиксирована в работах [7, 8].

При эксплуатации кварцевых окон в ИТЭР интересна направленность реакции при осаждении пленки бериллия на кварц:



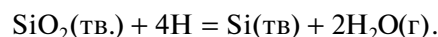
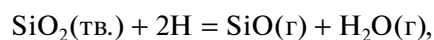
Изменение потенциала Гиббса указанной реакции при 298 К есть:

$$\Delta G = -1155 + 855 = -300 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, кварц должен восстанавливаться при осаждении на его поверхность пленки Ве как при 300 К, так и при 700 К. В то же время оксид бериллия не должен восстанавливаться кремнием из-за более отрицательного потенциала Гиббса по сравнению с потенциалом оксида кремния.

Восстановление поверхностного слоя кварца осажденными пленками Al и Ве относятся к так называемым реакциям обмена между оксидом и металлом. В большинстве случаев в реакциях обмена сквозь образовавшийся новый оксидный слой, включая межкристаллитные границы, диффундируют атомы или ионы металла, а анионы кислорода остаются неподвижными.

В процессе плазменной очистки при температурах ниже 700 К в смесях водорода с азотом кварц будет подвергаться воздействию целого ряда возбужденных радикалов и атомов. В реакции с атомарным водородом кварц может восстанавливаться до SiO и Si и формировать силанолы на поверхности [9]:



В реакции с атомами и ионами азота, аммиаком кварц может образовывать стабильное соединение сианит ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) и ряд аморфных пленок окси-нитридов (SiO_xN_y) [10].

Подводя итог стандартному термодинамическому рассмотрению можно утверждать, что кварцевое стекло не восстанавливается ни в вакууме, ни в атмосфере водорода при температурах ниже 400 К. Кварц не восстанавливается также при контакте с углеродом [11], железом, вольфрамом.

Однако кварц может быть восстановлен при осаждении на его поверхность чистых металлов (Al, Be) или в среде атомарного водорода при повышенных температурах. Кварц склонен к восстановлению при взаимодействии с возбужденными молекулами водорода, азота, аммиака, монооксида углерода и их положительными ионами.

Во время плазменной чистки поверхности кварца от металлических осадков (Al, Be) из-за столкновения с ионами или нейтралами с повышенной кинетической энергией локальная температура в момент столкновения с газовой частицей может оказаться достаточной для протекания выше приведенных реакций обмена и частичного восстановления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В предложенной схеме очистки разряд постоянного тока (ПТ) между полым катодом и заземленным анодом являлся источником плазмы в кварцевой трубе диаметром 19 мм и длиной 50 см. Высокочастотный (ВЧ) емкостной разряд формировался между двумя электродами: высоковольтным площадью 2.27 см², соединенным с ВЧ-генератором 13.56 МГц, и заземленным электродом площадью 10 см². Электроды располагались один напротив другого в центре положительного столба на стенке трубки в направлении, перпендикулярном оси положительного столба разряда. ВЧ-генератор (при установленной мощности 50 Вт) создавал смещение минус 300 В на мишени из КУ-1 площадью 1 см² и толщиной 2 мм [12]. Во время опытов температура образца не превышала 100°C.

Эксперименты проводили в газовых смесях H_2 с N_2 . Мольные доли составляли 10 и 25% (смеси $\text{H}_2/10\% \text{N}_2$ и $\text{H}_2/25\% \text{N}_2$). Массовые расходы H_2 и N_2 задавали блоком регуляторов расхода газа. Во всех опытах давление поддерживалось равным 15 Па дросселирующим вентилем, установленным перед форвакуумным насосом.

Определение скорости распыления кварца КУ-1 осуществляли методом взвешивания образцов на весах Sartorius Ultramicro (с точностью 0.5 мкг) до и после экспозиции в плазме.

Тонкие пленки Al наносили на поверхность кварца методом термического испарения алюминия (чистотой 99.99 масс. %) с вольфрамовой

спирали при давлении $(4-8) \times 10^{-4}$ Па. Скорость напыления изменялась в интервале 3–10 нм/с.

Измерение коэффициента пропускания (КП) света производили с помощью стенда, собранного с использованием оптоволоконных компонент производства AVANTES (www.avantes.com). Образец кварца устанавливался на плоский участок корпуса интегрирующей сферы (AvaSphere-50). Источником света служила галогеновая лампа со стабилизацией мощности (AvaLight-HAL). Детали геометрии измерения КП представлены в работе [12].

Коэффициент пропускания кварца рассчитывался как отношение спектра образца к спектру, измеренному в его отсутствие. Многократным повторением процедуры установки и удаления образца было получено, что погрешность измерения пропускания на данном стенде составляет около 1%.

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, используя твердотельный Si(Li) детектор при энергии электронного зонда 15 кэВ. Толщину пленок Al на пластинах кварца рассчитывали по программе GMRFilm [13] по отношению интенсивностей линии AlK_α на образце и на эталоне из чистого алюминия за вычетом фона.

Химическое окружение атомов кремния в оксиде определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с зондирующим излучением MgK_α с энергией фотонов 1253.6 эВ на спектрометре Omicron ESCA (ФРГ).

Рельеф и шероховатость поверхности кварцевых пластин анализировали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) “Enviroscope” (Bruker) в полуконтактном режиме с кремниевым кантилевером радиусом 10 нм, изготовленным фирмой TipsNano (г. Зеленоград). Исследование топографии проводили в различных областях образцов на площадях 100 мкм². Цифровую обработку изображений на площадях 10×10 мкм осуществляли в интервале пространственных частот 0.1–25 мкм⁻¹ по программе Nanoscope Analysis фирмы Bruker.

На всех этапах исследований морфологию исходной и облуженной поверхности наблюдали в оптическом микроскопе Neophot-2 (Carl-Zeiss Jena, Германия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Распыление алюминиевых пленок

Вопросам формирования алюминиевых пленок на кварце посвящена обширная литература [14, 15]. Мы остановимся только на некоторых особенностях композиции Al/SiO₂. Как отмечено выше, согласно термодинамике, эта композиция неустойчива. При повышенных температурах алюминий восстанавливает кварц, переходя в оксид Al₂O₃ [8]. В системе Al–Si–O известны две эвтектики Al–Si с температурой плавления 577°C

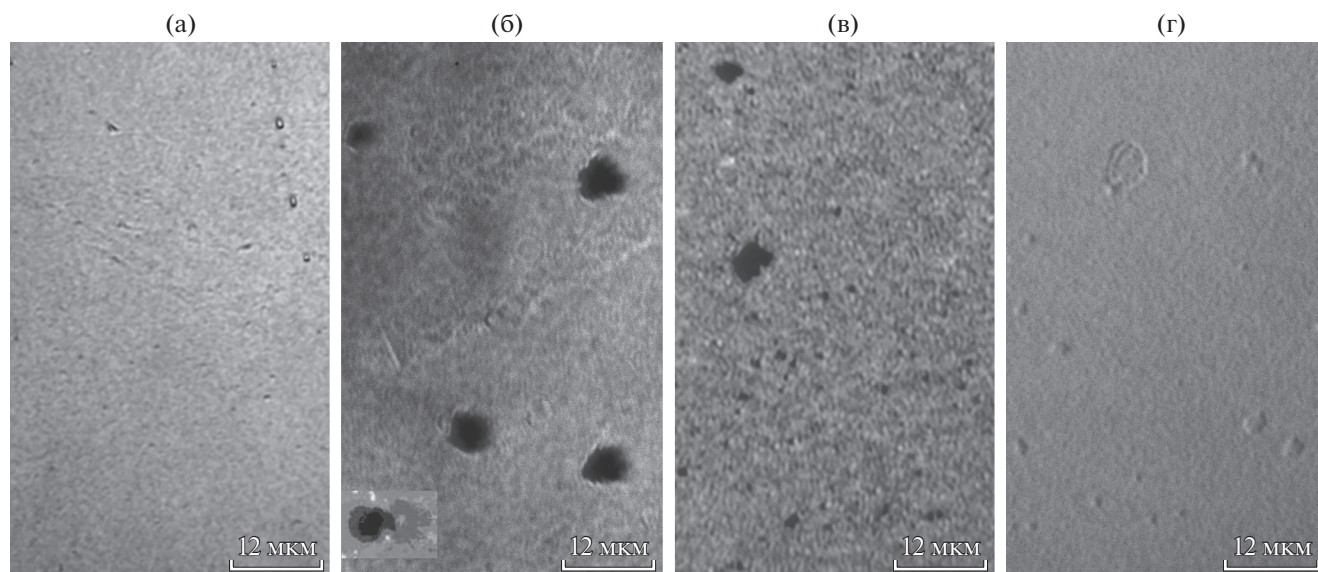


Рис. 1. Поверхность кварца КУ-1 в оптическом микроскопе после нанесения пленки Al толщиной 22 нм (а); последующего нагрева композиции Al/SiO₂ до 300°C (б); экспозиции в плазме H₂/10% N₂ в течение 10 мин (в); последующей экспозиции в плазме в течение 1.1 часа (г).

и Al₂O₃–SiO₂ с температурой плавления 1600°C. Плавлению эвтектик обычно предшествуют интенсивные процессы химического взаимодействия в областях плотно контактирующих поверхностей и перенос реакционных продуктов по межфазным границам [16].

В качестве примера в этом разделе рассмотрена эволюция пленки Al во время плазменной чистки.

Конденсированные пленки Al толщиной 20–30 нм выглядели однородными и не содержали морфологических дефектов (рис. 1а). После прогрева в вакууме 10^{–4} Па до $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 0.5 ч увеличился оптический контраст изображения и в пленке появлялись рваные дырочки диаметром от 1 до 5 мкм (рис. 1б).

Плотность дырочек составляла $8 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ (3, 4% от всей площади поверхности кварца, покрытой пленкой). Вырванные лепестки пленки с острыми краями оставались прикрепленными к краю дырочки (рис. 1б) Они заметны как светлая окантовка с правой стороны от темной дырочки. Отконтрастированное изображение дырочки в алюминиевой пленке с прикрепленным лепестком показано на вставке рис. 1б (внизу). Отшелушивание локальных областей, вероятно, связано с недостаточной адгезионной прочностью пленки к кварцевой подложке и наличию в ней механических напряжений.

После 10 минут экспозиции в плазме H₂/10% N₂ (флуенс 3×10^{18} ион/см²) и удалении 6–8 нм слоя Al поверхность гладкой, отожженной алюминиевой пленки стала шероховатой. Плотность первоначальных дырочек размером в единицы мкм на поверхности КУ-1 уменьшилась на порядок величины (рис. 1в). Пленка из полупрозрачной с ви-

димыми следами полировки превратилась в полностью непрозрачную. Она стала будто массивнее. В литературе такой процесс называется вынужденной агломерацией или собирательной рекристаллизацией [17, 18]. Работы по вынужденной агломерации конденсированных пленок на кварце авторам не известны. Часть поверхности кварца осталась без видимой пленки. На снимке оголенные участки субмикронного размера и произвольной формы выглядят темными (рис. 1в). В некоторых областях темные участки поверхности, освобожденные от Al, образуют связанную систему каналов. Одновременно сформировавшиеся островки Al субмикронного размера увеличились по толщине и стали непрозрачными для видимого света. Часть дырочек, появившихся в результате отжига, осталась незатронутой процессом ионно-индуцированной агломерации. В результате агломерации оголенная площадь подложки составила около 1/3 от первичной площади алюминиевой пленки. В рассматриваемом случае агломерация была спровоцирована плазменным воздействием.

Далее пластину экспонировали в ВЧ-разряде указанной смеси в течение 1 часа. После выдержки в разряде пластина КУ-1 стала прозрачной. Однако на поверхности очищенного кварца появились выступы и впадины с размерами 1–5 мкм (рис. 1г). Топография очищенной поверхности в АСМ обсуждается в следующем разделе, где также приведены данные по изменению КП.

Параллельно с наблюдениями в оптическом микроскопе на различных стадиях исследований проводились измерения КП и элементного состава образцов посредством ЭДРС.

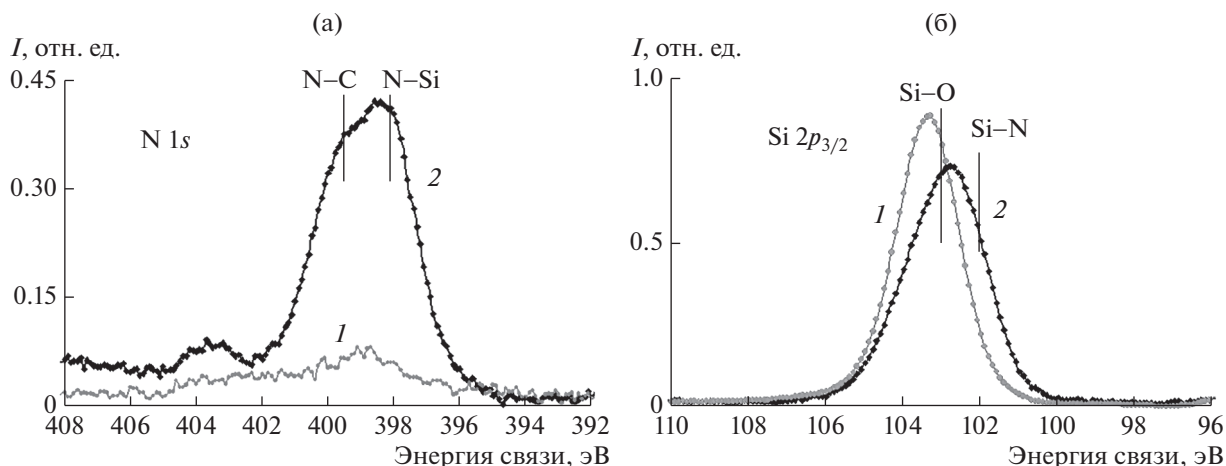


Рис. 2. Спектры фотоэлектронов N 1s (а) и Si 2p (б) исходного кварца (спектры 1) и кварца (спектры 2), экспонированного в плазме H₂/25% N₂.

После конденсации пленок Al разброс толщин по поверхности пластины не превышал 4%. На последних стадиях очистки, когда толщина пленок Al уменьшалась до 5–8 нм, разброс толщин пленок увеличивался до 20%. Увеличение разброса толщин по мере выдержки в плазме свидетельствует о некоторой неоднородности скорости удаления пленок с разных участков поверхности. Приведенные выводы относятся ко всем случаям очистки, рассмотренным ниже.

Плазменная очистка в смеси H₂/N₂

В четырехчасовом опыте в плазме H₂/25%N₂ скорость распыления кварца составила 195 нм/ч, что примерно в восемь раз больше скорости распыления кварца в плазме чистого водорода (25.6 нм/ч).

Выполненный анализ РФЭС-спектров кремния и азота исходного (рис. 2, спектры 1) и экспонированного в плазме (рис. 2, спектры 2) образца показал присутствие азота в слое кварца толщиной до 10 нм. Остовный пик N 1s (рис. 2а, спектр 2) можно представить в виде суперпозиции двух пиков с энергиями связи 399.8 и 398.1 эВ. В соответствии с литературными данными первый пик (399.8 эВ) относится к соединению азота с углеродом [19], а второй – к соединению азота с кремнием [20]. Отдельно расположенный небольшой пик с энергией связи 403.6 эВ относится к оксидам азота.

Остовный пик Si 2p с энергией в максимуме 102.8 эВ и увеличенной шириной на полувысоте 2.45 эВ, вместо 2 эВ в исходном образце (рис. 2б, спектры 1 и 2), также является суммой двух пиков, относящихся к оксиду (энергия связи 103.3 эВ) и окси-нитриду кремния (энергия связи 102 эВ) [20]. Уширение пика 2 в сторону меньших энергий связи указывает как на образование окси-нитридов кремния, так и на частичное его восстановление до SiO.

Выполненный РФЭС-анализ позволил заключить, что одной из причин ускорения распыления кварца является образование частично восстановленного оксида или окси-нитридов кремния в распыляемом слое.

В первой серии экспериментов по очистке кварца от Al композицию Al/SiO₂ экспонировали в смеси H₂/10% N₂ в течение 1.1 ч с последующей выемкой образцов на воздух и проведением анализов. Далее на пластины повторно наносили пленку Al и вновь очищали в ВЧ-плазме разряда в течение 1.1 ч. Операции конденсации Al и очистки в плазме повторяли три раза. В процессе трехкратной очистки (3.3 ч) был удален слой кварца толщиной около 300 нм.

При нанесении на пластину пленки Al (толщина 30 нм) коэффициент пропускания света уменьшался до 3–6 процентов. После каждого цикла осаждения Al и очистки поверхности КУ-1 от Al коэффициент пропускания пластины был несколько меньше исходного коэффициента (рис. 3а). Наибольшие отличия в пропускании, существенно превышающие колебания фона, были отмечены в области коротких волн 400–600 нм.

При экспозиции кварца в неравновесной восстановительной среде H₂/N₂ должны преобладать реакции образования воды и соединений азота с кислородом и кремнием. На поверхности кварца могут появиться выделения кремния. Численные оценки показывают, что указанные выше изменения в пропускании света могли быть вызваны формированием пленки кремния толщиной 0.6–0.8 нм или слоем частично восстановленного кремния (SiO_x, SiO_xN_y) толщиной 6–10 нм.

Просмотр очищенной пластины в оптическом микроскопе показал, что наряду с латеральной шероховатостью в поверхностном слое КУ-1 имеют место углубления протяженностью 5–10 мкм (плотность 10⁵ см⁻²) (рис. 3б).

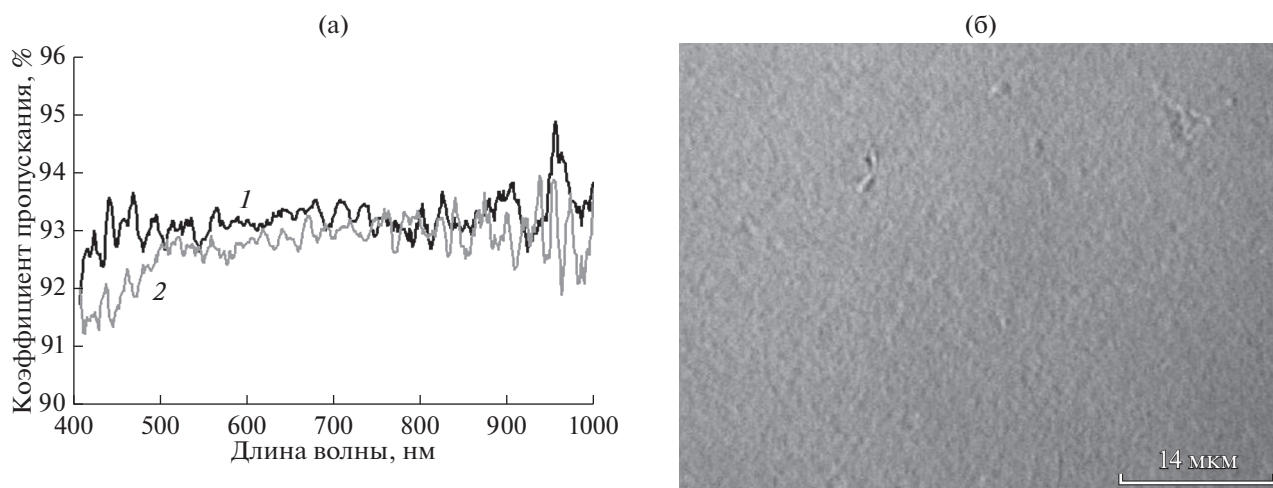


Рис. 3. КП света исходной пластины KV-1 (1) и после трехкратного (2) осаждения пленки Al и последующей чистки в плазме $H_2/10\% N_2$ (а), изображение поверхности KV-1 в оптическом микроскопе после трехкратного нанесения пленки Al толщиной 30 нм и трехкратной очистки в ВЧ плазме $H_2/10\% N_2$. Общее время экспозиции в плазме 3.3 часа (б).

По данным АСМ, после трехкратной очистки и удаления 300 нм слоя кварца основным структурным элементом поверхности вместо полировочных царапин (рис. 4а) оказались углубления или ямки (суммарная плотность ямок $\approx 2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$), окруженные 5–10-нанометровыми выступами (рис. 4б). Среднеквадратичное отклонение от горизонтальной плоскости составило $R_q = 4.1 \text{ нм}$. Топографический рисунок поверхности напомнил “сотовую” структуру.

Как можно видеть из рис. 4б, поверхность кварца покрыта ямками трех оттенков: светлыми, серыми и черными. Светлые округлые ямки имеют диаметр до 0.2 мкм и глубину до 4 нм. Серые ямки – несколько большего диаметра и большей глубины. Формы черных ямок с плотностью 10^8 см^{-2} , размером до 0.3–0.4 мкм и глубиной до 10 мкм более разнообразны. Наряду с округлыми углублениями встречаются продолговатые ямки, иногда пары ямок, соединенные под некоторым углом. Можно полагать, что большая часть самых светлых ямок сформировалась на последнем, третьем этапе очистки от осажденной пленки алюминия. Темные, самые глубокие ямки – это результат трехкратной очистки от Al и трехкратного флуенса чистящих ионов водорода и азота. Их неправильная форма связана с “отрицательной” коалесценцией ямок, когда кварцевая перегородка между соседними ямками удаляется распылением с повышенной скоростью. Шероховатость поверхности увеличилась от значения $R_q = 1.25 \text{ нм}$ на исходной, механически полированной поверхности (рис. 4а) до $R_q = 4.1 \text{ нм}$ на очищенной от металла поверхности (рис. 4б).

Если профиль механически полированной поверхности (горизонтальная линия, по центру снимка) демонстрирует хаотическое распределение неровностей (рис. 5а), то профиль очищенной

поверхности показывает наличие ямок трех сортов, различаемых по глубине и диаметру в соответствии с тремя циклами опытов (рис. 5б).

Одно из предположений, что образование множества округлых ямок связано с аморфной структурой оптического кварца. Однако округлые ямки были обнаружены и на поверхности монокристаллического лейкосапфира с c -плоскостью (0001), параллельной поверхности (рис. 6а). Режимы распыления сапфира в этом случае были точно такие же, как и кварца. В то же время в случае сапфира общий рисунок ансамбля (совокупности) дефектов существенно отличается от рисунка “сотовой” структуры на кварце.

Возможно, “сотовая” структура своим формированием обязана межфазным реакциям между Al и кварцем в результате известного явления ионного перемешивания [21–23] на последних стадиях распыления алюминиевой пленки при ее средних толщинах масштаба 1 нм. Сравнение очищенной от Al поверхности кварца с поверхностью, полученной в плазме того же состава, но без предварительного нанесения Al, позволяет считать такое предположение правдоподобным. Действительно, в этом эксперименте шероховатость кварца уменьшалась до $R_q = 0.56 \text{ нм}$ на площади $2 \times 2 \text{ мкм}$ (рис. 6б). Полученную поверхность с очень низкой шероховатостью, на которой ямки не были замечены, мы назвали “паркетной” поверхностью.

Ионное перемешивание, вызванное имплантацией первично выбитых атомов, в случае пленок Ве должно иметь место. Одновременно с интенсификацией перемешивания возрастет и вероятность протекания реакций обмена между оксидом и бериллием.

Если сотовая структура есть результат ионно-стимулированной реакции между Al и кварцем, в

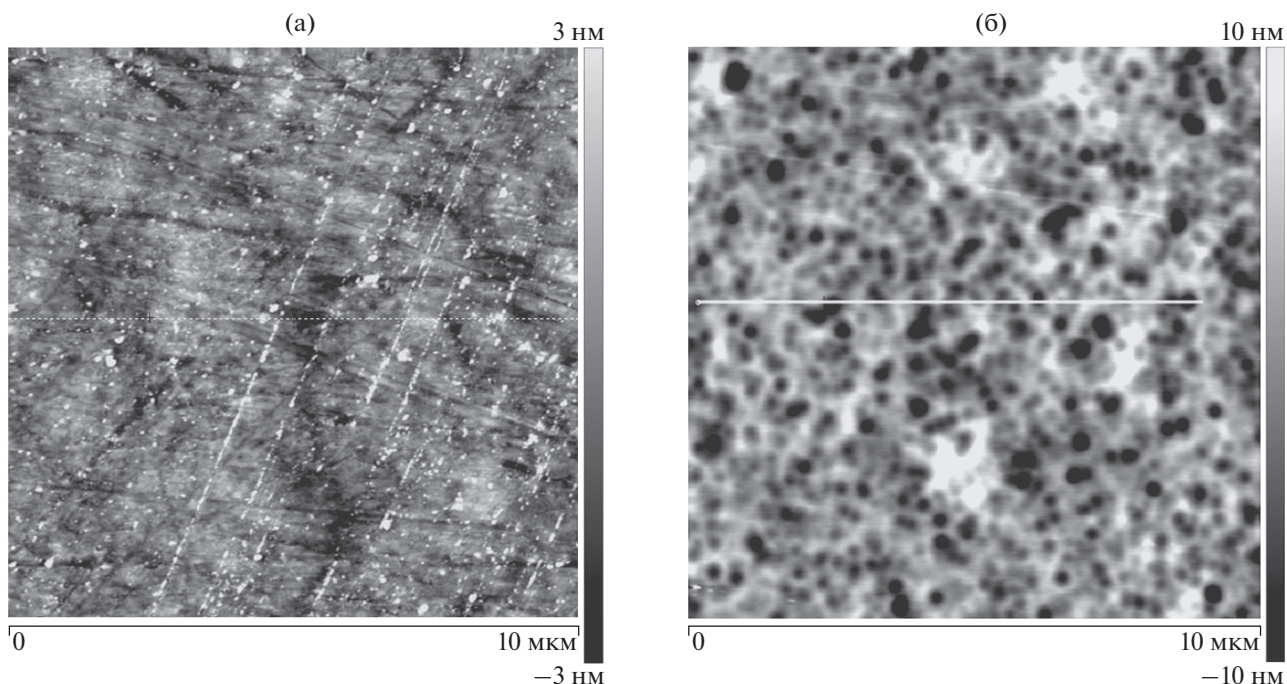


Рис. 4. АСМ-изображение исходной поверхности КУ-1, $R_q = 1.25$ нм (а) и после трехкратной очистки от пленок Al в плазме $H_2/10\% N_2$, $R_q = 4.1$ нм (б).

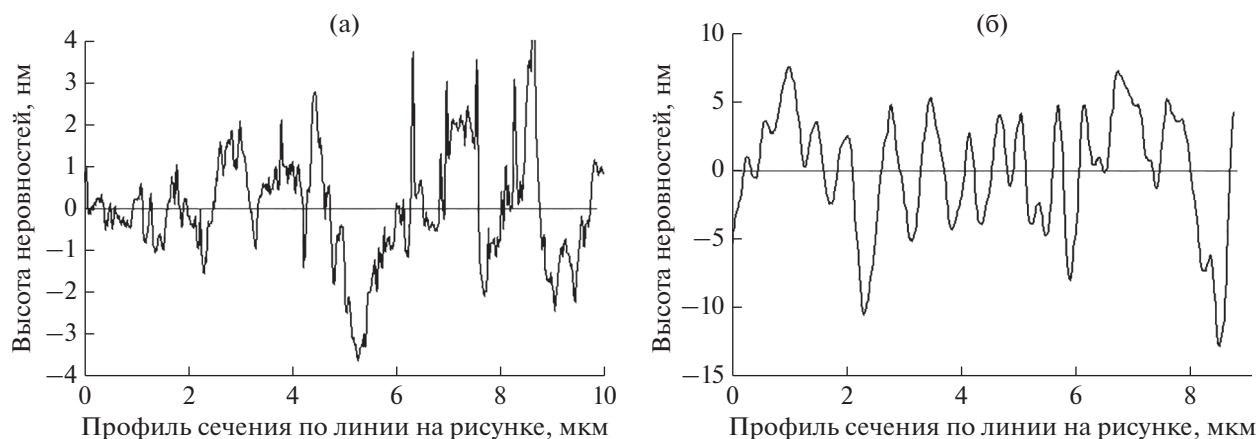


Рис. 5. Профили по белым линиям исходной поверхности КУ-1 (а) и поверхности после очистки от пленок Al в плазме $H_2/10\% N_2$ (б).

результате которой кварц частично восстанавливается, а Al окисляется, то этот процесс, вероятно, должен интенсифицироваться при облучении при повышенных температурах или при отжиге композиции Al/SiO₂. Опыт с отжигом описан во второй серии экспериментов.

Пластины КУ-1 с нанесенными пленками Al (толщина 30 нм) и отожженные в вакууме (10^{-4} Па при $T = 300^\circ C$ в течение 0.5 ч) выдерживали в плазме $H_2/10\% N_2$ в течение 1.1 ч. При этом вместе с удаленной пленкой Al был распылен слой кварца толщиной около 140 нм.

После процедуры очистки КП света пластины понизился примерно на 1% в коротковолновой области спектра (рис. 7). При просмотре в оптическом микроскопе на поверхности очищенного кварца можно было видеть выступы и впадины с поперечными размерами 1–5 мкм (рис. 1г), которых не было на исходной поверхности.

Как показали исследования поверхности, показанной на рис. 1г, методом АСМ (рис. 8а), плотность глубоких ямок (диаметр 0.2–0.3 мкм, глубина 5–15 нм) возросла примерно вдвое (до 2×10^8 см⁻²), по сравнению с предыдущим экспериментом, при меньшем в три раза времени экспозиции в плазме. Часть темных ямок окаймлена

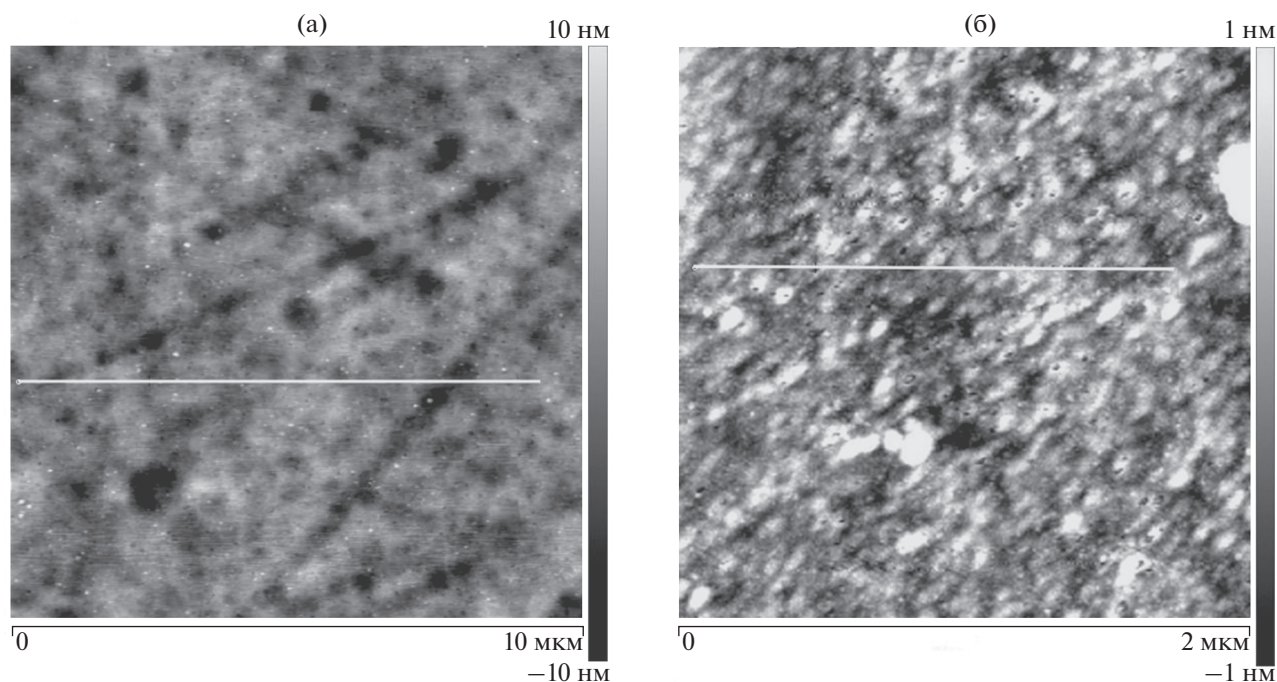


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности лейкосапфира после очистки от пленок Al в плазме $H_2/10\% N_2$, $R_q = 2.6$ нм (а) и поверхности кварца после экспозиции в плазме $H_2/10\% N_2$ в течение 12 ч, стравлено 1633 нм, $R_q = 0.565$ нм. Выборки 10×10 мкм (а) и 2×2 мкм (б).

светлыми обводами (выступами) высотой 5–10 нм и шириной 0.1–0.2 нм (рис. 8б). Ямки на оставшемся следе от царапины (слева внизу, рис. 8а) практически контактируют одна с другой. Встречаются и сдвоенные ямки.

Анализ изображений позволил предположить, что ямки сформировались в результате локальных реакций между Al и кварцем, сопровождавшихся ускоренным распылением продуктов этих реакций и частичным выносом продуктов по внешнему периметру ямок. Причем избиратель-

ными локальными местами химического взаимодействия являлись как дефекты поверхности кварца, так и, возможно, островковое состояние металлической пленки на последних стадиях ее удаления.

ШЕРОХОВАТОСТЬ, СПМ-ФУНКЦИИ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА КВАРЦЕВЫМИ ОКНАМИ

Общее рассеяние света, вызванное шероховатостью поверхности, складывается из рассеяния в обратном направлении (отражение) и в прямом направлении (пропускание). Приведенные в разделе выше, значения шероховатости на два порядка меньше минимальной длины волны $\lambda = 400$ нм измеренных спектров. В таком случае отношение потока рассеяния к падающему потоку (TS – total scattering) в обоих направлениях хорошо описываются единой формулой (1) [24, 25]:

$$TS = A[2(n-1)\pi\sigma_{rel}/\lambda]^2, \quad (1)$$

где для рассеяния в обратном направлении A – коэффициент отражения (для кварца он равен 0.035) и $n = -1$, а для рассеяния в прямом направлении A – коэффициент пропускания (для кварца он равен 0.965) и n – показатель преломления кварца, равный 1.46.

В формуле (1) σ_{rel} – это шероховатость в диапазоне пространственных частот от 0 до величины $1/\lambda$. Шероховатость при больших частотах не вносит вклад в рассеяние света. Величина σ_{rel} рассчиты-

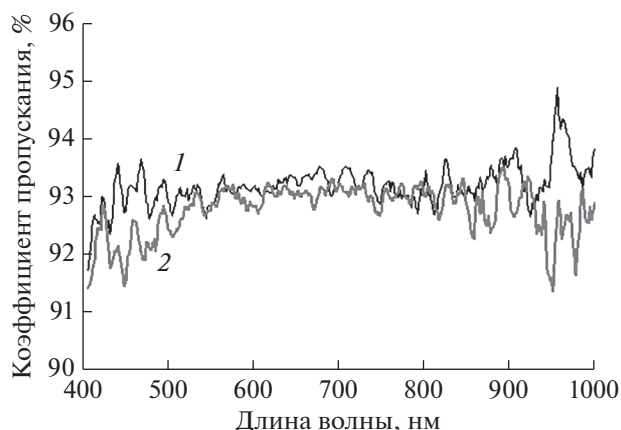


Рис. 7. КП света исходной пластиной кварца КУ-1 (1) и после осаждения 30 нм пленки Al, нагрева до 300°C и последующей очистки в ВЧ-плазме $H_2/10\% N_2$ в течение 1.17 ч (2).

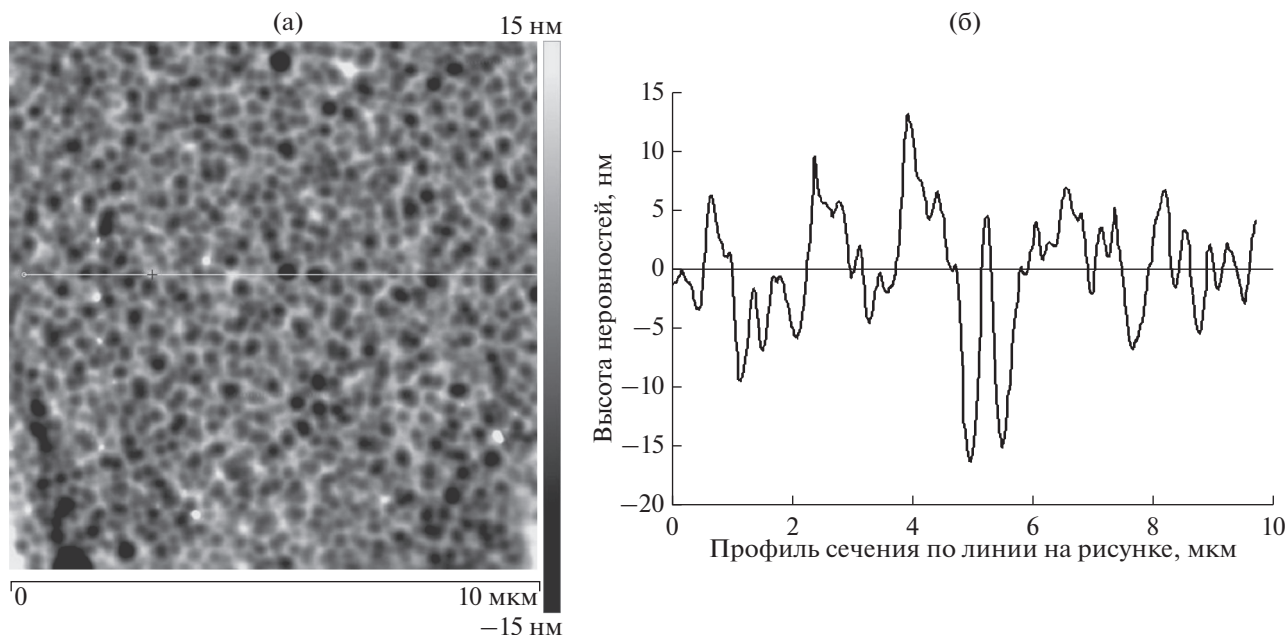


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности после очистки в плазме $H_2/10\% N_2$ (1.1 ч). Пластина КУ-1 с нанесенной пленкой Al предварительно была отожжена при $300^\circ C$. Шероховатость $R_q = 4.4$ нм (а), профиль по белой линии (б).

вается интегрированием двумерных 2М-СПМ с размерностью nm^4 [26] в диапазоне задаваемых частот, что выполняется в программе АСМ-прибора. Для пластины, показанной на рис. 8, эта величина составила 4.5 нм. Следует отметить, что шероховатость σ_{rel} примерно равна R_q , если интегрирование проводится по всему интервалу частот f для рассматриваемого изображения АСМ.

Подстановка значений в формулу (1) дает для обратного потока $TS = 6 \times 10^{-4}$, а для прямого 9×10^{-4} . В предположении, что обратная сторона пластины кварца не увеличивает величину рассеяния в прямом направлении, вышеприведенные оценки показывают, что вклад рассеяния ($TS = 9 \times 10^{-4}$) на порядок меньше колебаний фона при измерении пропускания и, естественно, не могло быть зафиксировано.

За развитием топографии поверхностей можно проследить с помощью построения одномерных функций спектральной плотности мощности (1М-СПМ-функция с размерностью nm^3) [26]. 1М-СПМ-функция показывает распределение неровностей по пространственным частотам вдоль горизонтальной или вертикальной линий на поверхности. Для поверхностей кварца эти функции только незначительно зависели от направления сканирования, что говорит об изотропности поверхности. Это качественно следует и из просмотра АСМ-изображения на рис. 8.

Сравнение трех функций 1М-СПМ (исходной пластины кварца и двух пластин, экспонированных в ВЧ-плазме (рис. 9)), показывает, что очистка кварца плазмой $H_2/10\% N_2$ сопровождалась изменением всего спектра частот, формирующих

рельеф (рис. 9, линии 1, 2 и 3). После очистки низкочастотная составляющая шероховатости ($0.1-3.5 \text{ мкм}^{-1}$) увеличилась до $R_q = 4.5$ нм и в три раза превысила шероховатость исходной поверхности. Однако в среднем и высокочастотном диапазонах ($3.5-25 \text{ мкм}^{-1}$) шероховатость уменьшилась до величин $R_q = 0.45$ нм в два раза меньшей начальной шероховатости, сформированной при механической полировке. Между отмеченными частотными диапазонами появилась резкая граница ($3.5-3.7 \text{ мкм}^{-1}$). Два противоположных процесса: увеличение шероховатости на низких частотах и уменьшение шероховатости в остальном частотном диапазоне, позволяют предположить, что наряду с огрублением поверхности из-за распыления частиц Al-Si-O, имел место процесс латеральной миграции и сглаживания за счет разрыва связей поверхностных атомов с нижележащими атомами аморфного кварца, поверхностной миграции и осаждения на дефектах.

Если увеличенные значения шероховатости связаны с предварительным осаждением на кварц пленки металла и эффекта ионного перемешивания, то длительное распыление и полное удаление Al из поверхностных слоев кварца должно приводить к постепенному переходу от сотовой поверхности к молекулярно гладкой поверхности с шероховатостью на уровне $R_q < 1$ нм. Ранее [12] было отмечено, что после экспозиции оптического кварца КУ-1 в плазме смеси $D_2/25\% N_2$ без предварительного нанесения пленки Al и толщине удаленного слоя 1.2 мкм, шероховатость оптически полированной поверхности понижалась с $R_q = 1.25-1.3$ нм до значений $R_q = 0.57$ нм. Про-

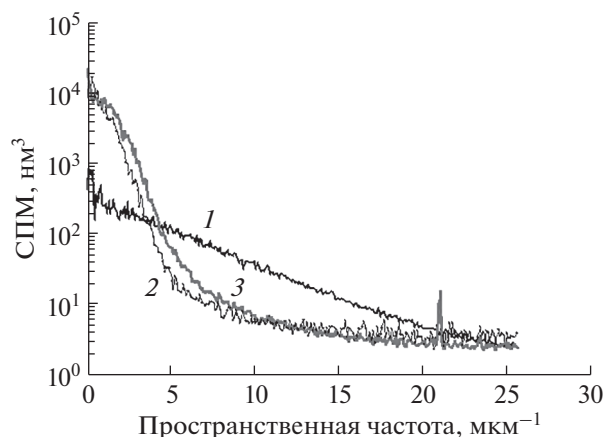


Рис. 9. Одномерные 1М-СПМ-функции исходной поверхности кварца КУ-1 (1), поверхности после трехкратной чистки от пленок Al (3.3 ч) (2), однократной чистки от предварительно отожженной при 300°C пленки Al (1.1 часа) (3) в плазме $H_2/10\% N_2$.

цесс понижения шероховатости при распылении кварца в аргоне описан в работах [27, 28].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одно из возможных объяснений перечисленных особенностей изложенных опытов следующее. На последних этапах распыления, когда толщина пленки Al масштаба 5 нм и менее, Al вступает в реакцию с кварцем, образуя кластеры Al–O. При этом пленка Al распадается на островки. Роль процесса агломерации пленок металла является определяющей в формировании сотовой рельефа поверхности кварца после очистки от металла. Кроме кластеров Al–O возникают соответственно кластеры Si–O. И те, и другие распыляются с большей скоростью в отличие от мест, где эта реакция не прошла. В результате получаем ямки. Но эта поверхность с ямками неустойчива. Если Al нет, то она постепенно при дальнейшем распылении будет сглаживаться.

Проведенные эксперименты показали, что очистка кварца от металла с большим сродством к кислороду, например Al, в восстановительной газовой среде сопровождается частичным восстановлением кварца, формированием областей с повышенной скоростью распыления и формированием огрубленного рельефа.

Можно полагать, что если после удаления пленки Al, продолжить процесс плазменного распыления в смеси водорода с азотом, то можно достичь стационарного состояния рельефа с $R_q < 1$ нм.

При многократном чередовании осаждения металла и его плазменном распылении форма стационарного рельефа может быть выявлена в более длительных опытах.

Ионное перемешивание, вызванное имплантацией первично выбитых атомов, в случае пленок Be должно иметь место. Одновременно с ин-

тенсификацией перемешивания возрастет и вероятность протекания реакций обмена между оксидом и Be. После удаления пленки Be следует ожидать огрубление поверхности кварца. По отношению к рассмотренным процессам очистки Al является приемлемым аналогом Be.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплошные пленки Al толщиной 10–30 нм, полученные термическим осаждением при 20°C на поверхности оптического плавленого кварца, представляют неустойчивую структуру. При отжиге до 300°C или ионном облучении в пленках Al может происходить собирательная рекристаллизация (в английской литературе – агломерация) с увеличением толщины вновь сформированных островков металла.

Процесс очистки оптических кварцевых пластин ($R_q < 2$ нм) с помощью низкоэнергетической плазмы условно можно разделить на три стадии. На первой стадии при толщине пленок Al 1–5 нм включается процесс ионного перемешивания с химическими реакциями между Al и SiO_2 с образованием промежуточных, неустойчивых оксидов алюминия и кремния. На второй стадии очистки при практически полном удалении Al и слоя кварца толщиной до 0.3 мкм формируется сотовая структура из ямок субмикронного размера глубиной 3–20 нм. На третьем этапе облучения при удалении слоя кварца масштаба 1 мкм сотовая, промежуточная неустойчивая структура с $R_q > 2$ –5 нм постепенно переходит в стационарную структуру с молекулярно гладкой поверхностью и с шероховатостью $R_q < 1$ –2 нм.

При многократных циклах конденсации металла и плазменной очистки формирование поверхностных структур на кварце заканчивается на второй стадии с увеличенными значениями $R_q > 4$ нм и возможным присутствием промежуточных оксидов кварца и конденсируемого металла.

Численные оценки интегрального рассеяния света шероховатой поверхностью кварца в прямом и обратном направлении показали, что уменьшение пропускания за счет рассеяния не превышает несколько десятых процента, что согласуется с данными измерений.

Наблюдаемые в данной работе изменения коэффициента пропускания света в диапазоне длин волн 400–1000 нм кварцевыми пластинами во всех экспериментах не превышали долей процента при увеличении среднеквадратичной шероховатости R_q от 1 до 4.5 нм с формированием в поверхностном слое нитридов и субоксидов кремния. Стабильность светопропускания кварца при напылении Al и последующей длительной выдержке в плазме позволяют считать рассматриваемую методику очистки перспективной для использования в ИТЭР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukhin E.E., Kurskiev G.S., Gorbunov A.V. et al. // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. P. 086052. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab/cd5>
2. Dmitriev A.M., Babinov N.A., Bazhenov A.N., Bukreev I.M. et al. // Fusion Engineering and Design. 2019. V. 146. P. 1390.
3. Orłinski D.V., Gritsyna V.T. // Problems of Atomic Science and Technology. 2000. № 3. Series: Plasma Physics (5). P. 60.
4. Marot L., Linsmeier C., Eren B. et al. // Fusion Engineering and Design. 2013. V. 88. P. 1718.
5. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1968. 500 с.
6. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.S. et al. // J. Physical and Chemical Reference Data. 1982. V. 11. Supplement № 2. P. 2.
7. Prabripataloong K., Piggott M.R. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 3. P. 430.
8. Deqing W., Ziyuan S. // J. Materials Synthesis and Processing. 2001 V. 9. № 5. P. 241.
9. Veprek S., Wang C., Veprek-Heijman M.G.J. // J. Vac. Sci Technol. A. 2008. V. 26. № 3. P. 313.
10. Kaloyeros A.E., Jove F.A., Goff J., Arkles B. // ECS J. Solid State Science and Technology. 2017. V. 69. P. P691.
11. Li H. // PhD Thesis. University of Wollongong, Australia. 2016. P. 38.
12. Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Золотаревский В.И., Залавутдинов Р.Х. и др. // ЖТФ. 2021. Т. 91. В. 2. С. 299. <https://doi.org/10.21883/JTF2021.02.50366.180-20>
13. Waldo R.A., Militello M.C., Gaarenstroom S.W. // Surface and Interface Analysis. 1993. V. 20. P. 111.
14. Loo J.J.G.P. // Philips Electronics N.V. 1998. № 5 Un-classified Report 807/98. P. 24.
15. McPeak K.M., Jayanti S.V., Kress S.J.P. et al. // ACS Photonics. 2015. V. 2. P. 326. <https://doi.org/10.1021/ph5004237>
16. Liu X., Zhang Y., Beausir B. et al. // Acta Materialia. 2015. V. 97. P. 338.
17. Boragno C., Buantier de Mongeot F., Felici R. // Phys. Rev. 2009. B 79. P. 155443. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB79.155443>
18. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. // Структурные превращения в тонких пленках М.: Металлургия, 1988. 325 с.
19. Ertl G., Thiele N. // Application of Surface Science. 1979. V. 3. P. 99.
20. Cova P., Paulin S., Masut R.A. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 9. P. 094903.
21. Was G.S., Eridon J.M. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1987. V. 24/25. P. 557.
22. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под ред. Бериша М.: Мир, 1984. 330 с.
23. Linsmeier Ch., Renelt M., Schmid K. // J. Nuclear Materials. 2011. V. 415. P. S212.
24. Harvey J.E., Schroder S., Choi N., Duparre A. // Optical Engineering. 2012. V. 519. № 1. P. 013402.
25. Pfisterer R.N. // Optics & Photonics News. 2011. № 10. P. 16.
26. Jacobs T., Junge T., Pastewka L. // Surface Topography: Metrology and Properties. 2017. V. 5. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/aa51f8>
27. Вайнер Ю.А., Зорина М.В., Пестов А.Е. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 5. <https://doi.org/10.7868/S0207352815080156>
28. Chkhalo N.I., Churin S.A., Mikhaylenko M.S. et al. // Applied Optics. 2014. V. 22. № 17. P. 20094. <https://doi.org/10.1364/OE.22.020094>

Plasma Cleaning of the Optical Quartz KU-1 from Aluminum Films

A. E. Gorodetsky^{1,*}, A. V. Markin¹, V. L. Bukhovets¹, V. I. Zolotarevsky¹, R. Kh. Zalavutdinov¹, E. E. Mukhin², A. G. Razdobarin²

¹Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

²Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

In tokamaks and other fusion power devices, the intensity of the light emitted by the plasma and passing through the diagnostic quartz windows may decrease due to first-wall materials (Be in ITER) sputtered and re-deposited on the window surface facing the plasma. In the carried out experiments the aluminum films (analog of Be) were removed from the surface of fused silica KU-1 in plasma of an RF discharge in H₂-N₂ mixture, prototyping one of the in-situ cleaning techniques. The admixture of nitrogen to the hydrogen plasma increases the sputtering rate of aluminum films. Using XPS and AFM, we demonstrate that the cleaning is accompanied by weak reduction of quartz, nitriding with the addition of nitrogen, and the formation of a “honeycomb” structure with increased roughness. These processes are more pronounced with repeated deposition of Al and subsequent cleaning. A partial change in the stoichiometry of the surface layers and an increase in the roughness from 1.3 to 4.5 nm did not change, within 1%, the light transmittance in the range 400–1000 nm. Numerical estimates of the forward and backscattering of light by the rough quartz surface have shown that the reduction in transmission due to scattering does not exceed a few tenths of a percent, which is in agreement with the measurement data. Thus, the demonstrated stability of the quartz transmittance during the deposition of aluminum and subsequent long exposure in the plasma of an RF discharge makes it possible to consider the cleaning technique under consideration as promising for use in ITER.

Keywords: quartz KU-1, aluminum films, high-frequency discharge, hydrogen, nitrogen, cleaning, atomic force microscopy, PSD function, light transmission.

УДК 538.9:53.043:537.5

ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПУЗЫРЬКОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СТЕКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ПРОТОННОЙ ПЛАЗМЫ

© 2021 г. Р. Х. Хасаншин^{a, b, *}, Л. С. Новиков^{c, **}

^aАкционерное общество “Композит”, Королев, Московская область, 141070 Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, 105005 Россия

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

*e-mail: rhkhas@mail.ru

**e-mail novikov@sinp.msu.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовано влияние электронно-протонного облучения на процесс изменения структуры поверхности стекла К-208, вызванное формированием газонаполненных пузырьков и их разрушением. Эти явления связаны с образованием атомов водорода Н в процессе рекомбинации протонов с электронами, инжектированными в стекло, и появившимися в нем в процессе ионизации. Миграция атомов водорода и их агрегация в Н-кластеры в окрестности дефектов структуры стекла приводит к образованию пузырьков молекулярного водорода Н₂. На стекло воздействовали электронами и протонами с энергиями 40 и 20 кэВ соответственно. Облучение проводилось в вакууме 10⁻⁴ Па. При фиксированном значении плотности потока протонов $\Phi_p = 5.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ плотность потока электронов Φ_e варьировалась в диапазоне (0–16.8) $\times 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Показано, что размеры пузырьков зависят от соотношения параметров Φ_e и Φ_p . Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что разрушение пузырька происходит при локальном уменьшении толщины его колпачка до 10–20 нм в результате разогрева и роста в нормальном к поверхности направлении под давлением накапливающегося газа. Установлено, что электростатические разряды, развивающиеся вдоль облучаемой поверхности стекла, стимулируют разрушение пузырьков.

Ключевые слова: электронно-протонное облучение, стекло К-208, атомно-силовая микроскопия, структура поверхности, газонаполненные пузырьки, рекомбинация, молекулярный водород, электростатические разряды.

DOI: 10.31857/S1028096021070086

ВВЕДЕНИЕ

Образование пузырьков, наполненных молекулярным водородом Н₂, впервые было обнаружено при протонном облучении металлов и изучается в течение несколько десятилетий. Полученные результаты исследований широко представлены в научно-технической литературе. Так, в работах [1–5] показано, что пузырьки, содержащие молекулы Н₂, образуются в результате миграции и агрегации атомов водорода, появляющихся при рекомбинации инжектированных протонов со свободными электронами металла.

К примеру, воздействие протонного излучения космического пространства на металличе-

ские поверхности спутника может привести к деградации их физических свойств из-за образования пузырьков Н₂. Тонкие металлические фольги используются, например, в экранно-вакуумной теплоизоляции спутников в качестве зеркальных покрытий оптических космических телескопов, в технологии изготовления солнечных парусов и т.д. В частности, в работе [5] показано, что под действием протонов солнечного ветра на металлической поверхности фольги солнечного паруса образуются пузырьки Н₂. Изменения термо-оптических свойств фольги очень важны для технологии движения солнечного паруса, поскольку его эффективность зависит от величины импульса, переданного от солнечных фотонов парусу.

Величина переданного импульса, в свою очередь, зависит от отражательной способности паруса. Следовательно, в процессе эксплуатации на двигательную способность паруса будет влиять растущее количество пузырьков H_2 на поверхности металлической фольги.

Стекла, используемые на внешних поверхностях спутников, тоже подвергаются воздействиям ионизирующих излучений радиационных поясов Земли и частиц магнитосферной плазмы [6–8]. Одной из нормируемых характеристик оптического стекла является содержание в нем пузырей. Наличие в стекле газонаполненных пузырьков может повлиять на его физико-механические и оптические свойства. Например, известно, что протонное облучение приводит к увеличению растягивающих поверхностных напряжений в приповерхностном слое стекла [9], локальные максимумы которых могут находиться в области формирования пузырьков, стимулирующих появление на поверхности стекла микротрещин [10].

Следует отметить, что образование кислородных пузырьков в щелочно-силикатных стеклах при облучении электронами подтверждено результатами многочисленных экспериментов, проведенных в разных лабораториях мира [11–17]. В частности, появление молекулярного кислорода O_2 в облученном электронами стекле подтверждалось посредством спектроскопии комбинационного рассеяния. А именно, в спектре комбинационного рассеяния наблюдалась полоса 1550 см^{-1} , соответствующая колебательным модам растяжения молекул O_2 [18]. Образование молекулярного кислорода, наблюдаемое в боросиликатных стеклах, содержащих щелочные металлы, при облучении ионами He [19], Ar [20], Kr [21] и Xe [22], как и в случае электронного облучения, объясняется миграцией ионов Li^+ , Na^+ и K^+ в поле инжектированного заряда. Их перераспределение в облучаемом стекле играет ключевую роль в перестройке микроструктуры стекла и высвобождении атомов нестикового кислорода.

Образование газонаполненных пузырьков при протонном облучении боросиликатного стекла, содержащего щелочные металлы, до настоящего времени остается дискуссионным. АСМ-исследования образцов стекла К-208, облученных протонами с энергиями 20–30 кэВ, показали, что на их поверхностях имеются элементы микроструктуры, по форме и размерам представляющие собой стеклянные колпачки газонаполненных пузырьков [23]. Однако однозначно подтвердить наличие в них молекулярного водорода не удалось. При этом в спектре комбинационного рас-

сеяния облученных образцов появилась полоса 1550 см^{-1} , указывающая на наличие в облученном слое стекла молекул O_2 . Но появление этой полосы могло быть также обусловлено молекулами, адсорбированными облученной поверхностью стекла, эффективная площадь которой увеличивается, а структура и состав изменяются.

Формирование газонаполненных пузырьков при электронно-протонном облучении, имитирующем воздействие магнитосферной плазмы или солнечного ветра на стекла, используемые на внешних поверхностях спутников, до настоящего времени исследовано недостаточно. В наших предыдущих работах основное внимание уделялось изучению условий возникновения электростатических разрядов [24] и изменений морфологии стекла под действием электронно-протонной плазмы [23].

Настоящая работа посвящена изучению условий формирования и разрушения пузырьков H_2 в приповерхностном слое стекла К-208 при совместном воздействии электронов и протонов с энергиями, характерными для горячей магнитосферной плазмы. Результаты исследований могут внести дополнительный вклад в понимание деградации свойств защитных стекол солнечных батарей и терморadiatorов в условиях эксплуатации высокоорбитальных спутников.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали пластины размером $40 \times 40 \times 0.17$ мм из стекла К-208, применяемые в качестве защитных покрытий солнечных батарей спутников. Основные аргументы в пользу выбора таких пластин в качестве модельных образцов для исследования влияния радиации на структуру поверхности стекла подробно изложены в работе [10]. Облучение проводилось в вакуумной камере испытательного стенда УВ-1/2 [24] АО “Композит” при давлении 10^{-4} Па. Для этого пластины прикрепляли медными зажимами к полированной поверхности металлического столика, термостатированного при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Вся поверхность образца одновременно облучалась электронами и протонами с энергиями 40 и 20 кэВ соответственно. При фиксированном значении ϕ_p плотность потоков электронов ϕ_e варьировалась. Распределения плотностей потоков частиц по поверхности столика диаметром 200 мм контролировались 25 цилиндрами Фарадея. Неравномерность пучков частиц на поверхности образца не превышала 2%.

Исследования проводились на четырех группах образцов. В каждой группе было по 5 образцов. Параметры облучения образцов приведены в табл. 1.

Поверхности образцов до и после облучения исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47–Multi–Technique SPM. При этом шероховатость поверхности исходных образцов составляла не более 1 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионы H^+ намного меньше, чем ионы кремния, кислорода и других содержащихся в стекле элементов. Однако они могут вносить дополнительную деформацию в микроструктуру стекла после термализации в виде внедренных ионов, как и в случае протонного облучения металлов [25, 26], а также могут повлиять на изменение электронной структуры соседних атомов [27]. Совокупность эффектов, обусловленных внедрением в стекло ионов H^+ , приводит к увеличению энергии его микроструктуры. После рекомбинации протонов с электронами эта энергия может быть уменьшена в процессе миграции атомов H и их агрегации в H -кластеры в окрестностях дефектов структуры, а затем привести к образованию молекулярных пузырьков H_2 [27]. Водород не может агломерировать в H_2 -кластеры без присутствия дефектов, огромное количество которых находится в приповерхностном слое стекла.

Предположим, что формирование газонаполненных пузырьков при электронно-протонном облучении обусловлено образованием атомов H в процессе рекомбинации ($p^+ + e^- \rightarrow H$) термализо-

Таблица 1. Параметры облучения образцов

№ группы	$\Phi_p \times 10^{-10},$ $см^{-2} \cdot с^{-1}$	$\Phi_e \times 10^{-10},$ $см^{-2} \cdot с^{-1}$	$\Phi_p \times 10^{-15},$ $см^{-2}$	$\Phi_e \times 10^{-15},$ $см^{-2}$
1	5.6	0	1.2	0
2	5.6	5.6	1.2	1.2
3	5.6	11.2	1.2	2.4
4	5.6	16.8	1.2	3.6

ванных протонов с электронами, либо инжектированными в стекло, либо появившимися в нем в процессе ионизации. Миграция атомов водорода и их агрегация в окрестности дефектов структуры приводят к образованию пузырьков H_2 . При этом водород накапливается в пузырьках в тонком поверхностном слое стекла. Толщина этого слоя не превышает глубины проникновения протона R_p в стекло. Для протонов с энергией 20 кэВ эта величина, рассчитанная методом Монте-Карло, составляет около 0.4 мкм. Очевидно, что атомы водорода, которые не образуют гидроксильных групп, не захватываются дефектами и не составляют молекулы H_2 , мигрируют к поверхности стекла и покидают ее. В условиях эксперимента этому должна способствовать радиационно-стимулированная диффузия атомов водорода в облучаемом слое.

На рис. 1 представлено АСМ-изображение фрагмента поверхности образца первой группы, на которой после протонного облучения появились элементы микроструктуры, похожие на газонаполненные пузырьки. Проведенный статистический анализ размеров этих элементов по-

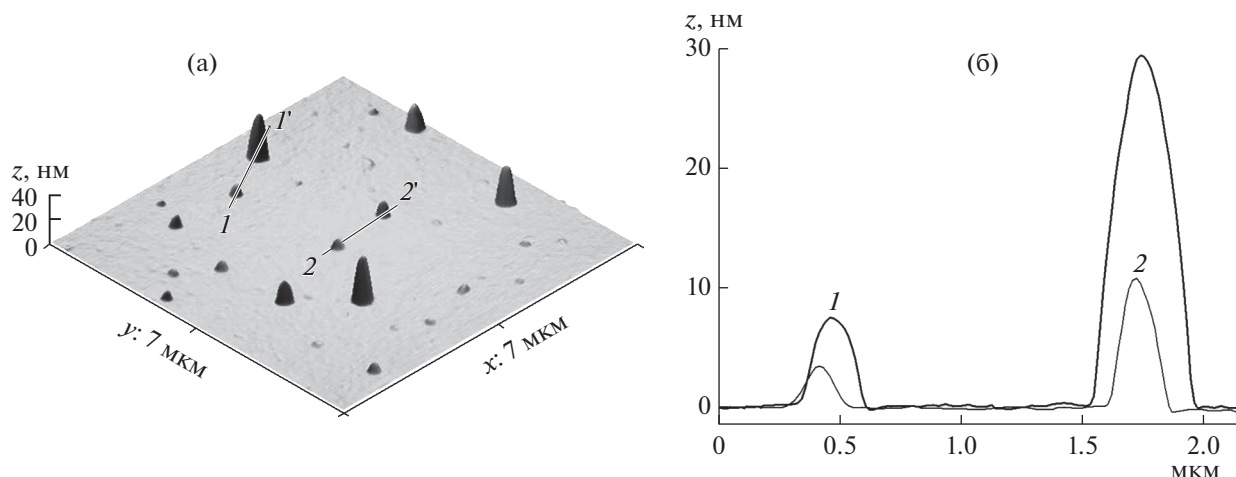


Рис. 1. АСМ-изображение фрагмента размером 7×7 мкм поверхности образца первой группы: а – 3D-изображение, б – сечения кадра вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

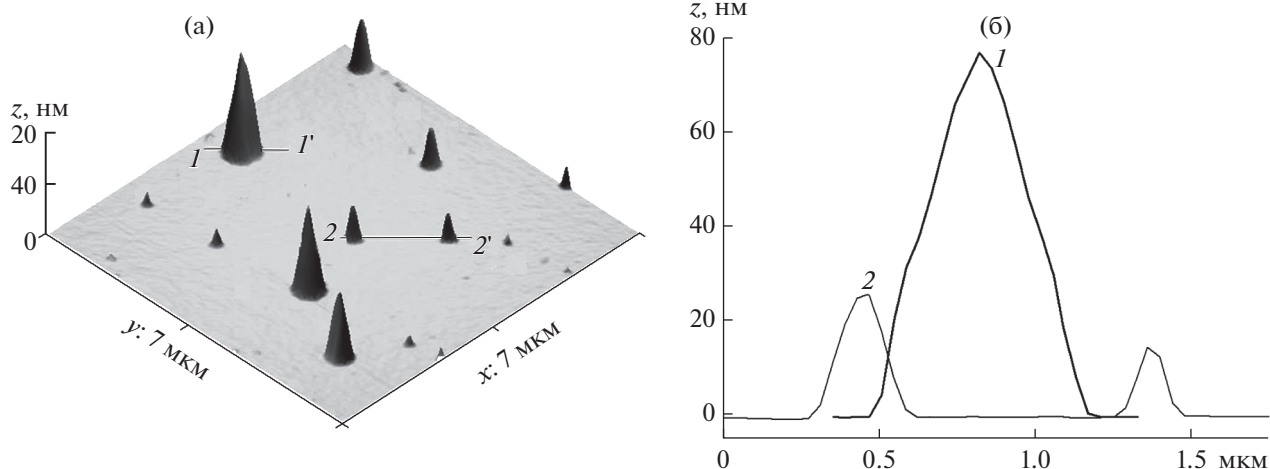


Рис. 2. АСМ-изображение фрагмента размером 7×7 мкм поверхности образца второй группы: а – 3D-изображение, б – сечения кадра вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

казал, что их высота и диаметр основания составляют от нескольких до 30 нм и от 100 до 400 нм соответственно.

На образцы второй группы воздействовали электронно-протонной плазмой при $\phi_p = \phi_e$, что привело к увеличению размеров элементов микроструктуры, образовавшихся на поверхности образцов. На рис. 2 представлено АСМ-изображение фрагмента поверхности одного из образцов этой группы. Высота и диаметр основания отдельных элементов на поверхности образцов второй группы достигают 95 и 700 нм соответственно. Следует отметить сильную неравномерность в распределениях пузырьков по размерам и их количеству по облученной поверхности образцов при равномерном облучении всей их площади. Присутствие пузырьков больших размеров можно объяснить существованием крупных структурных дефектов в приповерхностном слое стекла.

Плотности потока протонов при облучении образцов всех групп совпадали с точностью до погрешности их измерения. Однако облучение образцов третьей и четвертой группы проводилось при значениях ϕ_e , соответственно, в два и в три раза превышающей значение этой величины для второй группы. Исследования поверхностей облученных образцов показали, что при совпадении времени облучения и количества инжектированных в стекло протонов, вместе с ростом значения ϕ_e на них появляются основания разрушенных пузырьков. Так, на рис. 3 представлены АСМ-изображения фрагментов поверхности образца из третьей группы, на которых имеются как целые пузырьки, так и основания разрушенных пузырьков.

При этом высота показанного на рис. 3а наибольшего пузырька составляет 140 нм, а диаметр его основания около 500 нм. Таким образом, высота этого пузырька больше, а диаметр основания меньше, чем у самого большого пузырька на поверхности образцов второй группы, на которых (к тому же) нет следов оснований разрушенных пузырьков. Принимая во внимание, что при внедрении протонов в стекло количество образующихся в единицу времени атомов водорода пропорционально концентрации в нем электронов, разницу в изменениях структуры поверхностей образцов второй и третьей групп можно связать с тем, что с увеличением значения ϕ_e возрастает вероятность рекомбинации термализованных в стекле протонов.

Анализ и статистическая обработка АСМ-изображений поверхностей облученных стекол позволяет предположить, что диаметры оснований разрушенных пузырьков на образцах третьей группы составляют около 1 мкм. При этом среди разрушенных пузырьков могли быть “двукамерные” (рис. 4), образовавшиеся в результате объединения двух пузырьков.

В наших экспериментах выявлено, что при фиксированном значении ϕ_p с увеличением значения ϕ_e наблюдается тенденция возрастания отношения высоты к диаметру основания пузырьков, обусловленная увеличением скорости рекомбинации в стекле протонов. Для объяснения на рис. 5 приведены графики распределений термализованных в стекле электронов $C_e(x)$ и протонов $C_p(x)$ при $\phi_e = 2\phi_p$. Распределения электронов представлены на четырех фиксированных мо-

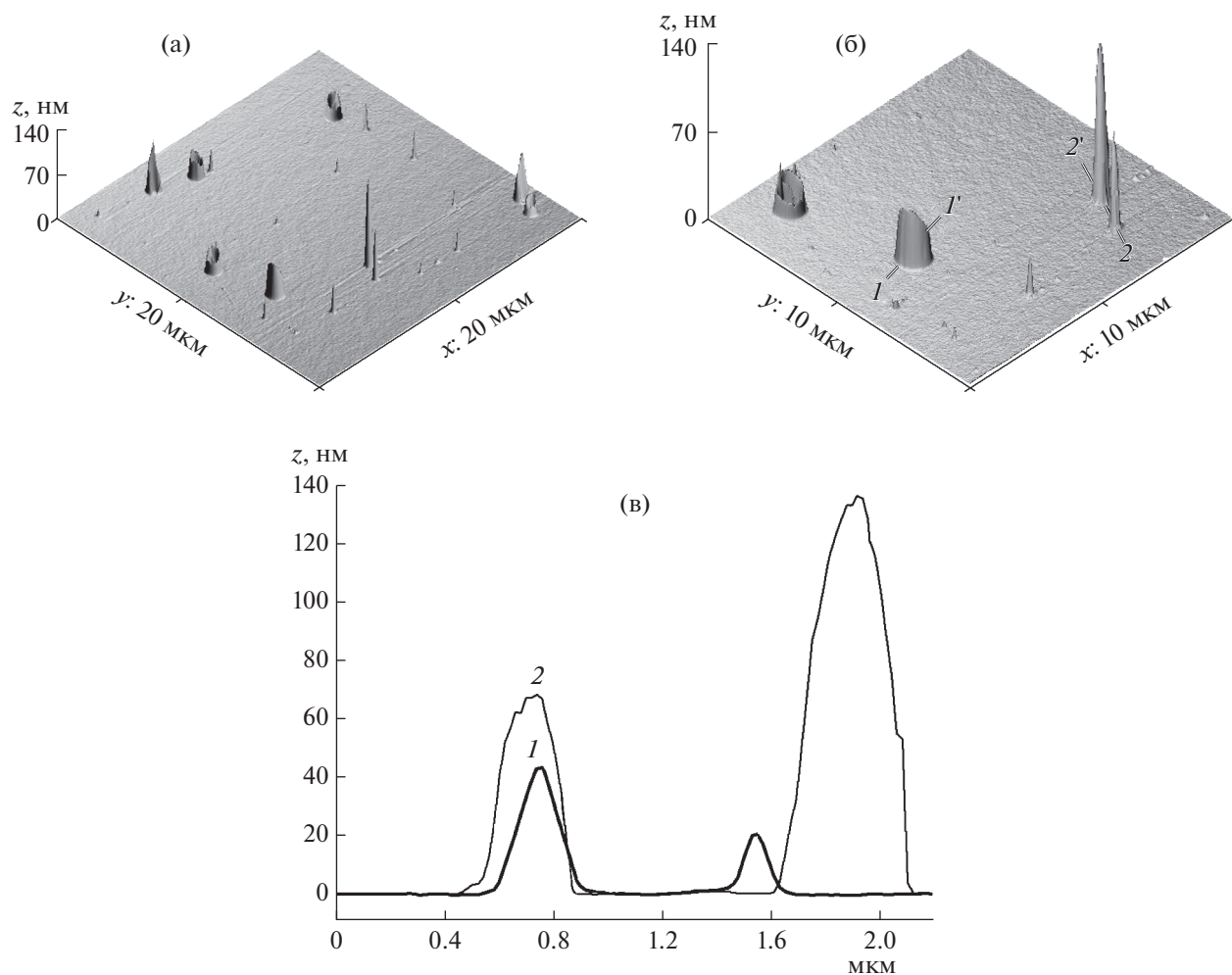


Рис. 3. АСМ-изображения фрагментов поверхности образца третьей группы: а и б – 3D-изображения фрагментов размером 20×20 и 10×10 мкм, в – сечения кадра б вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

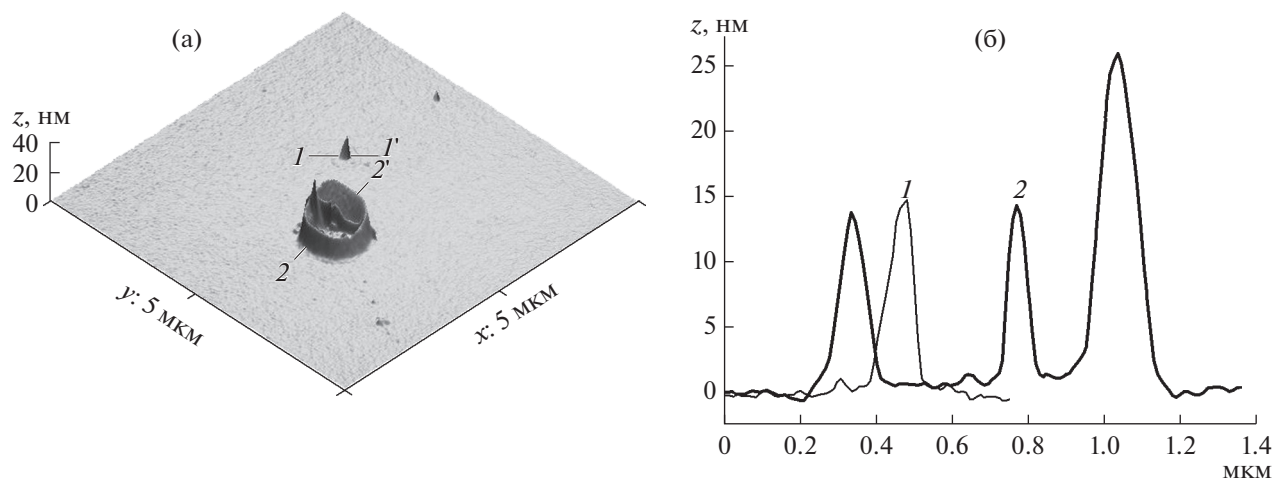


Рис. 4. АСМ-изображение фрагмента поверхности размером 5×5 мкм образца третьей группы с основанием разрушенного пузырька: а – 3D-изображение, б – сечения фрагмента вдоль линий 1–1' (1) и 2–2' (2).

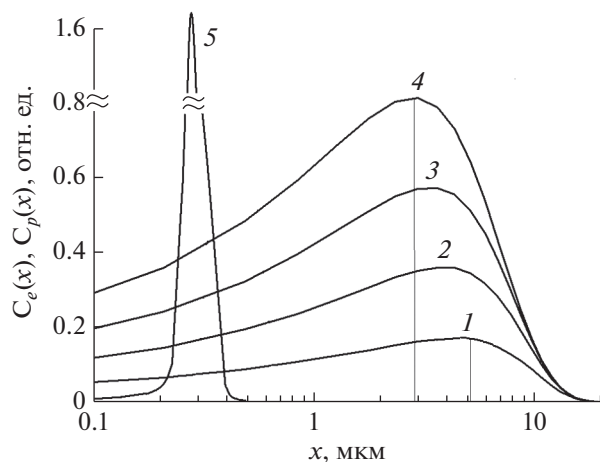


Рис. 5. Распределения инжектированных в стекло электронов (1–4) и протонов (5).

ментах времени облучения ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$), а распределение протонов — на момент времени t_1 . При $\phi_e > \phi_p$ результирующее электрическое поле над облучаемой поверхностью образца будет определяться полем накопленных в стекле электронов. Следовательно (как и в случае электронного облучения), это поле тормозит бомбардирующие образец электроны. В результате максимум распределения термализованных электронов смещается в сторону облучаемой поверхности, т.е. к области накопления инжектированных протонов. В этой же области увеличивается концентрация электронов, появившихся в процессе ионизации.

Совокупность перечисленных факторов приводит к росту вероятности рекомбинации протонов. В единицу времени образуется большее количество атомов H, что приводит к более быстрому росту пузырьков. При этом расширение основания пузырька происходит медленнее, чем рост в высоту (в вакуум). Последнее может быть связано с тем, что тепловой контакт колпачка пузырька со стеклом ограничивается наличием газовой прослойки. Поэтому при облучении колпачок разогревается, его пластичность увеличивается, он растет под давлением накопленного газа, толщина его стенок уменьшается, и в результате происходит хрупкое разрушение колпачка пузырька.

Таблица 2. Максимальные размеры пузырьков

№ группы	h , нм	D , нм	Отношение $h : D$
1	30	470	0.06
2	95	700	0.136
3	140	500	0.28
4	196	400	0.49

Необходимо отметить, что на исследованных образцах в отличие от флекинга, наблюдаемого на металлах, нижняя часть разрушенных колпачков сохраняется и возвышается над поверхностью стекла до 40 нм. Анализ АСМ-изображений разрушенных колпачков показал, что их толщина у основания на образцах третьей и четвертой групп составляет около 200 и 100 нм соответственно, а в местах разрушения — от 10 до 20 нм. Таким образом, в процессе роста пузырька его колпачок вытягивается вверх, что и приводит к уменьшению его толщины и разрушению.

С дальнейшим увеличением плотности потока облучения до $\phi_e \approx 1.65 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в экспериментах стали наблюдаться электростатические разряды, образующие на поверхности стекла разрядные каналы глубиной до 1 нм (рис. 6). При этом на расстоянии более 1 мкм от разрядного канала на образцах обнаружены пузырьки высотой 120–180 нм и с диаметрами основания от 400–500 нм. А все пузырьки с диаметром основания выше 300 нм в области, охваченной разрядом, разрушены.

Анализ поверхностей образцов четвертой группы позволяет предположить, что электростатические разряды, протекающие в непосредственной близости от газонаполненных пузырьков, могут спровоцировать их разрушение. При этом диаметры оснований пузырьков, разрушенных на расстоянии не более 1 мкм от разрядных каналов, не превышают 400 нм. Таким образом, тенденция к увеличению отношения высоты пузырька к диаметру основания с ростом ϕ_e сохраняется и подтверждается при анализе образцов четвертой группы (рис. 6в). В табл. 2 приведены высоты h и диаметры оснований D пузырьков максимальных размеров, обнаруженных на исследованных образцах каждой группы.

Из представленных в табл. 2 данных следует, что вместе со значением величины ϕ_e растет и отношение $h : D$, поэтому колпачок пузырька под давлением накапливающегося газа вытягивается вверх, его стенка становится тоньше, что и приводит к разрушению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе пластины из стекла К-208 подвергались протонному и электронно-протонному воздействию. При АСМ-исследованиях установлены некоторые закономерности образования в приповерхностном облученном слое стекла газонаполненных пузырьков и их разрушения. Полученные результаты позволяют предположить, что

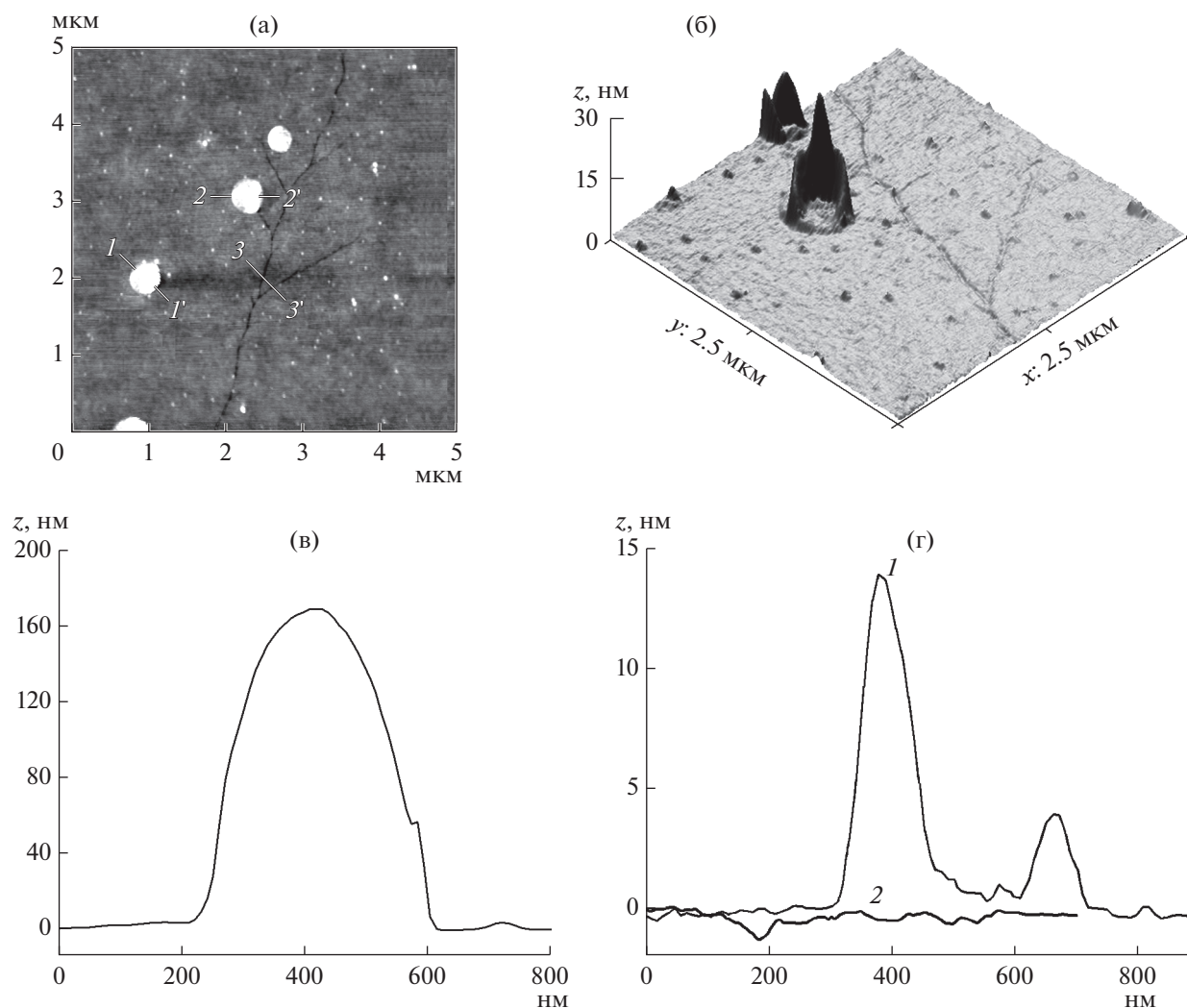


Рис. 6. АСМ-изображение фрагмента поверхности образца четвертой группы с основаниями разрушенных пузырьков: а и б – 2D- и 3D-изображения фрагментов 5×5 и 2.5×2.5 мкм соответственно, в и г – сечения фрагмента вдоль линий 1–1', 2–2' (1) и 3–3' (2).

пузырьки содержат водород, атомы которого появляются в результате рекомбинации протона с электронами, инжектированными в стекло, или появившимися в нем в процессе ионизации. Установлено, что с увеличением плотности потока электронов в единицу времени образуется большее количество атомов H, что приводит к более быстрому росту пузырьков в нормальном направлении к облучаемой поверхности. При этом тепловой контакт колпачка пузырька со стеклом ограничивается наличием газовой прослойки. Поэтому при облучении колпачок разогревается, в результате роста под давлением накапливающегося газа толщина его стенок уменьшается, и происходит разрушение. Результаты экспериментов позволяют также предположить, что электростатические разряды, протекающие в непосред-

ственной близости от газонаполненных пузырьков, способствуют их разрушению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniels R.D. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 417.
2. Condon J.B., Schober T. // J. Nucl. Mater. 1993. V. 207. P. 1.
3. Milcius D., Pranevicius L.L., Templier C. // J. Alloy. Compd. 2005. V. 398. P. 203.
4. Xie D.G., Wang Z.J., Sun J., Li J., Ma E., Shan Z.W. // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 899.
5. Sznajder M., Geppert U. // In: Macdonald M. (eds.) Advances in Solar Sailing. 2014. P. 559. Springer. Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34907-2_35
6. Ferguson D.C., Wimberly S.C. The Best GEO Daytime Spacecraft Charging Index. // Proceed. 51st AIAA Aerospace Sci. Mtg. January, 2013. Grapevine, Texas.

- AIAA 2013-0810.
<https://doi.org/10.2514/6.2013-810>
7. *Messenger S.R., Wong F., Hoang B., Cress C.D., Walters R.J., Kleuver C.A., Jones G.* // IEEE Transaction on Nuclear Science. 2014. V. 61. № 6. P. 3348.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2014.2364894>
 8. *Kazuhiro Toyoda, Teppei Okumura, Satoshi Hosoda, Mengu Cho.* // J. Spacecraft and Rockets. 2005. V. 42. № 5. P. 947.
<https://doi.org/10.2514/1.11602>
 9. *Ковивчак В.С., Панова Т.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 59.
<https://doi.org/10.7868/S020735281708008X>
 10. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Применко Д.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 9. С. 47.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020090113>
 11. *Ollier N., Boizot B., Reynard B., Ghaleb D., Petite G.* // J. Nuclear Materials. 2005. V. 340. P. 209.
 12. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Reynard B., Calas G.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 243. P. 268.
 13. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Pellerin N., Fayon F., Reynard B., Calas G.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2000. V. 166. P. 500.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00787-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00787-9)
 14. *Boizot B., Petite G., Ghaleb D., Calas G.* // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 283. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00338-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00338-6)
 15. *Sun K., Wang L.M., Ewing R.C., Weber W.J.* // Philos. Mag. 2005. V. 85. P. 597.
<https://doi.org/10.1080/02678370412331320080>
 16. *Chen L., Wang T.S., Zhang G.F., Yang K.J., Peng H.B., Zhang L.M.* // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. P. 126101.
 17. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Перспективные материалы. 2020. № 11. С. 5.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-11-5-14>
 18. *Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E.* Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy / Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. 3rd edition. I.: Academic Press, 1990. 547 p.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-21628-X>
 19. *Abbas A., Serruys Y., Ghaleb D. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2000. V. 166–167. P. 445.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00695-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00695-3)
 20. *Zhang G.F., Wang T.S., Yang K.J. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2013. V. 316. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.020>
 21. *Chen L., Zhang D.F., Lv P. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 448. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.jnocrystol.2016.06.029>
 22. *Chen L., Wang T.S., Yang K.J. et al.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2013. V. 307. P. 566.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.089>
 23. *Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 11. С. 48.
<https://doi.org/10.1134/S0207352818110136>
 24. *Khasanshin R.H., Novikov L.S.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2019. V. 47. № 8. P. 3796.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2019.2916210>
 25. *Metzger H., Peisl J., Williams J.* // J. Physics F: Metal Physics. 1976. V. 6. № 12. P. 313.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/6/12/006>
 26. *Thomas G.J., Drotning W.D.* // Metallurgical Transactions A. 1983. V. 14. № 8. P. 1545.
<https://doi.org/10.1007/BF02654380>
 27. *Ren X., Chu W., Li J., Su J., Qiao L.* // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 107. № 2–3. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.07.004>

Formation and Destruction of Gas-Filled Bubbles in the Surface Layer of Glass under the Action of Electron-Proton Plasma

R. Kh. Khasanshin^{1,2,*}, L. S. Novikov^{3,**}

¹JSC “Kompozit”, Korolev, Moscow region, 141070 Russia

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: rhkhas@mail.ru

**e-mail: novikov@sinp.msu.ru

The influence of electron-proton irradiation on the process of changing the surface structure of K-208 glass caused by the formation of gas-filled bubbles and their destruction has been studied by atomic force microscopy (AFM). These phenomena are associated with the formation of hydrogen atoms H in the process of recombination of protons with electrons injected into the glass and appeared in it during ionization. The migration of hydrogen atoms and their aggregation into H-clusters in the vicinity of glass structure defects leads to the formation of molecular hydrogen (H₂) bubbles. The glass was exposed to electrons and protons with energies of 40 and 20 keV, respectively. Irradiation was carried out in a vacuum of 10⁻⁴ Pa. At a fixed value of the proton flux density $\varphi_p = 5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, the electron flux density φ_e varied in the range $(0-16.8) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. It is shown that the size of the bubbles depends on the ratio of the parameters φ_e and φ_p . Analysis of the experimental data suggests that the destruction of a bubble occurs with a local decrease in the thickness of its cap to 10–20 nm, as a result of heating and growth in the direction normal to the surface under the pressure of the accumulating gas. It was also found that electrostatic discharges developing along the irradiated glass surface stimulate the destruction of bubbles.

Keywords: electron-proton irradiation, K-208 glass, molecular hydrogen, gas-filled bubbles, atomic force microscopy, surface structure, recombination, molecular hydrogen, electrostatic discharge.

УДК 538.911

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХРОМА В КАЧЕСТВЕ КОММУТАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ CrSi₂

© 2021 г. Ф. Ю. Соломкин^а, А. Ю. Самунин^а, Н. В. Зайцева^а,
Н. В. Шаренкова^а, Г. Н. Исаченко^а, К. Л. Самусевич^с, В. В. Клечковская^{б, *},
А. С. Орехов^б, Е. В. Ракова^б, Е. В. Дроздова^б

^аФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 119333 Россия

^сУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: klechvv@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Исследована возможность использования слоев металлического хрома в качестве коммутационного материала для среднетемпературного термоэлектрика CrSi₂. Образцы CrSi₂/Cr получали методом горячего прессования мелкодисперсного электролитического порошка хрома с монокристаллическим и поликристаллическим дисилицидом хрома с последующим высокотемпературным отжигом. Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифракции обратного рассеянных электронов показано, что как в объеме термоэлектрического материала, так и на границе раздела Cr–CrSi₂ дополнительные фазы не образуются. Следовательно, Cr может быть рекомендован в качестве коммутационного материала.

Ключевые слова: дисилицид хрома, металлический хром, коммутационный материал, граница раздела фаз, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096021070189

ВВЕДЕНИЕ

При поиске наиболее эффективных термоэлектрических материалов особое внимание уделяют применению новых и оптимизации существующих термоэлектрических соединений. Важным вопросом для практического использования этих материалов является коммутация термоэлементов с токоподводами и их стабильность при термостабильности.

Известно, что металл, используемый для коммутации, при высоких температурах может взаимодействовать с материалом полупроводника с образованием дополнительных фаз, влияющих на его физические свойства. В самом полупроводнике в результате эксплуатации при высоких температурах тоже могут наблюдаться фазовые переходы и образование дополнительных фаз, которые могут взаимодействовать с материалом токоподвода. Поэтому выбор коммутационного материала и исследование его взаимодействия с полупроводником важны для достижения ста-

бильности физических свойств термоэлектрических преобразователей в процессе эксплуатации.

CrSi₂ является одним из перспективных среднетемпературных термоэлектриков *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ [1] и рекордным фактором мощности с максимумом 45 мкВт/(K² · см) при *T* = 600 К [2, 3]. Стабильность термоэлектрических свойств дисилицида хрома рассматривали в [2, 3], где была показана его высокая эффективность и перспективность для промышленного применения. Вопросы коммутации CrSi₂ с токоподводами, выбора материала для коммутации и исследования возможности его взаимодействия с полупроводником при высоких температурах в известных к настоящему времени работах не были рассмотрены.

Согласно диаграмме состояния системы Cr–Si [4–6] и кристаллографической базе данных, существуют четыре кристаллические модификации силицида хрома, имеющие кубическую, тетрагональную и гексагональную элементарные ячейки (табл. 1) [7–9]. Известны две модификации диси-

Таблица 1. Кристаллические модификации силицида хрома

Фаза	Пр. гр.	Параметры ячейки, нм			Ссылка
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cr ₃ Si	<i>Pm</i> $\bar{3}n$	4.555	4.555	4.555	[7]
CrSi ₂	<i>P6</i> ₂ 22	4.422	4.422	6.351	[7]
CrSi	<i>P2</i> ₁ 3	4.62	4.62	4.620	[7]
Cr ₅ Si ₃	<i>I4/mcm</i>	9.17	9.17	4.636	[8]
CrSi ₂	<i>P6</i> ₄ 22	4.4283	4.4283	6.368	[9]

лицида хрома, описываемыми пространственными группами (пр. гр.) *P6*₂22 и *P6*₄22.

На термоэлектрические свойства и морфологию дисилицида хрома существенно влияют методы получения и технология синтеза материала [10, 11]. Как было показано в [3, 4], фактор мощности CrSi₂ сильно зависит от условий кристаллизации. Так, при быстрой кристаллизации в объеме термоэлектрика выделяются микрокристаллы кремния, а при длительной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) фактор мощности значительно возрастает, дополнительные фазы отсутствуют. При отжиге монокристаллов при 1573 К в течение 170 ч фактор мощности CrSi₂ снижается до 20 мкВт/(К² · см); при *T* = 600 К наблюдается твердотельный фазовый переход с выпадением микрокристаллического кремния [2]. Такой же эффект обнаруживается при высокотемпературных измерениях термоэлектрических параметров спрессованных микрокристаллов дисилицида хрома, полученных из раствора в расплаве олова [3]. Следовательно, при определенных условиях CrSi₂ может проявлять нестабильность состава.

При учете флуктуаций состава полупроводника в пределах области гомогенности [4] и вероятность появления вторичных фаз в результате высокотемпературного отжига в настоящей работе была поставлена цель исследовать микроструктуру, фазовый и химический составы образцов поликристаллического и монокристаллического дисилицида хрома, запрессованного в порошок хрома, чтобы понять возможность использования хрома в качестве коммутационного материала. Особое внимание было уделено изучению микроструктуры и фазового состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Чтобы сформировать резкую границу раздела между Cr и CrSi₂, образцы изготавливали методом горячего прессования с последующим отжигом на воздухе. Для изоляции от влияний внешней среды дисилицид хрома целиком запрессовывали в объеме мелкодисперсного порошка электролитического хрома. Горячее прессование проводили в вакууме при температуре *T* = 1213 К и давлении *P* = 1 т/см². Образцы отжигали на воздухе при *T* = 1173 К в течение 50 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение). Для изучения микроструктуры образцов в окрестности границы раздела и уточнения локального фазового состава был применен метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа FEI Quanta 200 3D (ускоряющее напряжение до 30 кВ), оборудованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX с Si(Li) детектором и приставкой регистрации дифракции обратно рассеянных электронов EDAX DigiView EBSD с разрешением 1392 × 1040 пикселей. Анализ химического состава образца осуществляли при ускоряющем напряжении 20 кВ. Картины дифракции обратно рассеянных электронов регистрировали при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 9.7 нА. Обработка экспериментальных данных была реализована в программной среде MATLAB с помощью пакета MTEX [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из диаграмм состояния Cr–Si следует, что синтез дисилицида хрома происходит при *T* = 1748–1843 К [4–6]. Это значительно выше температуры, при которой образцы запрессовывали в порошок хрома (1213 К). Анализ рентгенограмм полученных образцов, содержащих поликристаллический и монокристаллический дисилицид хрома, показал, что в объеме материала и на границе раздела Cr–CrSi₂ вторичные фазы не образуются.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры образцов с поликристаллическим и монокристаллическим дисилицидом хрома в оболочке из порошка хрома. На рис. 1а, в показан общий вид поверхности поперечного среза образца, содержащего монокристалл CrSi₂, а также увеличенное РЭМ-изображение участка границы раздела Cr–CrSi₂ и профиль интенсивности РЭМ-изображения поперек границы раздела (рис. 1в, вставка). На рис. 1б, 1г представлены

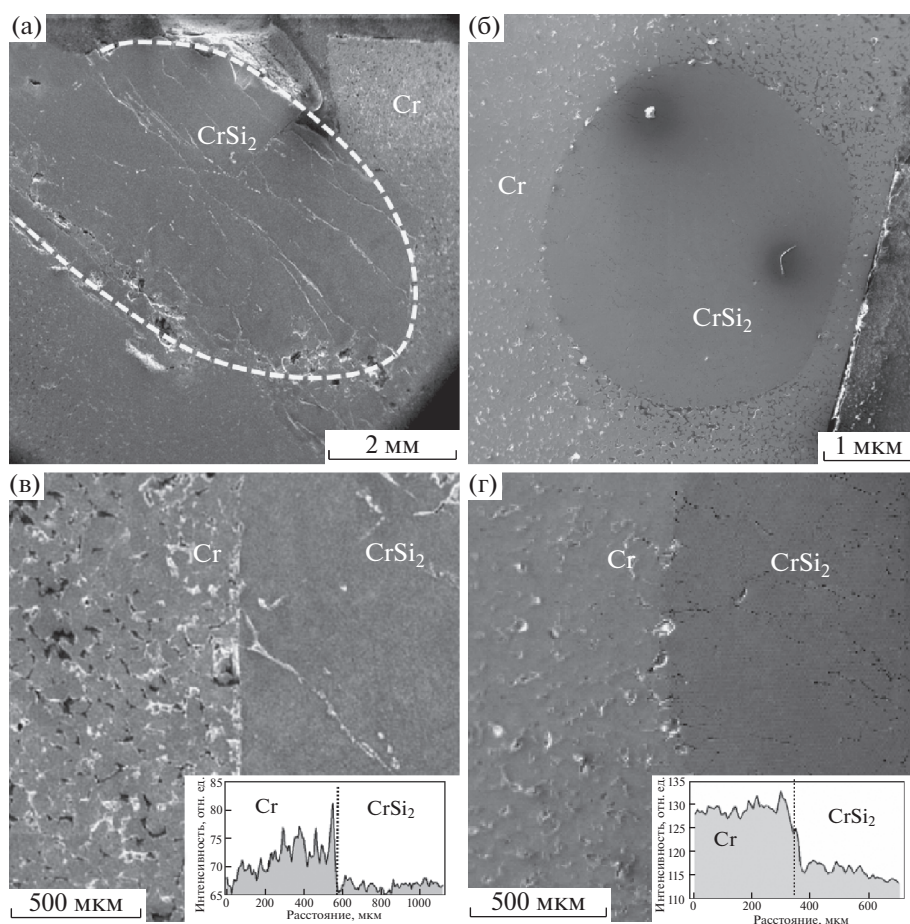


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностей поперечных срезов (а, б) и границ раздела CrSi_2 —Cr (в, г) для образцов с монокристаллическим (а, в) и поликристаллическим (б, г) дисилицидом хрома в оболочке Cr. На вставках — профили интенсивности поперек границ.

аналогичные данные для образца, содержащего поликристаллический дисилицид хрома. Видно, что на границе раздела CrSi_2 —Cr наблюдается скачок интенсивности, свидетельствующий о том, что CrSi_2 и Cr в условиях данных экспериментов химически не взаимодействуют друг с другом и дополнительные фазы не образуются.

Химический состав образцов анализировали при ускоряющем напряжении 20 кВ. На рис. 2 представлены карты распределения хрома и кремния в образцах с монокристаллическим (рис. 2а, 2в) и поликристаллическим дисилицидом хрома (рис. 2б, 2г), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Видно, что распределение хрома и кремния в области CrSi_2 и спрессованного порошка Cr равномерное. На рис. 2д, 2е изображены профили распределения хрома и кремния в образце вдоль линии сканирования, расположенной поперек границы раздела. Видно, что соотношение элементов остается постоянным по обе

стороны границы раздела. На границе наблюдается скачок, свидетельствующий о резком изменении элементного состава. Данные ЭДС соответствуют предполагаемому составу образцов, в центре которых находится монокристаллический и поликристаллический дисилициды хрома, запрессованные в порошок хрома.

Кристаллическую структуру термоэлектрика и локальный фазовый состав вблизи границы раздела CrSi_2 /Cr также исследовали методом дифракции обратно рассеянных электронов. Сопоставление расчетных и экспериментальных картин Кикучи для известных фаз силицидов хрома показало наилучшее совпадение с гексагональной фазой CrSi_2 . На рис. 3 приведены для сопоставления экспериментальная картина Кикучи и расчетная в случае гексагональной фазы CrSi_2 (пр. гр. $R\bar{6}_22$). Дифракционная картина порошка хрома в исследуемых образцах содержит два диффузных кольца, что свидетельствует о его нанокристаллическом или аморфном состоянии.

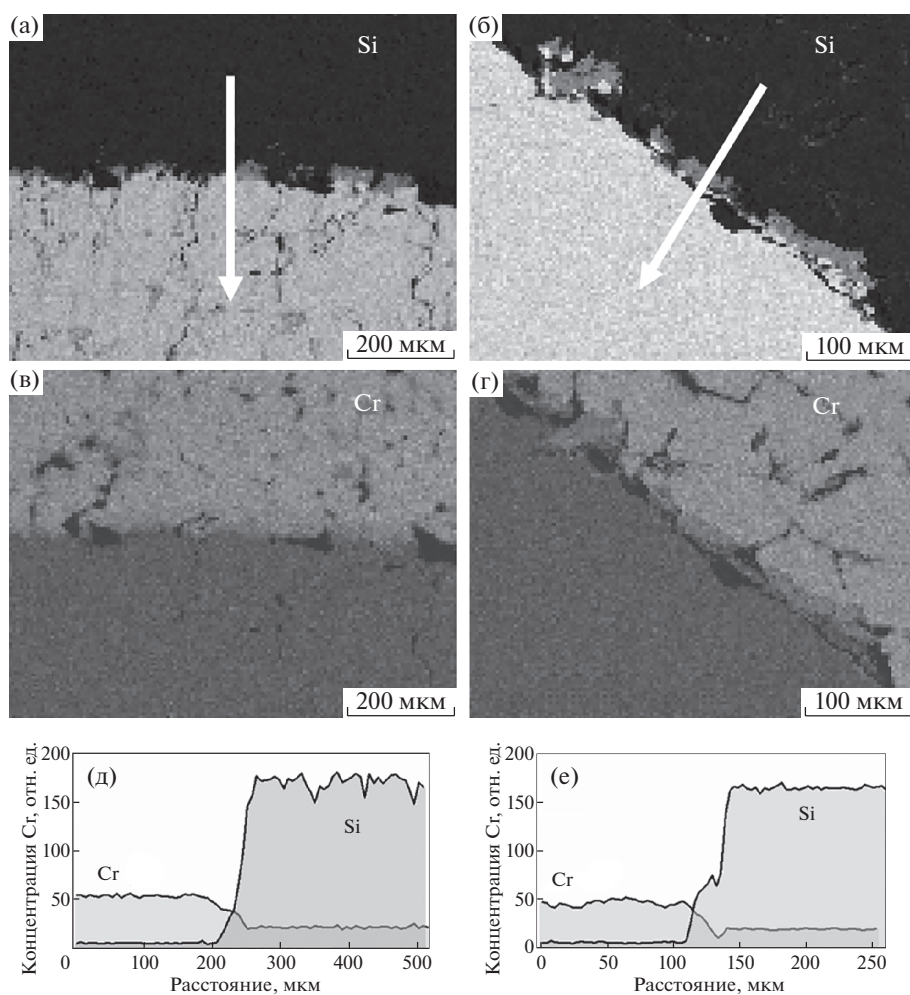


Рис. 2. ЭДС-карты распределения кремния (а, б) и хрома (в, г) и профили распределения Cr и Si перпендикулярно границе CrSi_2 -Si (д, е) в образцах с монокристаллическим (а, в, д) и поликристаллическим CrSi_2 (б, г, е), запрессованными в порошок Cr.

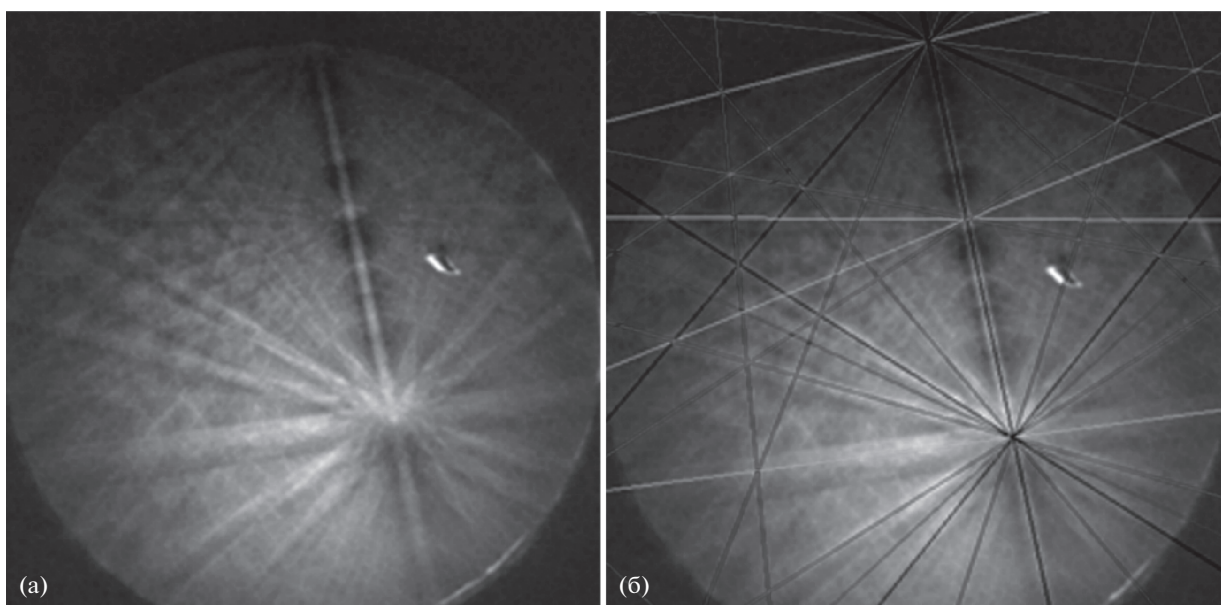


Рис. 3. Экспериментальная картина Кикучи (а) и ее наложение на расчетное положение линий Кикучи для фазы CrSi_2 (пр. гр. $R622$) (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ электронно-микроскопических и рентгеновских данных, полученных при исследовании образцов с включенными монокристаллами и поликристаллами дисилицида хрома, запрессованными в порошок хрома, показал, что горячее прессование и отжиг не влияют на фазовый состав поликристаллов и монокристаллов дисилицида хрома. Материалу полупроводника соответствует гексагональная фаза с пр. гр. $P6_22$. В результате горячего прессования и последующего высокотемпературного отжига на границе раздела CrSi_2 –Cr вторичные фазы не формируются. Полученные результаты свидетельствуют о том, что Cr может быть рекомендован в качестве коммутационного материала для создания устройств на основе термоэлектрика CrSi_2 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллографии и фотоники” РАН (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fedorov M.I., Zaitsev V.K.* // Handbook of Thermoelectric / Ed. by Rowe D.M. N.Y.: CRC press, 2006. P. 31.
2. *Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К., Новиков С.В., Бурков А.Т., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.* // Журн. тех. физики. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 147.
3. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин Ю.А., Исаченко Г.Н.* // Журн. тех. физики. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 141.
4. *Gel'd P.V., Sidorenko F.A.* // Silicides of Transition Metals of the Fourth Period. M.: Metallurgiya, 1971. P. 90.
5. *Gokhale A.B., Abbaschian G.J.* // J. Phase Equilibria. 1987. V. 8. P. 474.
<https://doi.org/10.1007/BF02893156>
6. *Okamoto H.* // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 593.
7. *Boren B.* // Archive Chem., Mineral. Geol. 1933. № 11. P. 1.
8. *Dauben C.H., Templeton D.H., Myers C.E.* // J. Phys. Chem. 1956. № 60. P. 443.
<https://doi.org/10.1021/j150538a015>
9. *Tanaka K., Nawata K., Koiwa M., Yamaguchi M., Inui H.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. № 646. P. 4.3.1.
10. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Орехов А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.* // Журн. тех. физики. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 152.
11. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Бурков А.Т., Урюпин О.Н., Шабалдин А.А.* // Журн. тех. физики. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 157.
12. *Hielscher R., Schaeben C.* // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. № 6. P. 1024.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808030112>

Feasibility of Using Chromium as a Switching Material for CrSi_2

F. Yu. Solomkin¹, A. Yu. Samunin¹, N. V. Zaitseva¹, N. V. Sharenkova¹, G. N. Isachenko¹, K. L. Samusevich³, V. V. Klechkovskaya^{2,*}, A. S. Orekhov², E. V. Rakova², E. V. Drozdova²

¹*Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography FSR Center “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

³*ITMO University, St. Petersburg, 197101 Russia*

**e-mail: klechvv@crys.ras.ru*

The feasibility of using layers of metallic chromium as a switching material for a medium-temperature thermoelectric CrSi_2 was investigated. The CrSi_2 /Cr samples were synthesized by hot pressing of the fine electrolytic chromium powder with single crystal and polycrystalline chromium disilicide, followed by high-temperature annealing. X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy X-ray dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction showed that no secondary phases were formed both in the bulk of the thermoelectric material and at the CrSi_2 –Cr interface. Therefore, Cr can be recommended as a switching material.

Keywords: chromium disilicide, metallic chromium, contact material, interface, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis.

УДК 539

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ CdTe

© 2021 г. В. И. Михайлов^а *, Л. Е. Поляк^а

^аИнститут кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Москва, 117333 Россия

*e-mail: vmikh@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.11.2020 г.

После доработки 10.01.2021 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Адсорбцию Cd и Te на поверхности кристалла CdTe исследовали *in situ* с помощью масс-спектрометра в интервале температур 500–700 К и интенсивности падающих потоков $V_{Cd} = 10^{-2}$ –2 монослоя/с и $V_{Te} = 0.5$ –5 монослоя/с. Разработаны компьютерные программы для управления экспериментом и обработки полученной информации. Параметры роста согласуются с предложенной моделью адсорбции. Энергии активации процессов “испарения” (переход атомов из кристалла в адсорбционный слой) и десорбции атомов Cd и молекул Te₂ составили 2, 0.5 и 0.59 эВ соответственно. Установлено, что зависимость скорости роста от потока Te₂ при постоянном потоке Cd в широком диапазоне является линейной, в то время как зависимость скорости роста от потока Cd при постоянном потоке Te₂ оказалась нелинейной, достигая насыщения. Параметры роста зависели от структурных особенностей поверхности кристалла (шероховатость, поликристалличность, мозаичность), сопровождающих рост пленки при больших отклонениях от равновесия.

Ключевые слова: CdTe, масс-спектрометрия, МЛЭ, ДБЭ, адсорбция, конденсация, испарение.

DOI: 10.31857/S102809602107013X

ВВЕДЕНИЕ

Современные микроэлектроника и фотоника предъявляют все более жесткие требования к качеству и размерам многослойных структур. В ближайшей перспективе рассматривается использование 2D-наноразмерных структур. С этим связано постоянное развитие технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [1–3], проявляется повышенный интерес к исследованиям закономерностей роста пленок [4–7] (появление островков, их разрастание, плотность ступеней, скорость их движения, плотность изломов на ступенях и т.д.). Одно из направлений таких исследований – экспериментальное и теоретическое изучение адсорбции. Чтобы управлять процессом роста пленок на поверхности с расстоянием между ступенями в единицы нанометров, необходимо знание таких параметров адсорбции как, диффузионная длина пробега, время жизни частицы на поверхности, критический размер зародыша и т.д.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию процессов роста пленок на поверхности на основе простейшей модели адсорбции. Для этой цели используется специализированная сверхвысоковакуумная установка для

измерения временных параметров переходных процессов при взаимодействии молекулярных пучков с поверхностью. В этой методике рост пленки происходит через стадию адсорбции на поверхности кристаллической подложки из молекулярных пучков, а потоки десорбции с поверхности кристалла измеряются встроенным масс-спектрометром. Такие измерения позволяют определять многие характеристики адсорбции: времена жизни частиц на поверхности, длину свободного пробега, скорости поверхностной диффузии и других реакций на поверхности. Впервые такая методика была применена для исследования адсорбции атомов металлов на W [8, 9].

В нашей работе используется измерительный комплекс [10, 11] для исследования молекулярно-лучевой эпитаксии CdTe. На этой установке ранее [12, 13] были исследованы переходные процессы на поверхности кристалла CdTe в диапазоне температур 550–730 К при интенсивности потоков $V \sim 0.2$ –5 МС/с (МС – монослой). Были измерены характерные времена процессов порядка долей секунд. В дальнейшем при изучении влияния подготовки подложек из сапфира на качество растущих пленок CdTe [14] наблюдались

переходные процессы с гораздо большими временами (\sim мин). В данной работе главное внимание уделено изучению кинетики таких “медленных” процессов.

МОДЕЛЬ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ТЕРМИНЫ

Основные понятия и термины на примере молекулярно-лучевой эпитаксии на кристалле CdTe достаточно подробно рассмотрены ранее в работах [12, 13]. Кратко повторим главное. На поверхности в адсорбированном состоянии находятся атомы Cd и Te, а также молекулы Te₂ (соответствующие поверхностные концентрации n_{Cd} , $n_1 = n_{Te}$ и $n_2 = n_{Te_2}$). В это состояние атомы Cd и Te попадают, “испаряясь” из кристалла. Поток атомов из кристалла в адсорбционный слой J_{ev} – поток испарения. Прибывающие на поверхность из соответствующих источников пучков (ИП) молекулы Te₂ и атомы Cd переходят в адсорбированное состояние, падающие потоки – V_{Cd} и V_{Te} . Адсорбированные атомы Cd могут либо десорбироваться, либо встроиться в кристалл, соединяясь с адсорбированными атомами Te. Атомы Te (кроме встраивания) могут объединяться, образуя молекулу Te₂, но не десорбируются. Адсорбированные молекулы Te₂ могут десорбироваться или диссоциировать на атомы Te. Потоки десорбции пропорциональны поверхностным концентрациям: $J_{Cd} = n_{Cd}p_1 = J_1$ и $J_{Te} = n_2p_2 = J_2$, (уходящие потоки Cd и Te₂ соответственно), где p_1 – скорость десорбции атомов Cd, а p_2 – скорость десорбции молекул Te₂. Поток ассоциации атомов Te – $K_{as}n_1^2$ (скорость ассоциации K_{as}). Поток диссоциации молекул Te₂ – $p_{dis}n_2$ (скорость диссоциации Te₂ – p_{dis}). Поток атомов, встраивающихся в кристалл или поток роста – $J_{gr} = K_{gr}n_1n_{Cd}$. Скорость встраивания K_{gr} – обобщенный параметр, который зависит от структуры поверхности, длины диффузионного пробега атомов Cd и Te, и т. д. Рассматриваются только эти процессы, влияющие главным образом на поверхностные концентрации атомов Cd и Te.

В данной методике падающие пучки Cd и Te₂ перекрывают модуляторы M_1 и M_2 . Если пучок закрыт, то $M_i = 0$, открыт $M_i = 1$. В соответствии с предложенной моделью можно записать кинетические уравнения – зависимость поверхностных концентраций n_{Cd} , n_1 и n_2 от времени при изменении состояния модуляторов:

$$dn_{Cd}/dt = J_{ev} - K_{gr}n_1n_{Cd} - p_1n_{Cd} + M_1V_{Cd}, \quad (1)$$

$$dn_1/dt = J_{ev} - K_{gr}n_1n_{Cd} - K_{as}n_1^2 + 2p_{dis}n_2, \quad (2)$$

$$dn_2/dt = K_{as}n_1^2/2 - p_{dis}n_2 - p_2n_2 + M_2V_{Te}. \quad (3)$$

Имеется четыре стационарных состояния системы уравнений (1)–(3). При изменении любого M_i происходит изменение поверхностных концентраций. Измерение потоков десорбции, которые пропорциональны поверхностным концентрациям, дает возможность измерять параметры переходного процесса между стационарными состояниями, и это составляет экспериментальную основу данной методики.

В состоянии равновесия реакции $2CdTe$ (кристалл) = $2Cd$ (пар) + Te_2 (пар) давление компонента соответствует константе равновесия $K_e^2(T) = P_e(Cd)^2P_e(Te_2)$ [15–17]. Здесь T – температура в К. По кинетической теории при давлении пара P_e в замкнутом объеме на 1 см^2 поверхности падает за 1 с поток молекул $V_e = 3.5 \times 10^{22}P_e(\text{Торр})/(mT)^{1/2}$, (m – масса молекулы). Столько же молекул улетает (из условия равновесия), т.е. равны “равновесные” потоки между газовой фазой и адсорбционным слоем (падающие и уходящие потоки): $V_e = V_e(Cd) = 2V_e(Te_2) = J_e(Cd) = 2J_e(Te_2)$.

Следовательно, равны и потоки между адсорбционным слоем и кристаллом (потоки роста и испарения) $J_{gr}^e = J_{ev}(Cd) = J_{ev}(Te) = J_{ev}^e$, а также потоки на поверхности (в адсорбционном слое) $K_{as}n_1^2 = 2p_{dis}n_2$. Заметим, что по определению кинетических характеристик этой модели: $J_{gr} = K_{gr}n_1n_{Cd} = K_{gr}n_1J_{Cd}/p_1$, $n_1^2 = 2p_{dis}J_{Te}/(p_2K_{as})$.

В таком случае равновесный поток V_e (поток падающий и уходящий) и “равновесный поток испарения” J_{ev}^e (потоки роста и испарения) связаны соотношением: $J_{ev}^e = V_e(4B^2D)^{1/3}$, где $D = p_{dis}/p_2$ и $B = K_{gr}/(2p_1)(J_{ev}/K_{as})^{1/2}$ – комплексные безразмерные параметры. Можно предположить, что поток атомов из кристалла в адсорбционный слой J_{ev} не зависит от состояния адсорбционного слоя, т.е. $J_{ev} = J_{ev}^e$, при этом J_{ev} не зависит от всех n и в уравнения (1)–(3) входит как константа:

$$J_{ev} = V_e(4B^2D)^{1/3}. \quad (4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений также достаточно подробно описана в работах [12–14]. Эксперименты проведены с монокристаллом CdTe. Поверхность монокристалла орошалась молекулярными пуч-

ками Cd и Te₂. Состояние поверхности кристалла контролировалось *in situ* методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ).

В данной работе проведено измерение “медленной” кинетики поверхностных процессов в диапазоне температур кристалла 350–720 К. Интенсивность падающих потоков в диапазоне 0.1–5 МС/с задавалась температурой соответствующих ИП. Потоки десорбции с поверхности кристалла J_{Cd} и J_{Te} измерялись встроенным в камеру масс-спектрометром. Ионные токи масс-спектрометра I_{Cd}^+ и I_{Te}^+ регистрировались компьютером: $J_{Cd} = C_1 I_{Cd}^+$, $2J_{Te} = C_2 I_{Te}^+$, где C_1, C_2 – калибровочные коэффициенты. Заслонки, модулирующие падающие на кристалл пучки молекул Cd и Te₂, по заданной программе меняли свое положение. Данные, записанные в компьютер за определенный промежуток времени (при постоянных температурах кристалла и ИП) составляли кадр. Длительность кадра ~20–50 мин, в то время как при исследованиях [12, 13] длительность кадра ~20 с. Кадр разбит на интервалы с постоянными положениями модуляторов M_i .

ПРИМЕР ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКИ КАДРА

Для некоторых условий эксперимента масс-спектрометр настраивался на одну массу (Cd или Te), но основная масса данных получена в режиме совместного измерения ионных токов Cd и Te. Типичный результат измерения и обработки кадра представлен на рис. 1. Данный кадр состоит из следующих интервалов: открыты оба ИП – ($M_1 = M_2 = 1$), закрыт масс-спектрометр (измерение фона), закрыты оба ИП – ($M_1 = M_2 = 0$), закрыт ИП Cd – ($M_1 = 0, M_2 = 1$), закрыт ИП Te ($M_1 = 1, M_2 = 0$). На верхней диаграмме (рис. 1а) приведены измеренный за время одного кадра ионный ток I_{Cd}^+/A_{Cd} и теоретическая функция F_{Cd} , а на нижней диаграмме (рис. 1б) одновременно измеренный ионный ток I_{Te}^+/A_{Te} и соответствующая теоретическая функция F_{Te} . Теоретические функции получены решением системы (1)–(3). Ионные токи нормированы к 1 (A – размерный коэффициент). Суммарный поток атомов, входящий в адсорбционный слой, изменяется от интервала к интервалу при изменении M_1 или M_2 . Нормированный суммарный поток на рис. 1 обозначен пунктиром: Cd – $(V_{Cd}M_1 + J_{ev})/(V_{Cd} + J_{ev})$ (рис. 1а), Te – $2V_{Te}M_2 + J_{ev}/(2V_{Te} + J_{ev})$ (рис. 1б). На этом рисунке отчетливо видно, как закрытие одного из

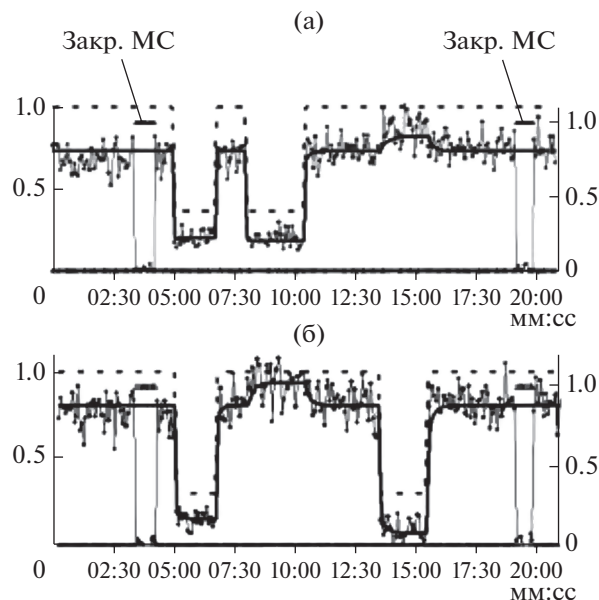


Рис. 1. Пример измерений и обработки кадра. Измеренные за время одного кадра ионные токи I_{Cd}^+ и I_{Te}^+ , падающие потоки атомов, а также теоретические функции F_{Cd} и F_{Te} . Ионные токи, потоки и теоретические функции представлены в нормированном виде: а – данные по Cd; б – по Te. Данный кадр состоит из следующих интервалов: открыты оба ИП – ($M_1 = M_2 = 1$), измерение фона (обозначение на рис.: закрыт МС), закрыты оба ИП – ($M_1 = M_2 = 0$), закрыт ИП Cd – ($M_1 = 0, M_2 = 1$), закрыт ИП Te ($M_1 = 1, M_2 = 0$).

ИП вызывает увеличение десорбции другого компонента с поверхности образца.

При решении системы (1)–(3) введена нормировка для потоков десорбции и испарения:

$$J_{Cd} = (V_{Cd} + J_{ev})F_1(t), \quad 2J_{Te} = (2V_{Te} + J_{ev})F_2(t),$$

$$J_{ev} = ev_1(V_{Cd} + J_{ev}) = ev_2(2V_{Te} + J_{ev}).$$

Нормированные функции-решения имеют общий вид:

$$F_i(t) = F_{si} + (F_i(0) - F_{si})\exp(-p_i t).$$

“Стационарный” уровень F_{si} для Cd и Te различается:

$$\text{для Cd} - F_{s1} = [(1 - ev_1)M_1 + ev_1]/[1 + 2Bf(t)],$$

$$\text{для Te} - F_{s2} = [(1 - ev_2)M_2 + ev_2 f^2(t)]/(1 + D).$$

Здесь $f(t) = n_1(K_{as}/J_{ev})^{1/2} = E(1 - R)/(1 + R) - E_0$,

где $R = R(t) = C_0 \exp[-2E(J_{ev}K_{as})^{1/2}t]$, $E = [1 + E_0^2 + (2J_{Te}/J_{ev})D]^{1/2}$, $E_0 = BJ_{Cd}/J_{ev}$.

Безразмерные параметры D и B постоянны в кадре, а E и E_0 зависят от положения модуляторов M_i .

Таблица 1. Стационарные состояния системы (1)–(3)

M_1M_2	$J_1 = C_1I(\text{Cd}^+)$	$2J_2 = C_2I(\text{Te}^+)$	Следствие
00	$J_{ev} - J_{gr}(00)$	$J_{ev} - J_{gr}(00)$	$C_1A_1F_1(00) = C_2A_2F_2(00)$
10	$V_{\text{Cd}} + J_{ev} - J_{gr}(01)$	$J_{ev} - J_{gr}(01)$	$C_1A_1F_1(10) - V_{\text{Cd}} = C_2A_2F_2(10)$
01	$J_{ev} - J_{gr}(10)$	$2V_{\text{Te}} + J_{ev} - J_{gr}(10)$	$C_1A_1F_1(01) = C_2A_2F_2(01) - 2V_{\text{Te}}$
11	$2J_2 - J_1 = 2V_{\text{Te}} - V_{\text{Cd}}$		$2V_{\text{Te}} - V_{\text{Cd}} = C_2A_2F_2(11) - C_1A_1F_1(11)$

Таким образом, для построения обеих функций $F_{\text{Cd}}(t)$ и $F_{\text{Te}}(t)$ требуется семь параметров: ev_1 , ev_2 , p_1 , p_2 , D , B и K_{as} , по-разному влияющих на вид каждой функции. Для $F_{\text{Cd}}(t)$ важнейшими являются ev_1 , p_1 и B , который определяет долю корректирующей функции $f(t)$. Для $F_{\text{Te}}(t)$ важнейшими является ev_2 , p_2 , а влияние $f(t)$ определяет D . Теоретические функции F_i вычислялась для всего кадра с общими параметрами и корректирующей функцией, но в каждом интервале в соответствии с изменением M_i , изменяются значения E и E_0 . Конечные значения $F_s(t)$ на s -ом интервале являются начальными для следующего $F_{s+1}(0)$. Для каждого кадра методом наименьших квадратов определялась константа A , связывающая экспериментально измеренный ток масс-спектрометра и расчетную функцию. Программа поиска методом перебора выбирала набор параметров по минимальному среднему квадратичному отклонению $\text{dev} = \sum_j (I^+(t_j) - AF(t_j))^2/N$, где N – полное число точек в кадре. $A = \sum_j (I^+(t_j)F(t_j))/\sum_j (F(t_j))^2$ (j – номер точки в кадре). A – для Cd и Te рассчитывается отдельно, независимо друг от друга. Однако, большинство измерений выполнено совместно для Cd и Te и надо учитывать связь между A_i . Обозначим $A_1/(2A_2) = \text{CalS}$. Отметим, что $J_{\text{Cd}} = C_1I_{\text{Cd}}^+$, $2J_{\text{Te}} = C_2I_{\text{Te}}^+$, $J_i = K_iF_i(t) = C_iI_i^+$; $I_i^+ = A_iF_i(t)$, $K_i = C_iA_i$. В табл. 1 приведены соотношения потоков для стационарных состояний системы уравнений (1)–(3). Из анализа наших данных выводим константу $C_2/C_1 = 2$. Тогда из табл. 1 получаем расчетную формулу, в которой имеются только безразмерные величины:

$$\text{CalS} = F_2(00)/F_1(00) = [F_2(10) + F_2(01) - F_2(11)]/[F_1(10) + F_1(01) - F_1(11)].$$

Это накладывает ограничения на выбор параметров для функций F_i при совместной обработке данных от Cd и Te.

Для заданных параметров можно рассчитать значения $J_{gr}(M_1M_2)$ при любой позиции модуляторов. Ранее мы полагали, что при $M_1M_2 = 00, 01$,

10 можно положить, что $C_g \ll 1$ ($C_g = J_{gr}/J_{ev}$ – коэффициент конденсации). Оказалось, что это не всегда верно. Корректно сравнение C_g с выражениями $(V_{\text{Cd}}M_1 + J_{ev})/J_{ev}$ и $(2V_{\text{Te}}M_2 + J_{ev})/J_{ev}$. Для расчета C_g составлена программа $J_{gr} = J_1n_1K_{gr}/p_1$, подставляя $J_1 = V_1M_1 + J_{ev} - J_{gr}$, $n_1 = f(t)(J_{ev}/K_{\text{as}})^{1/2}$, $f(\infty) = E - E_0$, получаем уравнение для C_g в любой позиции M_1M_2 :

$$C_g(M_1, M_2) = [2B(E - E_0)]/[1 + 2B(E - E_0)][1 - M_1(1 - ev_1)],$$

где $(E - E_0)$ зависит от C_g , $E_0 = B(1 + M_1V_{\text{Cd}}/J_{ev} - C_g)$,

$$E = [1 + (E_0)^2 + (1 + M_22V_{\text{Te}}/(J_{ev} - C_g)D)]^{1/2}.$$

Таким образом, здесь уравнение для каждого из четырех C_g (00, 01, 10, 11), в которых четыре параметра, заданные при построении $F(t)$:

$$B, D, ev_1 = J_{ev}/(J_{ev} + V_{\text{Cd}}), \quad ev_2 = J_{ev}/(J_{ev} + 2V_{\text{Te}}).$$

Решение уравнения дает значение C_g .

После первичной обработки каждого кадра, значения параметров уточнялись в последующих расчетах с учетом результатов обработки всего массива данных. Для калибровки выполнено сравнение экспериментальных данных (J_{ev} , B и D) с равновесным потоком по соотношению (4). В равновесии $C_g = 1$. Интенсивность потока испарения J_{ev} определяется температурой кристалла T_s . Интенсивность потока роста J_{gr} зависит от падающих потоков Cd и Te. При температуре равновесия уходящие и падающие потоки Cd и Te равны равновесному потоку. В наших экспериментах обработано ~90 кадров при этом рассчитанный C_g близок к единице при измеренной температуре $T_s \sim 800$ К. Равновесный поток при такой температуре: $V_e(800 \text{ К}) \cong 750$ МС/с, на порядок превосходит рассчитанные значения потоков V_{Cd} , V_{Te} . Величина равновесного потока взята из работ [12], [15–17]: $V_e = 5.9 \times 10^{14} \exp(-1.89 \text{ эВ}/k_b T_s)$ МС/с ($k_b = 8.625 \times 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана). Интенсивность падающих потоков по нашим расчетам составляла: $V_{\text{Cd}} = 0.01\text{--}2$ МС/с и $V_{\text{Te}} = 0.5\text{--}5$ МС/с. Предполагалось, что это связано с

разностью измеренной температуры T_s и реальной температуры поверхности. Для коррекции введена поправка: $T_{кор} = T_s/1.27$, полученная на основании баланса тепловых потоков Q в образце от излучения внутрь и наружу: $Q = \sigma T^4 = 2\sigma T_{кор}^4$, $T_{кор} = T_s/(2)^{1/4} = T_s/1.27$. При дальнейшей обработке кадров за температуру образца принималось откорректированное значение, а для вычисления функций F_i параметры J_{ev} , B и D задавались с учетом соотношения (4), связывающим эти параметры с равновесным потоком. Теоретические функции с этими параметрами (рис. 2) хорошо согласуются с экспериментом и с соотношением (4) при такой коррекции в диапазоне температур образца $T = 500-700$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Удовлетворительное согласие большинства экспериментальных данных (~60 кадров) с теоретическими расчетами дают значения параметров J_{ev} , p_1 , p_2 , p_{dis} , K_{as} и K_{gr} , приведенные в табл. 2. В верхней строке таблицы представлены значения параметров P при $T = 630$ К, в нижних – характеристики их экспоненциальной зависимости от температуры – $P = P_0 \exp(-E_a/k_b T)$. Величина E_a характеризует энергию активации соответствующего процесса.

Некоторые характерные примеры показаны на рис. 3–5. Параметры для расчета теоретических функций в каждом кадре вычисляются из табл. 2 по величине T . При расчете теоретических функций использовалась величина обратная скорости десорбции – среднее время адсорбции – $t_i = 1/p_i$. В табл. 3 указаны значения T , параметры теоретических функций, вычисленные из табл. 2, и результаты их расчета – калибровочные константы A_{Cd} , A_{Te} (в пикоамперах) и средние квадратичные отклонения dev_{Cd} , dev_{Te} . Кадры расположены по мере снижения температуры кристалла. При этом доля собственного испарения кристалла в общем потоке десорбции снижается со снижением температуры. При низких температурах наблюдается только десорбция падающих потоков. Кадры на рис. 4 и 5 получены при изменении отношения

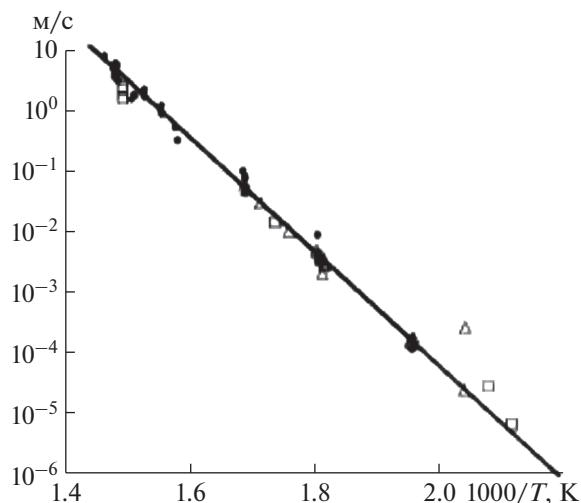


Рис. 2. Учет соотношения $J_{ev} = V_e(4B^2 D)^{1/3}$. Коррекция $T_{кор} = T_s/1.27$. Равновесный поток V_e и экспериментальные точки комплексного параметра $J_{ev}/(4B^2 D)^{1/3}$.

интенсивностей Cd/Te. На рис. 4 увеличивалась интенсивность падающего потока Te: $A_{Cd} = 0.18$ и 0.07 ; $A_{Te} = 0.08$ и 0.15 , а на рис. 5 уменьшалась интенсивность падающего потока Cd, в случае (a_2) – до уровня шума.

Кинетические характеристики процесса (табл. 2 и 3) J_{ev} , p_1 , p_2 входят в расчеты функции F непосредственно. Другие коэффициенты p_{dis} , K_{as} и K_{gr} извлекаются из комплексных параметров:

$$D = p_{dis}/p_2 \text{ и } B = (K_{gr}/2p_1)(J_{ev}/K_{as})^{1/2}.$$

Результаты измерений скорости десорбции молекул $Te_2(p_2)$ в диапазоне температур образца 500–700 К представлены на рис. 6. Значения p_2 изменяются на два порядка – $p_2(1/c) = 3.3 \times 10^4 \times \exp(-0.59 \text{ эВ}/k_b T)$. Энергия активации десорбции $Te_2 - E_a(p_2) = 0.59$ эВ.

Скорость десорбции атомов Cd: $p_1(1/c) = 8.33 \times 10^4 \exp(-0.5 \text{ эВ}/k_b T)$ достаточно высока и измерения проведены на пределе возможностей данной методики в небольшом диапазоне (рис. 7).

Таблица 2. Параметры процессов МЛЭ на поверхности кристалла CdTe

	$p_1, 1/c$	$p_2, 1/c$	$p_{dis}, 1/c$	$J_{ev}, \text{MC} \cdot c$	$K_{as}, 1/(\text{MC} \cdot c)$	$K_{gr}, 1/(\text{MC} \cdot c)$
P(630 K)	8.4	0.64	0.11	0.135	0.00166	0.36
P_0	8.33×10^4	3.3×10^4	1.1×10^{10}	1.3×10^{15}	5.5×10^8	3×10^{-9}
$E_a, \text{эВ}$	0.5	0.59	1.38	2	-0.56	-1.0

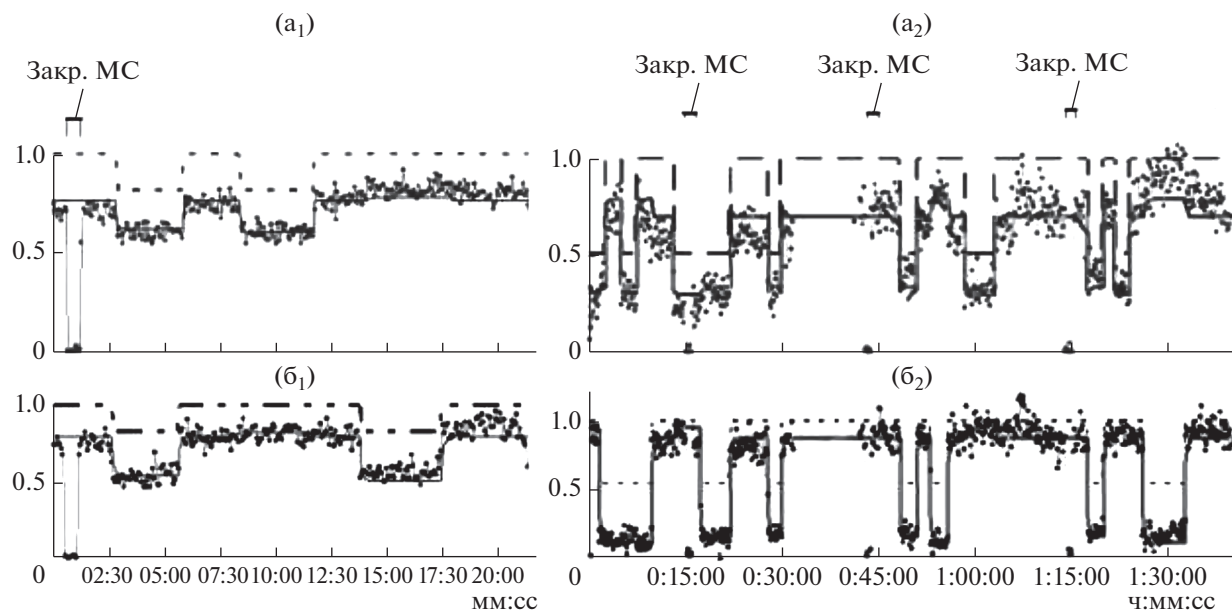


Рис. 3. Уменьшение T_s : 696 К – (а₁, б₁); 663 К – (а₂, б₂). Ионные токи Cd (а₁ и а₂) и Te (б₁ и б₂) и теоретические функции $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$. Обозначения такие же, как на рис. 1. Параметры в табл. 3.

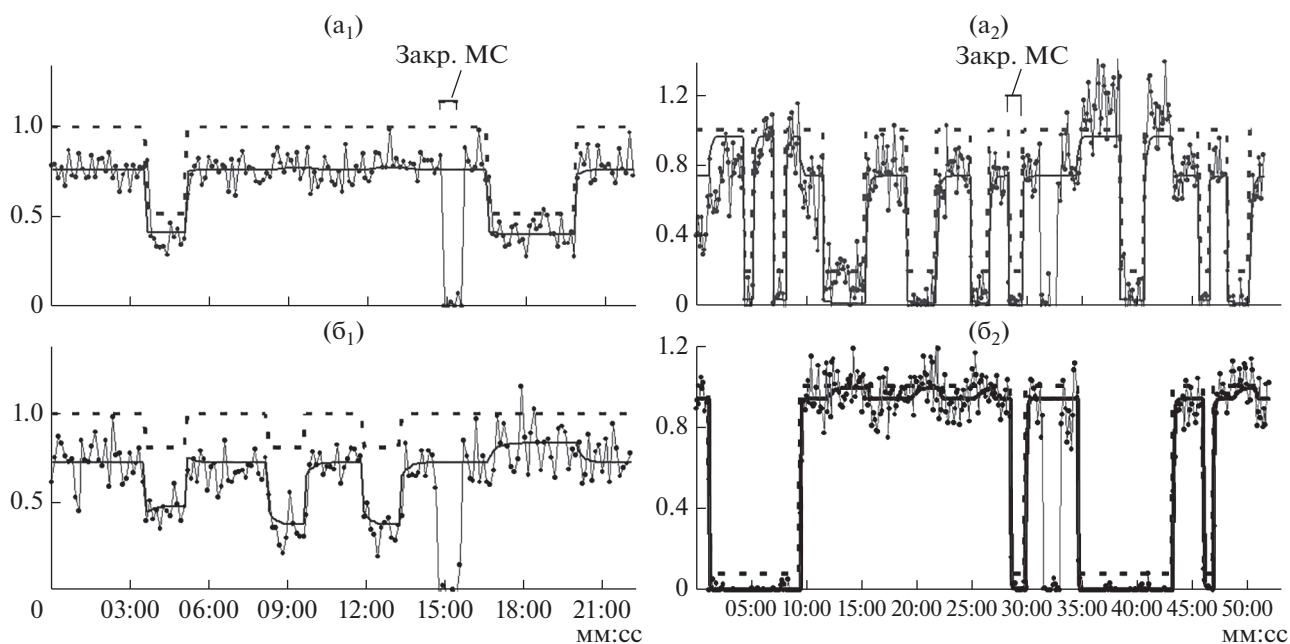


Рис. 4. Уменьшение T_s : 654 К – а₁, б₁; 592 К – а₂, б₂. Совместные измерения ионных токов Cd (а₁ и а₂) и Te (б₁ и б₂) и функции $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$. Обозначения такие же, как на рис. 1. Изменение отношения интенсивностей Cd/Te: $A_{Cd} = 0.18$ и 0.07 ; $A_{Te} = 0.08$ и 0.15 . Параметры в табл. 3.

Энергия активации десорбции Cd составляет $E_a(p_1) = 0.5$ эВ.

Потоки J_{ev} для Cd и Te (в атомах) равны между собой (согласно модели, в пучке Te – молекулы

Te₂, а на поверхности в реакцию с Cd вступают атомы). На рис. 8 даны экспериментально полученные значения J_{ev} и аппроксимирующая функция зависимости потока испарения от температу-

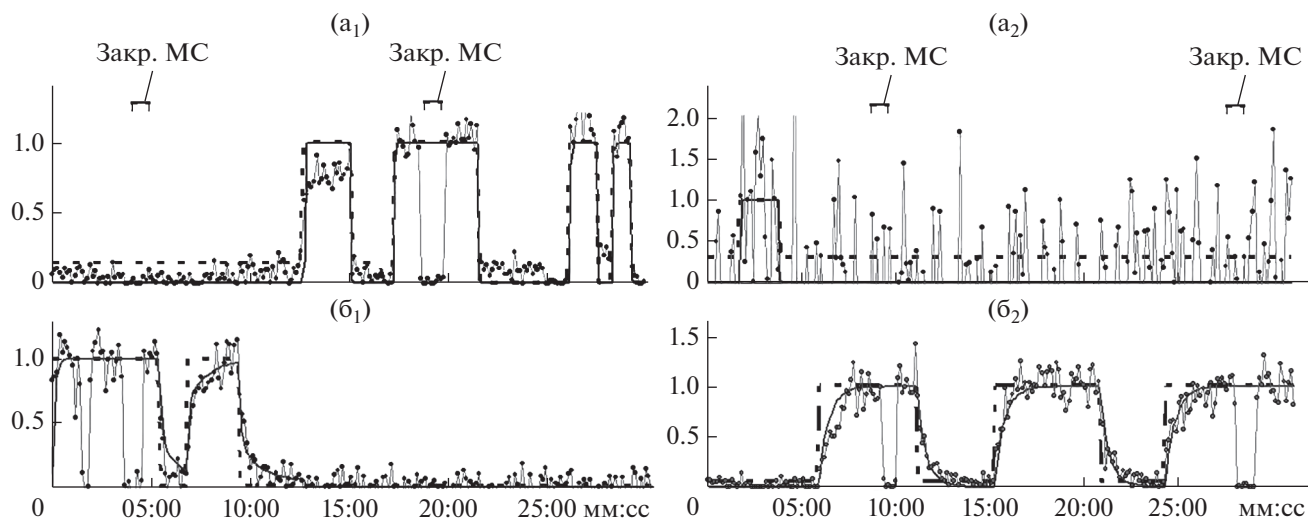


Рис. 5. Уменьшение интенсивности Cd. Совместные измерения ионных токов Cd (а₁ и а₂) и Те (б₁ и б₂) и функции $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$. Обозначения такие же, как на рис. 1. Параметры в табл. 3.

ры $J_{ev} - F(T) = 1.3 \times 10^{15} \exp(-2 \text{ эВ}/k_b T)$. Энергия активации процесса перехода атомов Cd и Те из кристалла в адсорбционный слой $- E_a(J_{ev}) = 2 \text{ эВ}$. Величина потока испарения $- J_{ev} (\sim 0.1-5 \text{ МС/с})$ в наших экспериментах становилась измеримой при температуре кристалла выше $T = 630 \text{ К}$ ($1000/T = 1.59$). Значения J_{ev} при более низких температурах – аппроксимация, не противоречащая эксперименту.

На рис. 9 представлены экспериментальные значения параметра D и аппроксимирующая функция $D(T) = 3.41 \times 10^5 \exp(-0.79 \text{ эВ}/k_b T)$. Отсюда, $p_{dis} = Dp_2 = 1.1 \times 10^{10} \exp(-1.38 \text{ эВ}/k_b T)$. Энергия активации диссоциации Te_2 на поверхности $- E_a(p_{dis}) = 1.38 \text{ эВ}$.

На рис. 10 показаны экспериментальные значения параметра B и аппроксимирующая функция $B(T) = 2.8 \times 10^{-3} \exp(0.23 \text{ эВ}/k_b T)$.

Скорость ассоциации атомов Те на поверхности K_{as} вычисляется из параметра ($K_{as} J_{ev}$), непосредственно входящего в расчет $F(t)$. Полученные значения параметра K_{as} в зависимости от температуры кристалла представлены на рис. 11.

На рис. 9–11 выпадающая точка при $10^3/T = 1.8$ относится к кадру, для которого дано два варианта теоретических функций $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$. На рис. 12 показан этот кадр: рис. 12(а₁, б₁) – $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$ – параметры, вычислены из табл. 2, рис. 12(а₂, б₂) – параметры подобраны отдельно для этого кадра. В верхних двух строках табл. 4 приведены их значения. Параметры B и D отличаются почти на порядок, а K_{as} даже более, чем на порядок. Оба варианта расчета этого кадра иллюстрируют работу программы и показывают величину и характер отклонений. Экспериментальные условия в данном кадре: малая интенсивность испарения, па-

Таблица 3. Уменьшение T . Параметры и результат расчета для кадров на рис. 3–5

№ рис.	T, K	t_{Cd}	t_{Te}	eV_{Cd}	eV_{Te}	K_{as}	D	B	A_{Cd}	A_{Te}	dev_{Cd}	dev_{Te}
3(а ₁ , б ₁)	696	0.05	0.56	0.8	0.7	6×10^{-4}	0.65	0.13	1.13	0.65	0.0035	2×10^{-3}
3(а ₂ , б ₂)	663	0.08	0.90	0.44	0.19	9×10^{-4}	0.34	0.16	0.16	0.19	0.0003	2×10^{-4}
4(а ₁ , б ₁)	654	0.08	1.04	0.0.5	0.63	1×10^{-3}	0.29	0.16	0.18	0.08	0.0002	7×10^{-5}
4(а ₂ , б ₂)	592	0.22	3.15	0.04	0.001	4×10^{-3}	0.06	0.25	0.07	0.15	0.0001	1×10^{-4}
5(а ₁ , б ₁)	510	1.02	19.7	3×10^{-5}	2×10^{-5}	2×10^{-2}	0.006	0.52	0.1	0.07	1×10^{-4}	7×10^{-5}
5(а ₂ , б ₂)	511	1.01	29.3	6×10^{-4}	3×10^{-5}	2×10^{-2}	0.006	0.52	0.01	0.07	2×10^{-5}	7×10^{-5}

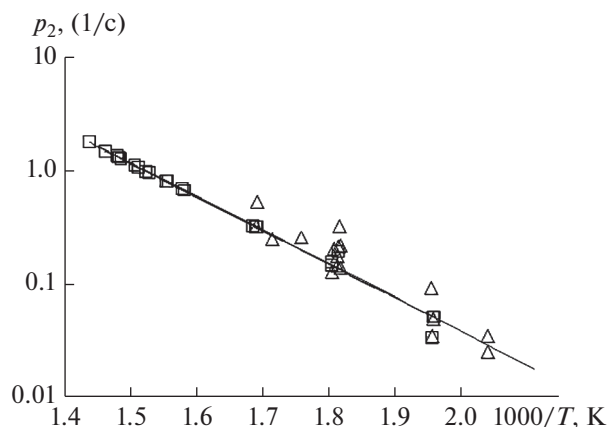


Рис. 6. Скорость десорбции молекул Te_2 – p_2 и аппроксимирующая функция. Сплошная линия – аппроксимирующая функция $p_2(1/c) = 3.3 \times 10^4 \exp(-0.59 \text{ эВ}/k_b T)$, \square – p_2 , полученная из совместных измерений Cd и Te. \triangle – p_2 , полученная из отдельных измерений Te.

дающий поток Te значительно превышает поток Cd. Различия в обработке касаются верхней части диаграмм – рис. 12 (a_1 , a_2), относящейся к Cd (с интенсивностью \sim в четыре раза меньшей). Наибольшее отличие теоретических функций от экспериментальных кривых наблюдается при $t \approx 20:00$. Экспериментальные данные по десорбции Cd в этом интервале значительно превышают значения, полученные при расчете из табл. 2. Разница среднего квадратичного отклонения для Cd – $\text{dev}_{\text{Cd}} \approx 30\%$ (табл. 4, второй столбец справа). При индивидуальном расчете интенсивность десорбции Cd также выше на $\sim 12\%$ (табл. 4, четвертый столбец справа – A_{Cd}).

Имеется ~ 20 кадров, где параметры теоретических функций не подходят к результатам, представленным в табл. 2, но достаточно хорошо согласуются с измеренными токами. Такие кадры отнесены к группе “исключения”.

На рис. 13–15 даны три пары примеров. Отклонения от табличных значений здесь гораздо сильнее (более порядка), чем в примере на рис. 12. Параметры для этих кадров также даны в табл. 4. Такое различие характеристик адсорбционного слоя может быть связано с изменением структуры поверхности кристалла (шероховатости, поликристалличность, мозаичности). В процессе экспериментов изменялись температура образца и интенсивности падающих потоков, т.е. условия роста или испарения кристалла. В этих случаях методом ДБЭ были отмечены изменения на поверхности (на дифрактограммах появлялись кольца, характерные для поликристаллической

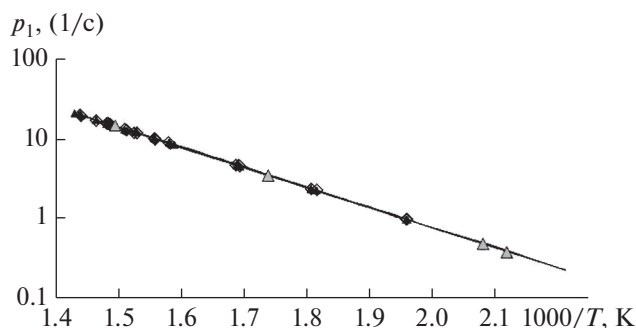


Рис. 7. Скорость десорбции атомов Cd – p_1 и аппроксимирующая функция. Сплошная линия – аппроксимирующая функция – $p_1(1/c) = 8.33 \times 10^4 \exp(-0.5 \text{ эВ}/k_b T)$; \diamond – p_1 , полученная из совместных измерений Cd и Te; \triangle – p_1 , полученная из отдельных измерений Cd.

пленки). На рис. 16 показаны дифрактограммы от поверхности образца на разных этапах экспериментов. Поверхность кристалла в начале экспериментов достаточно гладкая. Дифрактограмма с явно выраженными рефлексами (рис. 16а). После серии экспериментов с низкими температурами кристалла при больших коэффициентах конденсации C_g (поток роста значительно превышает поток испарения) на поверхности образовалась некоторая поликристаллическая пленка (рис. 16б).

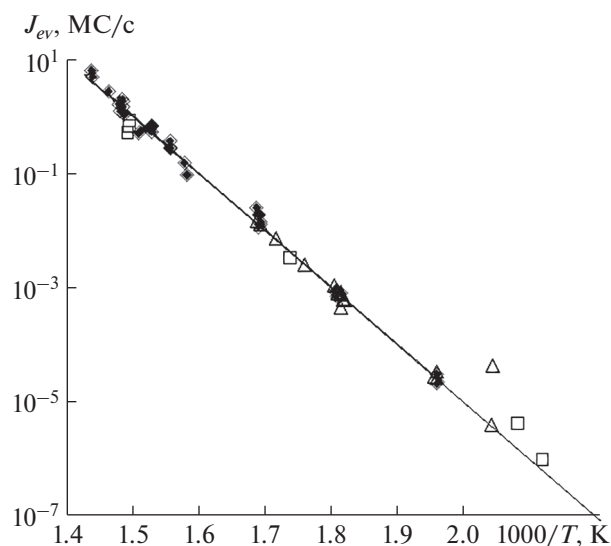


Рис. 8. Экспериментальные точки потока испарения J_{ev} (MC/c) из обработки ~ 60 кадров. Обозначения: сплошная линия – аппроксимирующая функция $J_{ev} = F(T)$; \bullet , \diamond – потоки испарения, полученные при совместном измерении Cd и Te соответственно; \square и \triangle – потоки испарения, полученные при раздельном измерении Cd и Te соответственно.

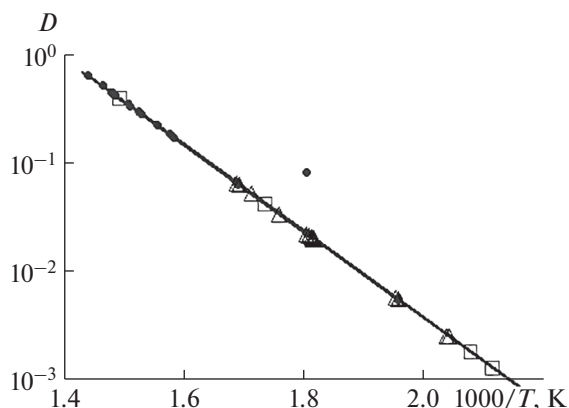


Рис. 9. Экспериментальные значения параметра D для вычисления функций F_{Cd} и F_{Te} и аппроксимирующая функция. Обозначения: сплошная линия – аппроксимирующая функция; ● – параметр D из кадров, полученных в режиме совместного измерения Cd и Te; □ и △ – из кадров, полученных при раздельном измерении Cd и Te соответственно.

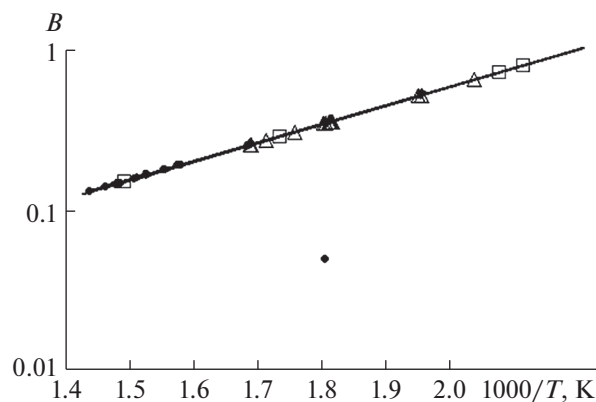


Рис. 10. Экспериментальные значения параметра B для вычисления функций F_{Cd} и F_{Te} и аппроксимирующая функция. Обозначения: сплошная линия – аппроксимирующая функция; ● – параметр B из кадров, снятых в режиме совместного измерения Cd и Te; □ и △ – из кадров, полученных при раздельном измерении Cd и Te.

Эта пленка при нагреве кристалла до высоких температур испарилась (рис. 16в).

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ ПАДАЮЩИХ ПОТОКОВ

Одним из важных следствий, вытекающим из результатов данной работы, является возможность рассчитать зависимость скорости роста пленки от интенсивности падающих потоков. Скорость роста $= J_{gr} - J_{ev} = (C_g - 1)J_{ev}$. На рис. 17, 18 даны примеры результатов таких расчетов для значений параметров при $T = 650$ К, $B = 0.17$, $D = 0.26$, $J_{ev} = 0.42$ МС/с. На рис. 17 показана зависимость C_g от потока Cd при фиксированном превышении потока Te над потоком испарения (в 3, 10 и 30 раз). Скорость роста пленки увеличивается пропорционально V_{Cd} (интенсивности потока Cd) до значений $V_{Cd} \sim 15J_{ev}$. При дальнейшем повышении V_{Cd} соответствующего увеличения скорости роста не происходит (насыщение на уровне $\sim 1.6, 3.1$ и 7.2 для $V_{Te}/J_{ev} = 3, 10$ и 30 соответственно). На рис. 18 зависимость C_g от потока Te, а фиксирован Cd. Скорость роста пленки от потока Te изменяется более плавно. Скорость роста пленки $\sim 2, 6, 12J_{ev}$ при $V_{Cd}/J_{ev} = 3, 10, 30$ достигается при $V_{Te}/J_{ev} \sim 70$. Эти особенности важно учитывать при разработке технологических процессов МЛЭ для получения тонкопленочных структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены параметры процессов, происходящих на поверхности кристалла CdTe при росте и испарении в состоянии, близком к равновесию. По измеренным значениям можно оценить величины потока “встраивания”, суммарного роста и реальных заполнений в адсорбционном слое растущего кристалла. В наших экспериментах интенсивности потока $J_{ev} \sim 0.1-5$ МС/с, значения потока “встраивания” – $J_{gr}(11)$ почти везде меньше J_{ev} , т.е. фактически испарение $C_g < 1$.

Оценка заполнений в адсорбционном слое при открытых пучках Cd и Te в основной массе измерений:

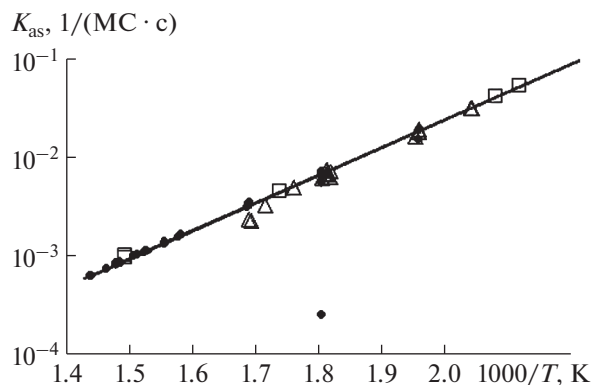


Рис. 11. Экспериментальные точки K_{as} из обработки кадров. Обозначения: сплошная линия – аппроксимирующая функция; ● – параметр K_{as} из кадров, снятых в режиме совместного измерения Cd и Te; □ и △ – K_{as} из кадров, полученных при раздельном измерении Cd и Te соответственно.

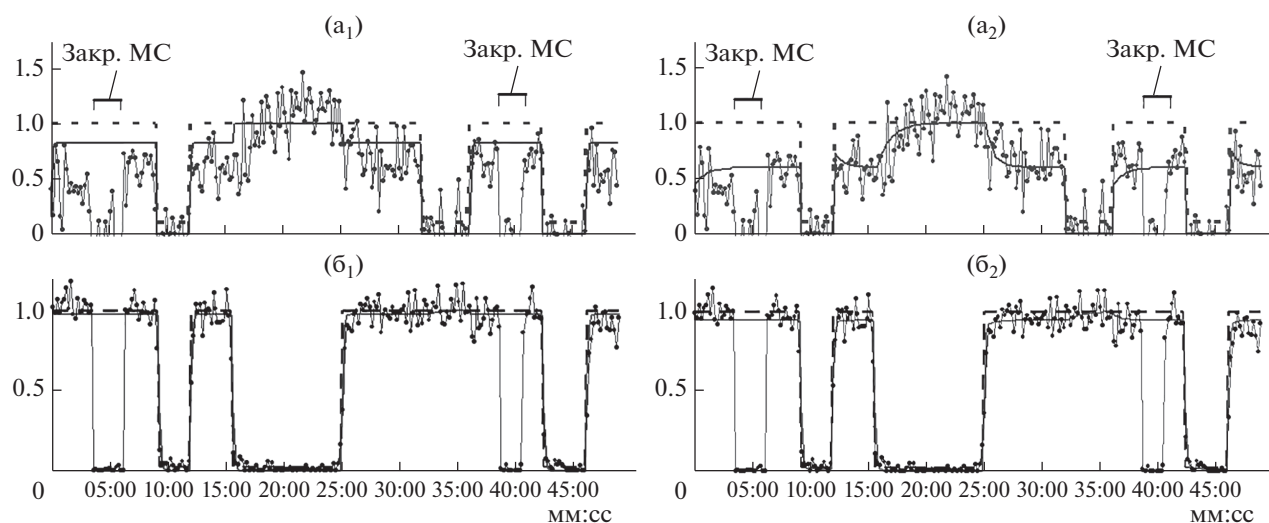


Рис. 12. Совместные измерения ионных токов Cd (а₁) и (а₂) и Te (б₁) и (б₂). Обозначения такие же, как на рис. 1. На диаграммах (а₁) и (б₁) – параметры теоретических функций $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$: t_{Cd} , t_{Te} , B , D и K_{as} , соответствуют табл. 2, а на (а₂) и (б₂) параметры подобраны отдельно для этого кадра. Параметры в табл. 4.

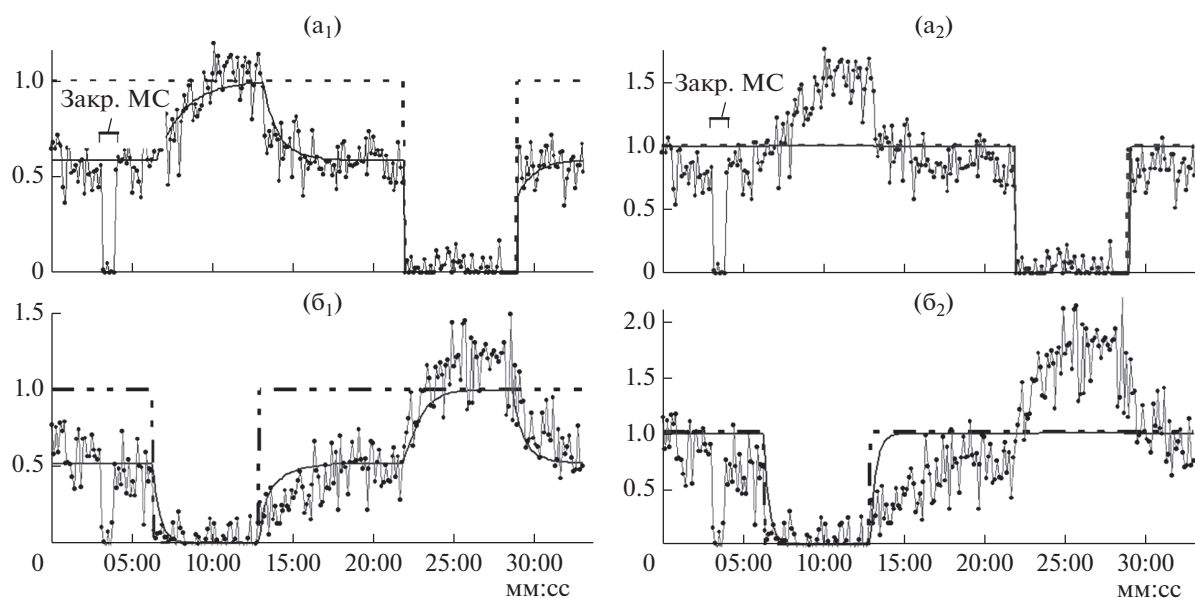


Рис. 13. Пример из группы исключения (параметры в табл. 4). Обозначения такие же, как на рис. 1. На диаграммах (а₁) и (б₁) параметры теоретических функций $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$ подобраны отдельно для этого кадра, а на (а₂) и (б₂) – параметры t_{Cd} , t_{Te} , B , D и K_{as} соответствуют табл. 2.

Таблица 4. Заданные параметры и результаты расчета для кадров на рис. 12–15. Результат расчета – константа A и средние квадратичные отклонения – dev

Рис.	t_{Cd}	t_{Te}	ev_{Cd}	ev_{Te}	K_{as}	D	B	A_{Cd}	A_{Te}	dev_{Cd}	dev_{Te}
12(а ₁ , б ₁)	0.42	6.52	3×10^{-4}	4×10^{-4}	0.056	0.0225	0.345	0.037	0.174	8.3×10^{-5}	2×10^{-4}
12(а ₂ , б ₂)	0.42	6.13	3×10^{-4}	4×10^{-4}	3.9×10^{-4}	0.0783	0.044	0.045	0.18	6×10^{-5}	2×10^{-4}
13(а ₁ , б ₁)	0.99	19.1	2×10^{-5}	2×10^{-5}	8×10^{-5}	1.7	0.003	0.13	0.06	1×10^{-4}	7×10^{-5}
13(а ₂ , б ₂)	0.99	19.1	6×10^{-4}	3×10^{-5}	2×10^{-2}	0.007	0.45	0.09	0.04	5×10^{-4}	2×10^{-4}
14(а ₁ , б ₁)	0.95	19.8	2×10^{-5}	1×10^{-5}	2×10^{-3}	0.39	0.23	0.23	0.17	4×10^{-4}	4×10^{-4}
14(а ₂ , б ₂)	0.91	20.6	3×10^{-5}	2×10^{-5}	2×10^{-2}	0.006	0.51	0.15	0.14	9×10^{-4}	2×10^{-3}
15(а ₁ , б ₁)	0.22	3.2	2×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-3}	1.6	0.26	0.15	0.05	2×10^{-4}	8×10^{-5}
15(а ₂ , б ₂)	0.22	3.2	2×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-3}	0.06	0.26	0.11	0.03	4×10^{-4}	2×10^{-4}

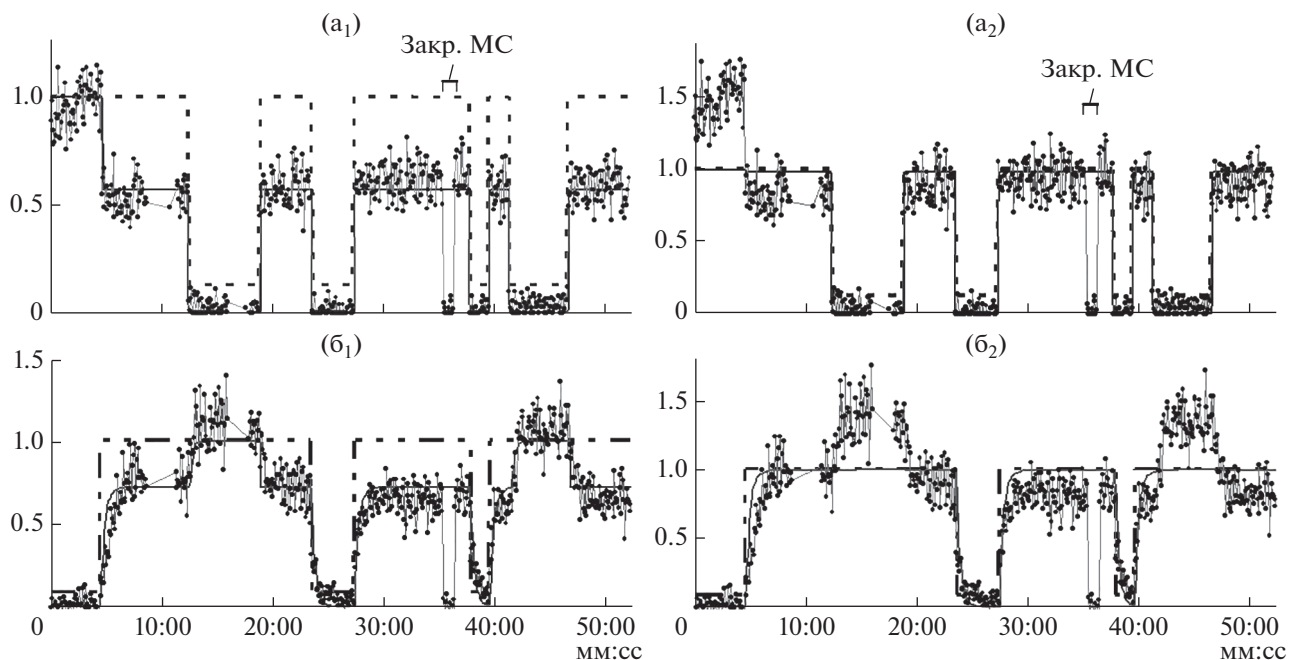


Рис. 14. Пример из группы исключения (параметры в табл. 4). Обозначения такие же, как на рис. 1. На диаграммах (а₁) и (б₁) параметры теоретических функций $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$ подобраны отдельно для этого кадра, а на (а₂) и (б₂) – параметры t_{Cd} , t_{Te} , B , D и K_{as} соответствуют табл. 2.

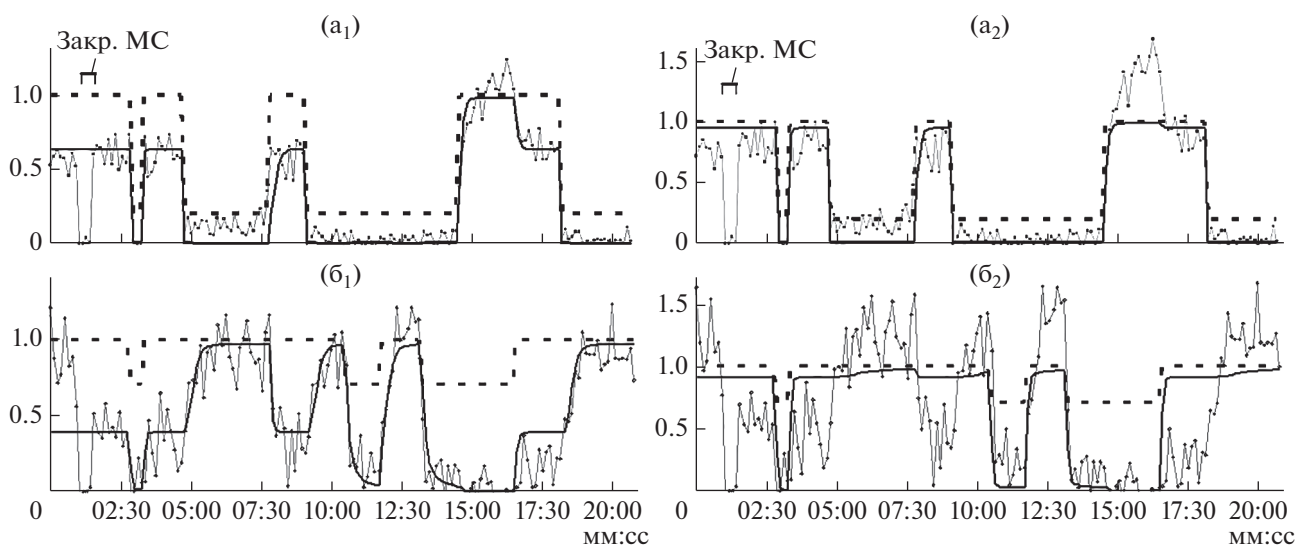


Рис. 15. Пример из группы исключения (параметры в табл. 4). Обозначения такие же, как на рис. 1. На диаграммах (а₁) и (б₁) параметры теоретических функций $F_{Cd}(t)$ и $F_{Te}(t)$ подобраны отдельно для этого кадра, а на (а₂) и (б₂) – параметры t_{Cd} , t_{Te} , B , D и K_{as} соответствуют табл. 2.

$$n_{Cd} = J_{Cd}/p_{Cd} \sim 0.1 \text{ монослой (диапазон } 0.01-1),$$

$$n_2 = J_2/p_2 \sim 1 \text{ монослой (диапазон } 1-20),$$

$$n_1 = f(t)(J_{ev}/K_{as})^{1/2} \sim 3-20 \text{ монослоев (диапазон } 0.001-100).$$

При вычислении $n_1 = (E-E_0)/(K_{as}/J_{ev})^{1/2}$ используется много параметров, поэтому величина ошибки достаточно высока. Тем не менее, надо

отметить, что заполнение атомами Те может быть более монослоя, что выходит за пределы применимости модели, и велика вероятность образования больших “агрегатов” Те. Это, возможно, требует коррекции модели и уравнений (2) и (3).

Эксперименты проведены для разных ростовых условий на поверхности: температура образца,

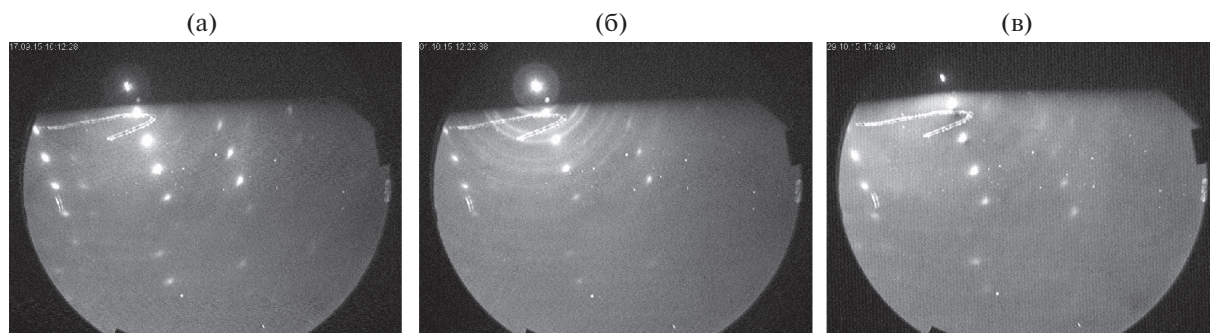


Рис. 16. Дифрактограммы от поверхности образца, полученные на разных этапах экспериментов.

интенсивности падающих потоков, модуляция. При больших отклонениях от равновесия возможно изменение структуры поверхности кри-

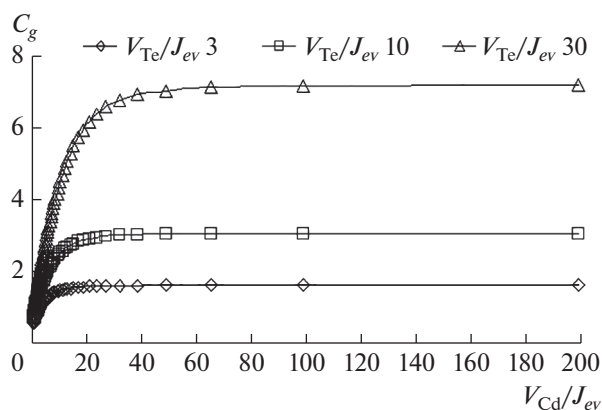


Рис. 17. Зависимость C_g от интенсивности падающего потока: Cd – потоки на поверхности, приведенные к интенсивности $J_{ev} = 0.42$ м/с при $T_s = 650$ К. Поток Те фиксирован (в 3, 10 и 30 раз превышает J_{ev}).

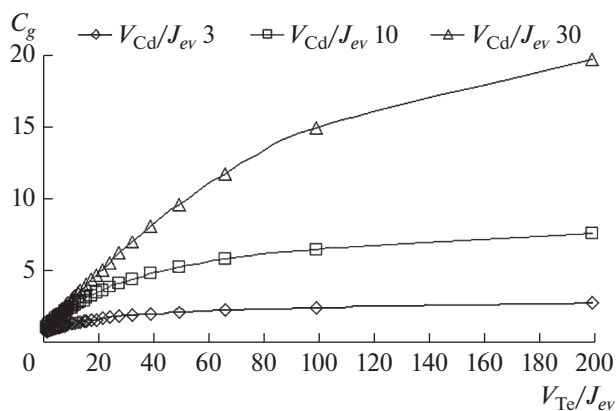


Рис. 18. Зависимость C_g от интенсивности падающего потока: потоки на поверхности, приведенные к интенсивности $J_{ev} = 0.42$ м/с при $T = 650$ К. Поток Cd фиксирован (в 3, 10 и 30 раз превышает J_{ev}).

сталла (шероховатости, поликристалличность, мозаичности). Появление поликристаллической пленки в процессе исследования наблюдалось методом ДБЭ. Поэтому наличие данных с параметрами, отличающимися от табличных, можно объяснить изменением адсорбционного слоя на поверхности в процессе измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование процессов на поверхности CdTe при облучении молекулярными пучками Cd и Te. Разработаны методики и программы для управления условиями эксперимента и обработки получаемой информации.

Показано, что предложенная модель адсорбции может быть использована для описания процессов испарения и конденсации на поверхности CdTe в условиях роста из молекулярных пучков Cd и Te. Полученные результаты согласуются с предложенной моделью адсорбции, что позволило определить энергии активации процессов.

Показан пример использования этих результатов для расчета скорости роста в зависимости от интенсивности падающих потоков Cd и Te при заданной температуре кристалла. Данные расчеты показывают, что зависимость скорости роста от потока Te при постоянном потоке Cd в широком диапазоне близка к линейной. В то же время, при увеличении потока Cd при постоянном потоке Te происходит “быстрое насыщение” скорости роста. Эти особенности важно учитывать при разработке технологических процессов МЛЭ для получения тонкопленочных структур.

Исследованные описанным методом процессы зависят от структуры поверхности кристалла (шероховатости, поликристалличность, мозаичности). Появление поликристаллической пленки в процессе исследования наблюдалось методом ДБЭ. В связи с этим наличие данных с параметра-

ми, отличающимися от табличных, объясняется изменением адсорбционного слоя на поверхности, структура которой изменялась в процессе измерений при больших отклонениях от равновесия. Для уточнения этого предположения требуются исследования с привлечением дополнительных методов контроля поверхности образца (например, метод атомно-силовой микроскопии).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проводилась в рамках Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и по программе фундаментальных исследований Президиума РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arthur J.R. // Surface Science. 2002. V. 500. P. 189. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01525-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01525-4)
2. Finnie P., Homma Y. // Surface Science. 2002. V. 500. P. 437. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01730-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01730-7)
3. Cheng K.Y. // J. Vacuum Science & Technology. 2013. V. A 31(5). P. 050814. <https://doi.org/10.1116/1.4816932>
4. Shu T., Lu P., Zhang B., Wang M., Chen L., Fu X., Xu C., Wu H. // J. Crystal Growth. 2015. V. 420. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.03.031>
5. Meinander K., Preston J.S. // Surface Science. 2015. V. 632. P. 93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2014.09.013>
6. Neretina S., Hughes R.A., Britten J.F., Sochinskii N.V., Preston J.S., Mascher P. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 275301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/27/275301>
7. Herman M.A. // Thin Solid. Films. 1995. № 3. P. 267.
8. Shelton H., Cho A.Y.H. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. 9. P. 3544. <https://doi.org/10.1063/1.1708898>
9. Hudson J.B., Sandejas J.S. // J. Vacuum Science & Technology. 1967. V. 4. P. 230
10. Гельман Ю.А., Дымищ Ю.М., Самохвалов Ю.Ф., Сенько А.Ф., Виноградов В.Ф., Лифшиц И.Е., Станишевский Э.Я., Чернов А.А. // ПТЭ. 1994. № 5. С. 181.
11. Михайлов В.И., Поляк Л.Е. // ПТЭ. 2002. № 5. С. 160.
12. Михайлов В.И., Поляк Л.Е., Каневский В.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 6. С. 53.
13. Михайлов В.И., Поляк Л.Е., Каневский В.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 11. С. 48.
14. Михайлов В.И., Бутахин А. В., Каневский В.М., Поляк Л.Е., Ракова Е.В., Муслимов А.Э., Кварталов В.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 6. С. 97.
15. Goldfinger P., Jeunehomme M. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 2851. <https://doi.org/10.1039/TF9635902851>
16. Smith D.L., Pickhardt V.Y. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 6. P. 2366. <https://doi.org/10.1063/1.321915>
17. Gaillard J.P. // Rev. Phys. Appl. 1987. V. 22. P. 457. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01987002206045700>

Mass-Spectrometry Investigation of Kinetics of CdTe Molecular-Beam Epitaxy

V. I. Mikhaylov¹, L. E. Polyak^{1,*}

¹Institute of Crystallography, FSRC “Crystallography and Photonics”, RAS, Moscow, 117333 Russia

*e-mail: vmikh@ns.crys.ras.ru

The adsorption Cd and Te on the surface of the CdTe crystal was studied *in-situ* by mass-spectrometer and RHEED in the temperature range T (K) = 500–700 and intensity of the incident flows $V_{Cd} = 10^{-2}$ monolayer/s and $V_{Te} = 0.5–5$ monolayer/s. Computer programs have been developed to control the experiment and process information from instrumentation. The growth parameters obtained were consistent with the adsorption model proposed. Activation energies of the “evaporation” and Cd and Te₂ desorption were determined to be 2 eV, 0.5 eV and 0.59 eV correspondingly. The dependence of the growth rate on the Te₂ flux at a constant Cd flux over a wide range was found to be linear. The dependence of the growth rate on the Cd flux at a constant Te flux turned out to be nonlinear, reaching saturation. Growth parameters were dependent on the structural features of the crystal surface (roughness, polycrystallinity, mosaic, etc.), accompanying film growth at large deviations from equilibrium.

Keywords: CdTe, mass-spectrometry, MBE, RHEED, adsorption, condensation, evaporation.

УДК 539.26:548.73

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛАБО УПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

© 2021 г. С. Б. Астафьев^а, *, Л. Г. Янусова^а

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: bard@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.11.2020 г.

После доработки 18.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Предложен способ определения структурных параметров молекулярного лентгюровского слоя по данным рентгеновской рефлектометрии и дифракции скользящего падения. Эти методы взаимно дополняют друг друга, поскольку одним методом измеряют рассеяние в плоскости слоя, а вторым — в его поперечном сечении. Реализован метод поиска параметров решетки в слабо упорядоченных слоях путем минимизации невязки между экспериментальными и расчетными положениями пиков на кривых дифракции скользящего падения и сопоставления результатов двух методов измерений. Предполагается возможность проверки как соответствия одновременно всех рефлексов одной структуре, так и отнесения отдельных рефлексов к разным вариантам упаковок и последующего выбора наиболее адекватных решений. Приводится пример использования метода для индцирования пиков на кривой интенсивности дифракции скользящего падения и определения параметров структур, формирующихся в подобном лентгюровском слое.

Ключевые слова: дифракция скользящего падения, рентгеновская рефлектометрия, малоинформативные дифрактограммы, межплоскостные расстояния, параметры ячейки, индексы Миллера, лентгюровские пленки, поверхности, слабо упорядоченные слои, вейвлет-анализ, компьютерное моделирование.

DOI: 10.31857/S1028096021070049

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенодифракционный анализ является прямым методом исследования структуры и характеризуется высокой достоверностью. Он основан на способности рентгеновских лучей рассеиваться на плоских атомных сетках в кристаллической решетке материала. В результате интерференции рассеянных волн возникают дифракционные максимумы, каждый из которых характеризуется определенным межплоскостным расстоянием и интенсивностью. Интерференция возникает согласно закону Брэгга–Вульфа [1]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

где n — целое число, описывающее порядок дифракционного отражения, λ — длина волны, d — межплоскостное расстояние (расстояние между отражающими плоскостями), θ — угол, который составляет падающий или дифрагированный луч с отражающей плоскостью (угол дифракции).

При исследовании тонких слоев на жидкой субфазе рентгеновский пучок падает на поверх-

ность жидкости под малым углом, меньше критического угла полного внешнего отражения. В условиях полного внешнего отражения рассеяние излучения на особенностях подложки (жидкости) минимизируется, и благодаря этому многократно увеличивается отношение сигнал/шум. Улучшенное отношение сигнал/шум дает возможность измерить слабый сигнал дифракционного рассеяния на упорядоченном монослое. Сочетание таких рентгенодифракционных методов, как рентгеновская рефлектометрия [2] и дифракция скользящего падения [3], наиболее целесообразно при исследовании структурных особенностей слабо упорядоченных пленок на жидкой субфазе. Оба метода применимы для достаточно тонких слоев [4]. В то же время методы взаимно дополняют друг друга, поскольку одним методом измеряют рассеяние в поперечном сечении слоя, а вторым — в плоскости слоя [5]. Важным преимуществом методов является возможность использовать для исследования достаточно малое количество вещества.

ОСОБЕННОСТИ СЛАБО УПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

При формировании слоя на поверхности жидкой субфазы амфифильные молекулы, образующие пленку на границе раздела (например, вода–воздух), первоначально слабо упорядочены. При поджатию такого монослоя молекулы могут выталкиваться из него, создавая объемные двухслойные или многослойные структуры [6]. Однако строгая периодичность характерна в основном для длинноцепочечных органических слоев и ламеллярных бислоев (например, жирных кислот и липидных мембран). Если пленка формируется из молекул сравнительно небольших размеров и в отсутствие сильного межмолекулярного взаимодействия, то хорошо упорядоченные слои могут не образовываться. Под давлением движущегося барьера молекулы могут сближаться и объединяться в агрегаты, обладающие дальним порядком на расстояниях, много больших межмолекулярных, подобно двумерным кристаллам [7]. Наличие дальнего порядка обусловлено каким-либо типом взаимодействия между молекулами и характеризуется такими признаками, как симметрия и закономерность в расположении частиц. Если размер таких агрегатов гораздо меньше общей площади слоя, то его можно рассматривать как аморфную среду из разориентированных элементарных частичек с вкраплениями двумерных кристаллитов, образующих упаковку одного или нескольких типов. В таком случае структура агрегатов может быть представлена в виде кристаллической решетки, состоящей из элементарных ячеек с параметрами a , b , c и углами α , β , γ . Для исследования этих слоев должны быть применимы используемые в кристаллографии методы дифракционного анализа.

Метод рентгеновской рефлектометрии позволяет исследовать структурные особенности в поперечном сечении пленки, поскольку основан на измерении интенсивности зеркального отражения рентгеновских лучей от поверхности и границ раздела слоев разной плотности. При зеркальном отражении рентгеновского излучения от слоистой пленки согласно закону Брэгга–Вульфа на соответствующей рефлектометрической кривой (кривой зависимости интенсивности рассеяния I от z -координаты вектора рассеяния q_z) проявляются четкие дифракционные пики, позволяющие определить периоды слоевой упорядоченности $q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ по глубине пленки.

В жидких слоях зачастую отсутствует стабильная слоевая упорядоченность по нормали к поверхности, а, следовательно, не наблюдаются и

четкие брэгговские рефлексы. Однако в этом случае можно попытаться путем компьютерного моделирования решить обратную задачу рефлектометрии для кривой рассеяния, измеренной в заданном интервале, и получить наиболее вероятный профиль электронной плотности в поперечном сечении [8]. Кроме того, проведение дополнительного вейвлет-анализа кривых рентгеновской рефлектометрии может выявить характерные особенности электронного профиля пленки и тем самым оценить адекватность результирующей модели или помочь выбрать оптимальную стартовую модель для расчета. Так, на вейвлетограммах кривых интенсивности рассеяния (например, $q_z^4 I(q_z)$ или $q_z^6 I(q_z)$) часто можно наблюдать полосы интенсивности, соответствующие характерным для структуры межплоскостным периодам [9].

Метод дифракции скользящего падения позволяет выявить дальний порядок в упаковке молекул или его отсутствие непосредственно в плоскости слоя, поскольку при облучении монохроматическим рентгеновским пучком даже маленькие кристаллиты с ребром в три–четыре периода решетки, образовавшиеся в слое, могут дать кривую интенсивности с максимумами, соответствующими “отражению” от узловых плоскостей. Если слой состоит из отдельных разориентированных кристаллитов, то дифракционные максимумы могут образовываться при отражении от систем атомных плоскостей с различными межатомными расстояниями (аналогично порошковой дифракции).

Используя основные соотношения структурной кристаллографии [10], можно осуществить поиск элементарной ячейки решетки, характеризующей упаковку молекул в агрегатах слоя. Межплоскостные расстояния для серии плоскостей решетки вычисляются с помощью квадратичных форм, определяющих соотношения между параметрами кристаллической решетки:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [b^2 c^2 h^2 \sin^2 \alpha + c^2 a^2 k^2 \sin^2 \beta + a^2 b^2 l^2 \sin^2 \gamma + 2abc^2 hk (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2cba^2 lk (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2acb^2 hl (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)], \quad (2)$$

где hkl – индексы Миллера, d_{hkl} – межплоскостные расстояния для серии кристаллографических плоскостей (hkl) прямой решетки, a, b, c и α, β, γ – параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

Если заранее оценить диапазон возможных размеров и форму элементарной ячейки, то структурную упаковку агрегатов в слое можно попытаться подобрать путем подгонки. Перебирая

варианты ожидаемых параметров ячейки и вычисляя для них возможные межатомные расстояния, необходимо сравнивать их со значениями на экспериментальной кривой и минимизировать полученные разности. Задача осложняется тем, что о размерах, а тем более о вариантах возможной упаковки молекул в слое порой можно судить только в достаточно широких пределах. Особенно это характерно для органических молекул, для которых слои на жидкой субфазе еще слабо изучены. Кроме того, из-за малой толщины слоя и низкой степени преимущественной ориентации кристаллитов получаемые дифракционные картины бывают малоинформативными – зачастую на них проявляются лишь отражения различных порядков от одного семейства кристаллографических плоскостей. Эти факты объясняют невозможность использования имеющихся стандартных программ расчета параметров решетки, работоспособных только при наличии на дифрактограмме достаточно большого количества рефлексов (20–30) от одной структуры, и заставляют искать пути упрощения задачи, пригодные для малоинформативных кривых.

Амфифильные молекулы часто формируют на поверхности воды в ленгмюровской ванне слои, которые при поджати барьера (т.е. при уменьшении площади на молекулу) ориентируются преимущественно по нормали к поверхности субфазы, что соответствует элементарной ячейке с углами $\alpha = \beta = \pi/2$. Рентгеновский луч, падающий в скользящей геометрии почти параллельно поверхности слоя, при отражении от нормальных к поверхности атомных плоскостей будет давать дифракционные максимумы в экваториальной плоскости сферы отражения. Координаты векторов рассеяния таких рефлексов фиксируются исключительно в нулевом сечении ($q_z = 0$) двумерной картины дифракции. Это позволяет ограничиться поиском трех параметров a , b , γ плоской двумерной сетки и существенно уменьшает количество возможных вариантов. Отметим, что отсутствие в данных дифракции скользящего падения сведений о параметре c трехмерной элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном поверхности субфазы, может быть скомпенсировано использованием данных рентгеновской рефлектометрии, содержащих информацию о структуре в поперечном сечении того же слоя.

В случае двумерной сетки элементарная ячейка задается сторонами a , b и углом γ между ними, а формула (2) для определения межплоскостных расстояний d_i существенно упрощается:

$$\frac{1}{d_{hko}^2} = \frac{1}{(ab \sin \gamma)^2} \{b^2 h^2 + a^2 k^2 - 2ab h k \cos \gamma\}. \quad (3)$$

Поиск параметров структурной упаковки осуществляется подгонкой параметров элементар-

ной ячейки, для которых расчетные значения векторов рассеяния, соответствующих ожидаемым дифракционным максимумам, наиболее близки к экспериментальным. В аналитическом программном пакете BARD [11] для решения этой задачи реализован процесс минимизации с использованием метода отжига [12]. Достаточно задать координаты рефлексов, которые присутствуют на экспериментальной кривой рассеяния и, по мнению исследователя, могут относиться к агрегатам с одной и той же структурной упаковкой. Предполагая существование нескольких модификаций упаковки в одном слое, можно проводить поиски параметров ячейки для отдельных наборов рефлексов, пытаясь выявить наиболее приемлемые решения.

ПРИМЕР ПОИСКА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЛОЯ НА ВОДЕ

Для демонстрации применения метода анализа слабо упорядоченных слоев рассмотрим процесс поиска возможной упаковки гидрофобных органических молекул в ленгмюровском слое. Поскольку данный метод не требует информации о составе и химических свойствах вещества, образующего молекулярный слой, не будем отвлекаться на описание конкретного вещества. Достаточно знать, что слой сформирован на водной субфазе органическими молекулами, пространственное строение которых в равновесном состоянии может быть представлено моделью параллелепипеда с размерами сторон в пределах $9 \leq a = b \leq 11 \text{ \AA}$ и существенно меньшей стороной c . Априори известно, что молекулы гидрофобны по периметру основания и имеют тенденцию к “слипанию” по плоскости основания с образованием прямых стопок наподобие кубиков.

Задавая двигающимися барьерами в ленгмюровской ванне определенное поверхностное давление, можно создать концентрацию молекул в слое, достаточную для их взаимодействия, приводящего к самоорганизации. На экспериментально полученной для такого слоя двумерной картине дифракции скользящего падения можно заметить в экваториальной области три слегка размытых дифракционных рефлекса (рис. 1).

На кривой $I(q_{xy})$, являющейся сечением двумерной картины дифракции, при $q_z = 0$ (рис. 2) присутствует широкий максимум, соответствующий усредненной дифракции между молекулами вещества субфазы (межмолекулярные расстояния для H_2O составляют $2\text{--}3 \text{ \AA}$). На этом размытом базовом пике наблюдаются три узких дифракционных пика с координатами $q_{xy}^{\text{exp}} = \{1.36\}, \{1.52\text{--}1.55\}, \{1.91\text{--}1.94\} \text{ \AA}^{-1}$ (табл. 1).

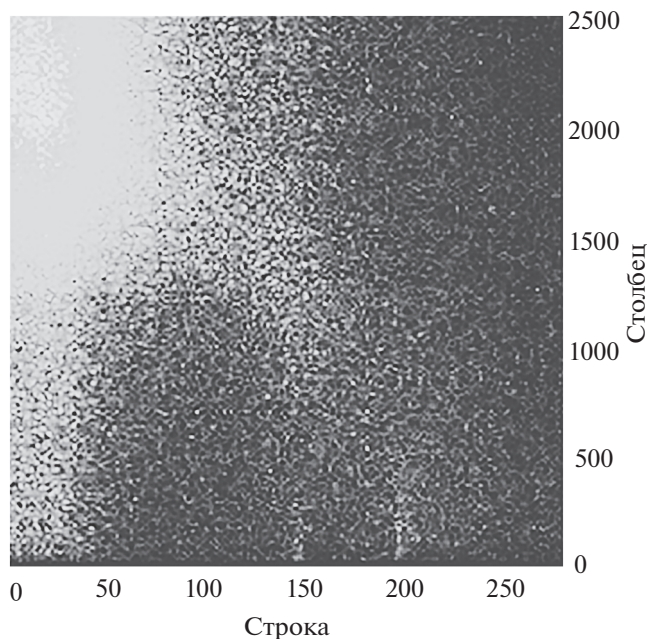


Рис. 1. Двумерная картина рентгеновской дифракции, полученная в геометрии скользящего падения рентгеновского луча на ленгмюровский слой, сформированный органическими молекулами на поверхности воды.

Наличие на кривой дифракционных пиков указывает на присутствие в слое структурированных агрегатов, в пределах которых молекулы образуют упорядоченные решетки. Пики выглядят асимметричными или, возможно, раздваивающимися. Основываясь на этих наблюдениях, можно предположить два варианта упаковки (табл. 1). В первом варианте все три пика соответствуют одной решетке. В этом случае наблюдаемые уширение и искажение пиков можно объяснить некоторой нестабильностью параметров решетки в разных островках. Возможно также, что

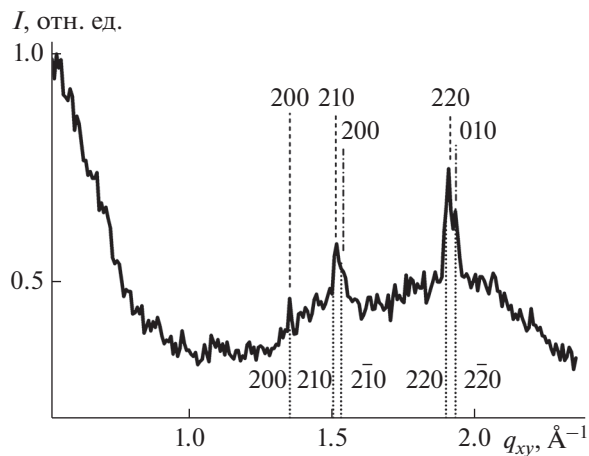


Рис. 2. График экваториального сечения двумерной картины дифракции. Вертикальными линиями отмечены координаты векторов рассеяния, соответствующие дифракционным отражениям, для элементарных ячеек, предложенных для описания структурной упаковки: упаковка I: ячейка-1 с параметрами $a = b = 9.25 \text{ \AA}$, $c \cong 3-5 \text{ \AA}$, $\gamma \cong 89^\circ$ (пунктирные линии); упаковка II, ячейки двух типов: ячейка-2a с параметрами $a = b = 9.25 \text{ \AA}$, $c \cong 3-5 \text{ \AA}$, $\gamma \cong 90^\circ$ (штриховые линии), ячейка-2б с параметрами $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 3.69 \text{ \AA}$, $c = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma \cong 61.5^\circ$ (штрихпунктирные линии).

за счет поджатия слоя в молекулярной решетке возникают деформации, приводящие к расщеплению некоторых пиков. Второй вариант структурной упаковки предполагает, что наблюдаемые пики являются результатом наложения как минимум двух наборов близко расположенных пиков, соответствующих разным решеткам, одновременно присутствующим в слое.

Факт, что рефлексы наблюдаются только в экваториальной плоскости, указывает на то, что отражающими являются плоскости, нормальные к

Таблица 1. Параметры дифракционных отражений на экспериментальной кривой и индексы Миллера, соответствующие найденным вариантам упаковки молекул

Эксперимент	$q_{xy}^{\text{exp}}, \text{ \AA}^{-1}$	1.36	1.526–1.55	1.92–1.94
Упаковка I				
Ячейка-1: $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 89.0^\circ$	$q_{xy}^{\text{calc}}, \text{ \AA}^{-1}$	1.359	1.52–1.53	1.91–1.94
	hkl	020	210– $\bar{2}10$	220– $\bar{2}20$
Упаковка II				
Ячейка-2a: $a = 9.25 \text{ \AA}$, $b = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 90.0^\circ$	$q_{xy}^{\text{calc}}, \text{ \AA}^{-1}$	1.36	1.52	1.92
	hkl	020	210	220
Ячейка-2б: $a = 3.69 \text{ \AA}$, $b = 9.25 \text{ \AA}$, $\gamma = 61.5^\circ$	$q_{xy}^{\text{calc}}, \text{ \AA}^{-1}$	–	1.55	1.94
	hkl	–	020	010

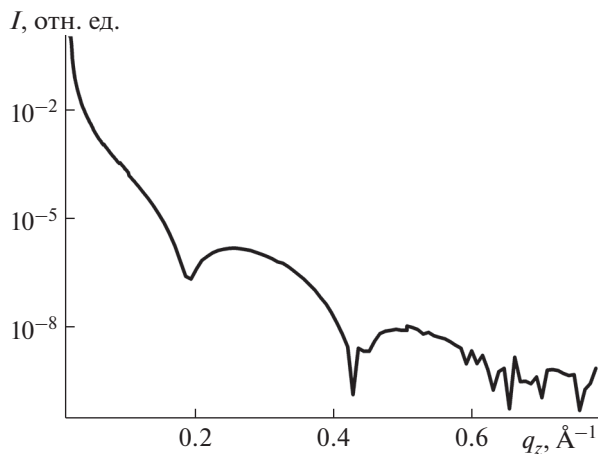


Рис. 3. Экспериментальная рефлектограмма анализируемого лэнгмюровского слоя на водной субфазе.

поверхности субфазы. Это означает, что молекулы в агрегатах образуют трехмерную решетку с осью c ячейки, нормальной к осям a и b ($\alpha = \beta = 0$), и позволяет исключить из рассмотрения ячейки, относящиеся к триклинной сингонии [10]. На основании сказанного достаточно ограничиться поиском параметров a , b и γ плоской двумерной сетки.

Поиск структурных параметров для предложенных моделей осуществлялся путем минимизации невязок между экспериментальными и расчетными координатами дифракционных рефлексов [12]. Процесс минимизации проводили по параметрам a , b в диапазоне значений 9–11 Å для обоих предложенных ранее вариантов упаковки. Для найденного набора параметров программа вычисляла индексы Миллера соответствующих основных рефлексов. Результаты расчета представлены в табл. 1.

В первом случае наилучшим вариантом оказалась слегка деформированная квадратная ячейка-1, лежащая в плоскости воды. Данная упаковка имеет псевдотетрагональную симметрию: из-за отклонения угла между сторонами основания в пределах всего 1° симметрия упаковки понижается с тетрагональной до моноклинной, в результате часть рефлексов гаснет, а некоторые раздваиваются (пунктирные линии на рис. 2). Во втором случае были подобраны упаковки двух типов, отвечающих двум наборам пиков (рис. 2, штриховые и штрихпунктирные линии соответственно). Причем, если для первого набора рефлексов найдена ячейка-2а с параметрами, близкими к параметрам ячейки-1, то при подгонке рефлексов второго набора была найдена ячейка-2б, образующая в основании косоугольную плоскую сетку. Такая сетка может быть образована молекулами, расположенными на ребре ячейки перпендику-

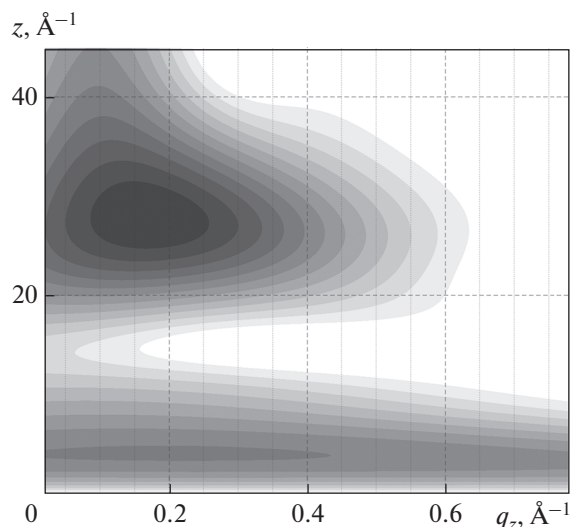


Рис. 4. График вейвлет-преобразования (вейвлет Morlet) для рефлектометрической кривой, представленной на рис. 3.

лярно поверхности воды, но сдвинутыми друг относительно друга так, что основание ячейки образует ромб с углом $\gamma = 61.5^\circ$ между сторонами.

Вопрос о возможности реального существования того или иного варианта упаковки уже требует привлечения дополнительных данных. Для этого были использованы данные рентгеновской рефлектометрии того же слоя. Экспериментальная рефлектометрическая кривая исследуемого слоя приведена на рис. 3. Для задачи выбора структурной упаковки в слое не потребовалось заниматься поиском профиля электронной плотности в поперечном сечении пленки, поскольку оказалось достаточно провести вейвлет-преобразование кривой рентгеновской рефлектометрии [13]. Анализируя вейвлетограмму рефлектометрической кривой (рис. 4), наблюдаем пик, соответствующий общей толщине слоя, и более слабый продольный рефлекс, указывающий на периодичность порядка 3–5 Å по нормали к поверхности слоя. Это означает, что если молекулы образуют агрегаты с параметрами ячеек a и b в плоскости слоя, то сторона c ячейки ориентирована по нормали к слою и имеет размер в пределах 3–5 Å.

Сравнивая этот результат с двумя найденными ранее вариантами ячеек (ячейка-1: $a = b = 9.25$ Å, $c < a$), ячейка-2: $a = 9.25$ Å, $b = 3.69$ Å, $c = 9.25$ Å)), понимаем, что в случае ячейки второго типа на вейвлетограмме должна была бы наблюдаться периодичность порядка 9–10 Å, что не соответствует параметру, выявленному на экспериментальной кривой. В то же время параметры ячейки-1 удовлетворяют экспериментальным данным, по-

лученным как методом дифракции скользящего падения, так и рентгеновской рефлектометрии, и тем самым подтверждают адекватность полученного решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместный анализ данных, полученных методами дифракции скользящего падения и рентгеновской рефлектометрии, позволяет определить ожидаемые параметры структурной организации молекулярных агрегатов в исследуемом слое даже в случаях, когда исследуемое вещество заранее неизвестно. Однако для окончательного подтверждения адекватности полученного решения потребуются сведения о химическом составе анализируемого молекулярного слоя и проверка реализуемости предложенной структурной упаковки для данного вещества.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ. М.—Л.: Гостехиздат, 1950. 651 с.
2. *Daillant J., Gibaud A.* X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Lect. Notes Phys. 770. Springer, 2009. 364 p.
3. *Als-Nielsen J., Jacquemain D., Kjaer K., Leveiller F., Lahav M., Leiserowitz L.* // Phys. Rep. 1994. V. 246. P. 251.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0370-1573(94)90046-9)
4. *Berkholz M.* Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. Wiley-VCH, 2006. 356 p.
5. *Holy V., Pietsch U., Baumbach T.* High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. Series: Springer Tracts in Modern Physics. Springer, 1999. V. 149. 258 p.
6. *Roberts G.G.* Langmuir–Blodgett Films. Springer, 1990. 425 p.
7. *Блинов Л.М.* // Успехи физических наук. 1988. Т. 155. С. 443.
<https://doi.org/10.3367/UFN.198807c.0443>
8. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359.
9. *Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 773.
<https://doi.org/10.1134/S002347611805003X>
10. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
11. *Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 141.
<https://doi.org/10.1134/S1063774511040031>
12. *Astaf'ev S.B., Shchedrin B.M., Yanusova L.G.* // Comput. Math. Model. 2014. V. 25. P. 500.
<https://doi.org/10.1007/s10598-014-9244-z>
13. *Mallat S.* A Wavelet Tour of Signal Processing. Academic Press, 2008. 851 p.

Analysis of Structural Features of Weakly Ordered Layers According to X-Ray Reflectometry and Grazing Incidence X-Ray Diffraction

S. B. Astaf'ev^{1,*}, L. G. Yanusova¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: bard@crys.ras.ru*

A method is proposed for determining the structural parameters of the molecular Langmuir layer from X-ray reflectometry and grazing incidence X-ray diffraction. These techniques complement each other, since one technique is used to measure the scattering in the plane of the layer, and the second in its cross section. A method is implemented to search for lattice parameters in poorly ordered layers by minimizing the residuals between the experimental and calculated positions of the peaks on the grazing incidence diffraction curves and comparing the results of the two measurement techniques. It is assumed that it is possible to check both the correspondence of all reflections to one structure at the same time, as well as to assign individual reflections to different packaging options and then select the most adequate solutions. An example of using the method to indicate peaks on the grazing incidence diffraction intensity curve and to determine the parameters of structures formed in such a Langmuir layer is given.

Keywords: grazing incidence X-ray diffraction, X-ray reflectometry, uninformative diffractograms, interplanar distances, cell parameters, Miller indices, Langmuir films, poorly ordered layers, wavelet analysis, computer simulation.

УДК 542.943:539.216.2

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ YVO_4 И $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ НА ПОВЕРХНОСТИ InP НА ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК

© 2021 г. Е. В. Томина^{a, b, *}, Б. В. Сладкопеев^a, И. Я. Миттова^a,
С. С. Копытин^a, В. А. Баранова^a

^aВоронежский государственный университет, Воронеж, 394018 Россия

^bВоронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, 394087 Россия

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.09.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Установлено эффективное хемостимулирующее и модифицирующее воздействие $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ на процесс термоокисидирования InP , заключающееся в блокировании диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки и интенсивном формировании ванадатно-фосфатного каркаса. Присутствие в синтезированных пленках V_2O_5 , обладающего каталитической активностью в исследуемых процессах, при эффективной энергии активации порядка 50 кДж/моль и большом относительном приросте толщины на протяжении всего процесса позволяют говорить о каталитической составляющей механизма окисидирования. Формирование фосфатного каркаса пленок при окисидировании YVO_4/InP осуществляется за счет вторичных взаимодействий окисленных компонентов полупроводника аналогично механизму собственного окисидирования фосфида индия.

Ключевые слова: наноразмерные пленки, нанопорошки, термоокисидирование, фосфид индия, ортованадат иттрия, ванадат-фосфат висмута.

DOI: 10.31857/S1028096021060169

ВВЕДЕНИЕ

Гетероструктуры на полупроводниках $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, в частности на фосфиде индия, помимо реализации в технологии производства интегральных СВЧ-схем [1, 2] находят множество других применений, например, в качестве фотодетекторов [3, 4], в полевых транзисторах с изолированным затвором (MOSFET – metal–oxide–semiconductor field-effect transistor) и с кольцевым (окружающим) затвором (gate-all-around) [5, 6], ячейках памяти [7], оптоэлектронных приборах [8], в солнечных элементах [9], сенсорике [10].

Одним из распространенных методов формирования тонких, в том числе наноразмерных, пленок на $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ является термическое окисидирование [11, 12]. Для эффективного блокирования диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки (что происходит в силу особенностей механизма термического окисидирования InP и приводит к омической проводимости пленок [13, 14]) требуется использование хемостимуляторов процесса окисидирования и модификаторов пленок [15]. В целом хемостимулированное термоок-

сидирование полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ за счет изменения собственного механизма процесса на транзитный или каталитический позволяет достичь следующих основных целей [15]: блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термоокисидировании $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$; ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного окисидирования, в том числе и за счет разветвления посредством продуктов превращения хемостимулятора; снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации пленок; целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки; модификация внутренней границы раздела.

Модификаторы термических оксидных пленок на $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ в процессе термоокисидирования встраиваются в пленку и обеспечивают ее быстрый рост, целевое изменение состава и наноструктуры. В качестве хемостимулятора-модификатора обычно выступают сложные соединения (фосфаты, ванадаты, сульфаты), катионная со-

ставляющая которых выполняет хемостимулирующую функцию, а анионная может быть модификатором пленок за счет непосредственного встраивания в формирующуюся пленку в процессе синтеза.

Ранее при термоокислении гетероструктур V_2O_5/InP [16] было установлено, что ванадий в виде ванадатных групп VO_4^{3-} , изоструктурных фосфат-анионам PO_4^{3-} , включается в полифосфатный каркас формируемых наноразмерных пленок, что способствует улучшению их электрофизических характеристик. Поэтому в качестве модификатора пленок был выбран ванадат иттрия, имеющий инертный в плане хемостимулированного окисления полупроводников $A^{III}B^V$ катион (оксид иттрия, согласно ранее проведенным исследованиям, не оказывает хемостимулирующего действия при окислении компонентов полупроводников [17]), а в качестве хемостимулятора-модификатора – ванадат-фосфат висмута, включающий активный катион-хемостимулятор (рост пленок на $A^{III}B^V$ со слоем Bi_2O_3 на поверхности ускоряется в два раза [15]). Допирование ванадата висмута фосфором обеспечивает готовые фрагменты PO_4^{3-} для формирования полифосфатного каркаса пленок и усиливает модифицирующее действие хемостимулятора.

Цель настоящей работы – исследование воздействия наноразмерных слоев модификатора YVO_4 и хемостимулятора-модификатора $BiP_xV_{1-x}O_4$ на процесс термического окисления InP , состав и морфологию формируемых пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ванадата иттрия и ванадат-фосфата висмута проводили из раствора прекурсоров под воздействием микроволнового излучения (рабочая частота 2450 МГц, P_{max} источника 800 Вт) согласно методике [18]. Оксид ванадия (V) V_2O_5 (ЧДА, ТУ 6-09-4093-88) растворяли в избытке 20% раствора $NaOH$ (ЧДА, ГОСТ 432877), что приводило к образованию метаванадата натрия $NaVO_3$. Для получения YVO_4 к раствору $NaVO_3$ добавляли раствор, содержащий стехиометрическое количество $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА, CAS 13494-98-9), и воздействовали микроволновым излучением мощностью 700 Вт в течение 15 мин. Для синтеза $BiP_{0.1}V_{0.9}O_4$ к раствору $NaVO_3$ добавляли стехиометрические количества $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ЧДА, ГОСТ 4172-76) и $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ЧДА, CAS 10035-06-0), воздействовали микроволновым излучением мощностью 600 Вт в течение 10 мин. После охлаждения до комнатной температуры отделенные от раствора в центрифуге (MPW-310) осадки YVO_4 и $BiP_xV_{1-x}O_4$ промывали, сушили и отжи-

гали в режимах 800°C, 2 ч (YVO_4) и 400°C, 2 ч ($BiP_xV_{1-x}O_4$) в муфельной печи (SNOL 8.2/1100).

В качестве полупроводниковых подложек для формирования гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ использовали монокристаллические пластины $InP(100)$ марки ФИЭ-1А с концентрацией основных носителей заряда $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 300 К. Для удаления естественного оксида перед нанесением хемостимулятора поверхность полупроводника обрабатывали в травителе состава $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 2 : 1 : 1$, промывали в бидистиллированной воде и высушивали [19].

Для создания гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ с наноразмерными слоями хемостимуляторов применяли метод распыления раствора на вращающуюся подложку (spin-coating). К порошкам YVO_4 либо $BiP_xV_{1-x}O_4$ приливали дистиллированную воду, после осуществляли диспергирование под действием ультразвука в ультразвуковой ванне (БУ-09-“Я-ФП”-0) в течение 15 мин. Затем добавляли небольшое количество желатина для улучшения адгезии с подложкой. Итоговый раствор перемешивали при 80°C в течение 15 мин магнитной мешалкой (Magnetic Stirrer MSH-300). Слои YVO_4 и $BiP_xV_{1-x}O_4$ наносили с использованием центрифуги (MPW-310).

Фазовый состав порошков и сформированных при термоокислении гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ пленок устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре THERMO ARL X'TRA ($CuK_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). Форму и размер частиц YVO_4 определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Carl Zeiss Libra-120. Для гетероструктур $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ компонентный состав нанесенного на поверхность наноразмерного слоя хемостимулятора-модификатора определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (растровый электронный микроскоп JXA-840 с системой рентгеновского энергодисперсионного анализа LINK-860 с точностью 0.05%).

Термоокисление гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500, погрешность регулирования температуры 1°C (ОВЕН ТРМ-201)) в токе кислорода (медицинский (99.5%) ГОСТ 5583-78, код ОКП: 21 1411 0200) с объемной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе составляет 10 см/мин). Окисление синтезированных образцов проводили в интервалах температур 475–550°C для YVO_4/InP и 490–570°C для $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ в течение 60 мин по методике с доокислением, заключающейся в определении толщины пленок через фиксированные промежутки времени и последующем термоокси-

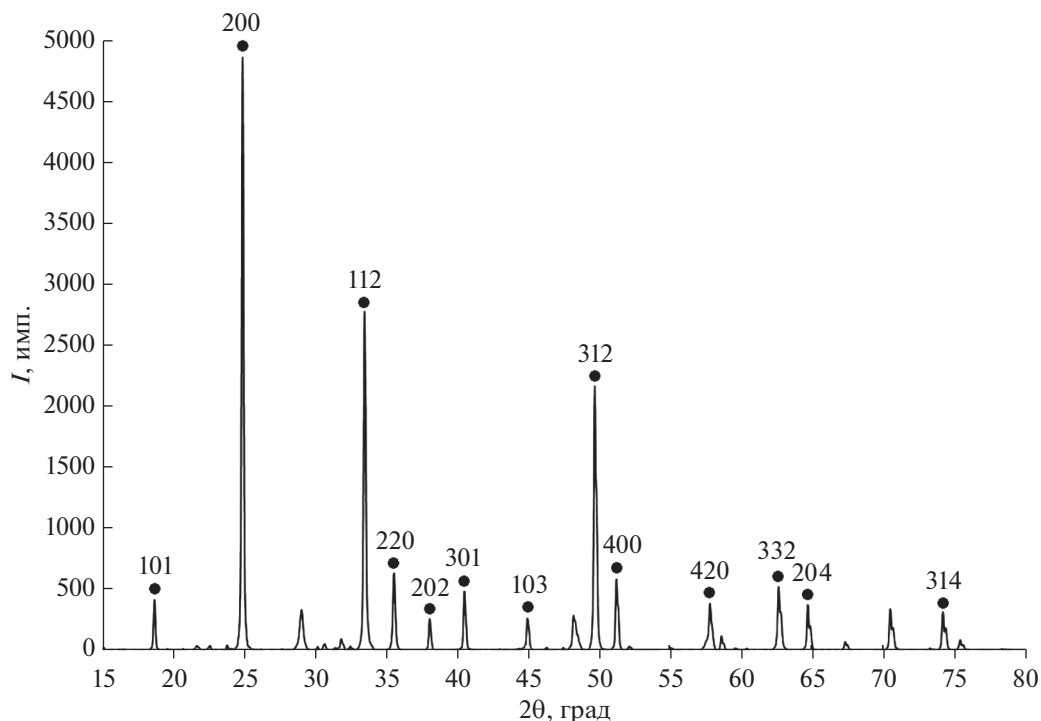


Рис. 1. Дифрактограмма порошка YVO_4 , синтезированного под действием микроволнового излучения.

дировании до необходимого суммарного времени процесса.

Толщину нанесенных слоев и выращенных при термоокислении пленок измеряли на лазерном эллипсомере ЛЭФ-754 (точность ± 1 нм) и на спектральном эллипсомере “Эллипс-1891”. Согласно данным эллипсометрии толщина слоев YVO_4 и $BiP_xV_{1-x}O_4$ на поверхности фосфида индия составляла 25 ± 1 нм.

Элементный состав оксидных пленок на InP и распределение компонентов по толщине устанавливали методом электронной оже-спектроскопии на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$. В работе применяли методику послойного травления пленок ионами аргона для получения информации о распределении элементов по глубине пленки. На основании известной скорости травления пленок и их толщины, найденной методом эллипсометрии, было определено время травления, отвечающее границе раздела пленка–подложка.

Съемку поверхности образцов проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером HA_NC Etalon. Максимальная площадь сканируемой области составляла 5×5 мкм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА синтезированный порошок YVO_4 представляет собой однофазный образец (рис. 1). Из данных ПЭМ образца YVO_4 (рис. 2а) видно, что частицы сферической формы слабо агломерированы, дисперсия по размерам составляет 20–50 нм, преобладающая по размерам фракция находится в интервале 20–30 нм (рис. 2б).

По данным локального рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1) состав нанесенного на поверхность слоя InP ванадата-фосфата висмута $BiP_{0.13}V_{0.92}O_{3.66}$ незначительно отличается от номинального $BiP_{0.1}V_{0.9}O_4$. Кинетические характеристики процессов окисления гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$, обработанные с

Таблица 1. Данные локального рентгеноспектрального микроанализа синтезированного хемостимулятора-модификатора $BiP_xV_{1-x}O_4$

Элемент	Номинальный состав, ат. %	Реальный состав, ат. %
Bi	18.68	19.64
P	1.66	2.16
V	15.00	15.33
O	64.66	60.94
Формула	$BiP_{0.1}V_{0.9}O_4$	$BiP_{0.13}V_{0.92}O_{3.66}$

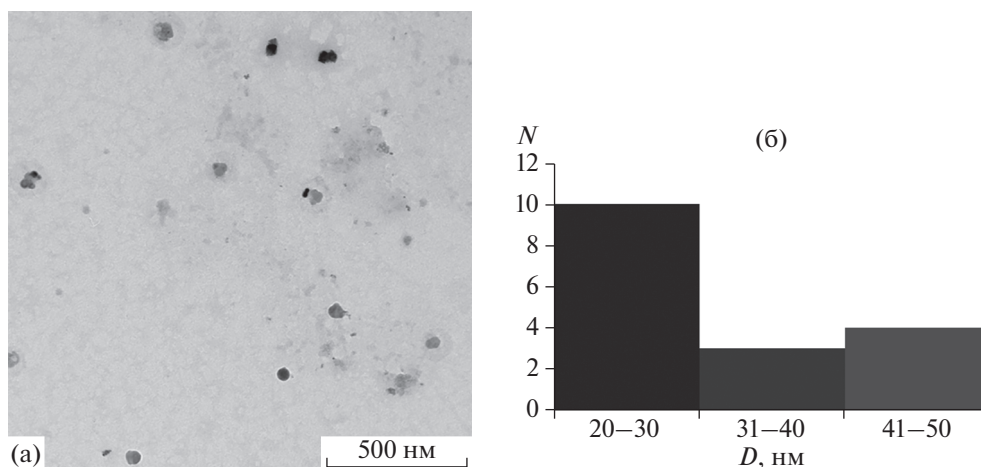


Рис. 2. ПЭМ-изображение образца YVO_4 в желатиновом слое (а); гистограмма распределения частиц (N – количество) по размерам (б).

использованием степенного кинетического уравнения $d = (k\tau)^n$ [15], представлены в табл. 2.

При термоокислении гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ значение $n_{cp} < 0.5$ (0.29 и 0.30 соответственно), что свидетельствует о том, что в данных температурных интервалах определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе [15].

Эффективная энергия активации процесса окисления YVO_4/InP составляет порядка 190 кДж/моль. Это несколько ниже энергии активации собственного термоокисления InP (270 кДж/моль), что типично для реакции твердое–твердое без каталитического эффекта и указывает на транзитный характер действия хемостимулятора в рассматриваемом процессе [15]. Эффективная энергия активации процесса окисления $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ составляет примерно 50 кДж/моль. Малое значение энергии в сравнении с эталонным процессом может быть связано с разложением ванадата-фосфата, в результате которого образуются фосфатные фрагменты, сразу встраивающиеся в формирующуюся пленку, а также с образованием оксида ванадия (V), являющегося катализатором термического окисления полупроводников $A^{III}B^V$, что может приво-

дить к реализации каталитической составляющей механизма процесса [15].

Относительный прирост толщины пленки g в процессе хемостимулированного термоокисления $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ по сравнению с собственным окислением полупроводника рассчитывали по формуле:

$$g = \frac{\Delta d_{BiP_xV_{1-x}O_4/InP} - \Delta d_{InP}}{\Delta d_{InP}} \times 100\%,$$

где $\Delta d_{BiP_xV_{1-x}O_4/InP}$ – изменение толщины пленки, сформированной в процессе термоокисления исследуемых гетероструктур с нанесенным слоем хемостимулятора за вычетом его толщины, а Δd_{InP} – изменение толщины оксидной пленки при собственном окислении фосфида индия. Для окисленных гетероструктур YVO_4/InP проводился аналогичный расчет (табл. 2 и 3).

При использовании хемостимулятора-модификатора $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ во всем температурно-временном диапазоне имеет место увеличение толщины формируемой пленки в среднем на 70–248% по сравнению с собственным окислением InP . Данный эффект, видимо, связан как с

Таблица 2. Кинетические параметры уравнения $d = (k\tau)^n$ для процессов термоокисления гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$

Модификатор, хемостимулятор-модификатор	Температурный интервал окисления, °C	$n_{cp} \pm \Delta n$, $nm^{1/n} \cdot min^{-1}$	Эффективная энергия активации, кДж/моль	Максимальное относительное увеличение толщины пленок, %
YVO_4/InP	475–550	0.29 ± 0.01	190	49
$BiP_xV_{1-x}O_4/InP$	490–570	0.30 ± 0.01	50	248
InP (эталон)	475–575	0.48 ± 0.02	270	–

Таблица 3. Относительное увеличение толщины оксидной пленки при термическом оксидировании гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ в сравнении с эталоном InP

Образец	Относительное увеличение толщины в зависимости от времени оксидирования, %						
	$T, ^\circ C$	$t, \text{ мин}$					
		10	20	30	40	50	60
YVO_4/InP	530	–	25	31	30	37	49
	570	–	19	16	23	28	38
$BiP_xV_{1-x}O_4/InP$	530	70	78	77	74	77	91
	570	62	87	117	191	212	248

встраиванием готовых изоструктурных фосфатных и ванадатных группировок в растущие пленки, так и с эффективным хемостимулирующим действием катионной составляющей ванадата-фосфата. Наличие в пленках хемостимулятора с ярко выраженным каталитическим механизмом действия V_2O_5 (данные РФА приведены ниже) при значительном снижении эффективной энергии активации и большом относительном приросте толщины пленок на протяжении всего процесса позволяет говорить о возможной каталитической составляющей механизма оксидирования.

Поскольку оксид иттрия Y_2O_3 не обладает хемостимулирующей активностью при термическом оксидировании фосфида индия, нет смысла говорить о транзитной передаче кислорода от Y_2O_3 компонентам полупроводника. Небольшое относительное увеличение толщины пленок (16–49%) в сравнении с эталоном при незначительном снижении эффективной энергии активации процесса оксидирования гетероструктур YVO_4/InP может быть связано с предварительным модифицированием поверхности InP ванадатными группировками VO_4^{3-} , которые в силу своей изоструктурности PO_4^{3-} являются готовыми структурными элементами формирующегося полифосфатного каркаса пленок.

Согласно данным спектральной эллисометрии пленок, сформированных в процессе термооксидирования гетероструктур YVO_4/InP и $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$, наблюдается хорошее совпадение экспериментальных спектров параметров Ψ и Δ с рассчитанными с использованием классической модели Коши с нормальным законом дисперсии (рис. 3). Это свидетельствует о корректном описании оптических постоянных исследуемых тонких пленок моделью Коши [20]. Разница в толщинах сформированных пленок, измеренных на лазерном и спектральном эллисометрах, не превышает 2–3 нм, что подтверждает применимость модели Коши и возможность использо-

вания лазерной экспресс-диагностики синтезируемых пленок.

Необходимо отметить, что, согласно модели Бругемана [21], сформированные в процессе термооксидирования гетероструктур $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ пленки являются слабопоглощающими в диапа-

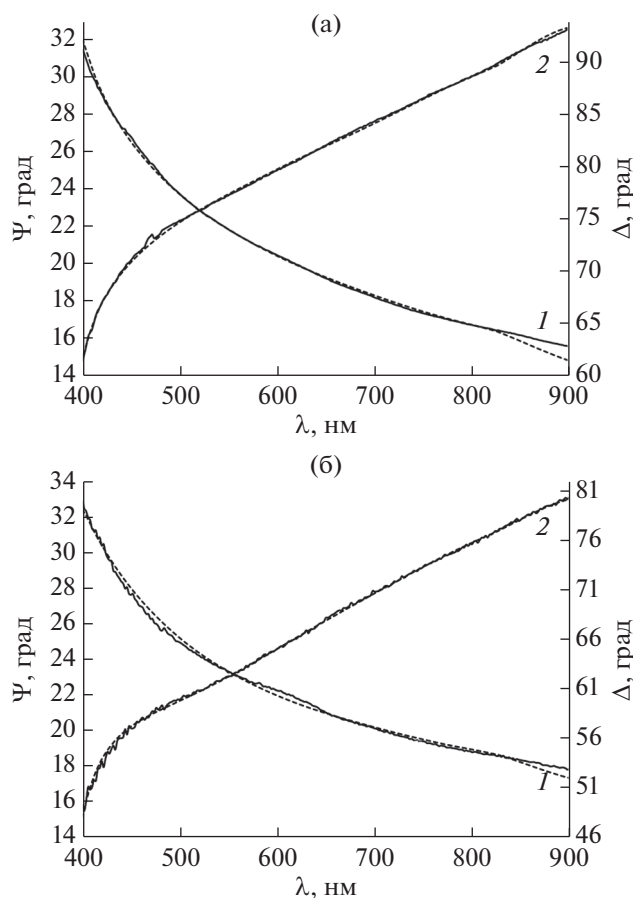


Рис. 3. Измеренные (сплошные линии) и рассчитанные по модели Коши (штриховые линии) спектры эллисометрических параметров Ψ (1) и Δ (2) для гетероструктуры: а – YVO_4/InP , оксидированной в режиме $500^\circ C$, 60 мин; б – $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$, оксидированной в режиме $490^\circ C$, 20 мин.

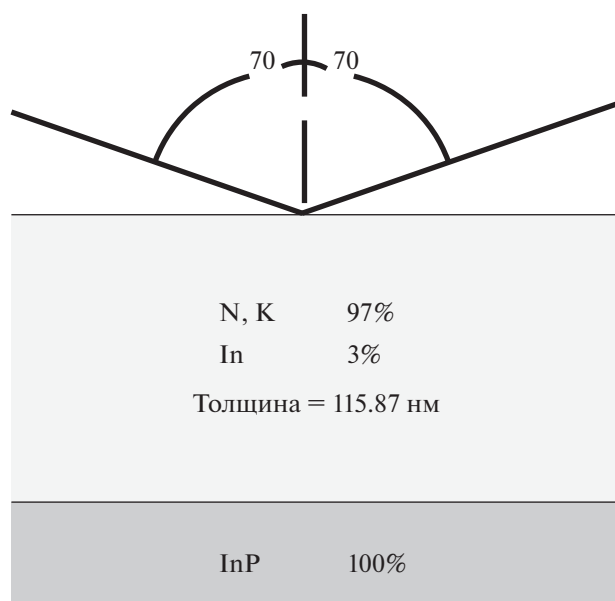


Рис. 4. Модель гетерогенной среды для образца $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$, окисленного в режиме 550°C , 60 мин.

зоне длин волн 450–900 нм ($k \leq 0.1$), а содержание индия не превышает 3% при температуре 550°C (рис. 4).

На дифрактограмме пленки, сформированной при окислении гетероструктуры YVO_4/InP в

режиме 475°C , 60 мин, фиксируются рефлексы подложки, ванадата иттрия и оксида индия In_2O_3 (табл. 4, рис. 5). Фосфаты явно не идентифицированы, что может быть связано с их некристаллическим состоянием вследствие температуры окисления менее 500°C . Однако на их присутствие может указывать широкий рефлекс в интервале углов 2θ 10° – 15° .

В состав пленок, сформированных при термоокислении гетероструктур $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$, согласно данным РФА входят ванадат висмута BiVO_4 , фосфат индия InPO_4 и фосфат висмута BiPO_4 , оксиды ванадия V_2O_5 и V_6O_{13} (табл. 4, рис. 6). Высокое содержание целевых продуктов InPO_4 и BiPO_4 свидетельствует о проявлении как хемостимулирующего (эффективная передача кислорода индию и фосфору, за счет которой блокируется диффузия неокисленного индия в растущие пленки), так и модифицирующего (за счет непосредственного встраивания фосфатных и ванадатных группировок в пленку) воздействия ванадат-фосфата висмута на термическое окисление InP . Присутствие в пленках оксида ванадия V_2O_5 в течение всего процесса подтверждает каталитический характер передачи кислорода от V_2O_5 компонентам подложки полупроводника [15].

Таблица 4. Состав пленок, сформированных в процессе термоокисления гетероструктур YVO_4/InP и $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$, по данным РФА

Гетероструктура, режим термоокисления	d_{hkl} , Å	2θ , град	Фаза
YVO_4/InP , 475°C , 60 мин	3.54856	25.074	$\text{YVO}_4(200)$
	2.93354	30.447	$\text{In}_2\text{O}_3(111)$
	1.46839	63.28	$\text{InP}(400)$
$\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$, 530°C , 60 мин	4.9341	8.261	V_6O_{13}
	4.6509	8.764	InVO_4
	4.3760	9.316	V_2O_5
	3.7284	10.939	InPO_4
	3.475	11.71	BiPO_4
	2.9189	13.986	In_2O_3
	1.4665	28.047	InP
$\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$, 570°C , 60 мин	4.3883	9.290	V_2O_5
	3.7356	10.918	InPO_4
	2.935	13.86	InP
	1.9029	21.527	InVO_4
	1.8642	21.979	InPO_4
	1.6454	24.945	Bi_2O_3
	1.4665	28.047	InP

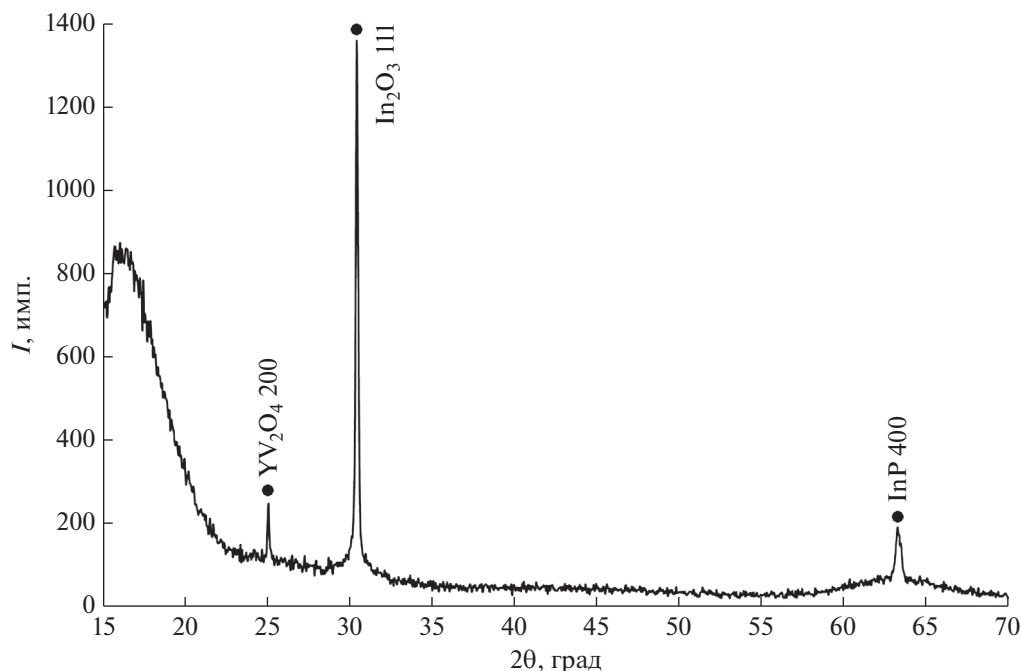


Рис. 5. Дифрактограмма образца YVO_4/InP , оксидированного в режиме $475^\circ C$, 60 мин.

Оже-профили распределения компонентов в образце $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$, полученном при оксидировании в режиме $530^\circ C$, 60 мин (рис. 7), подтверждают высокое содержание кислорода по всей глубине пленки (до 50%). Это свидетельствует об отсутствии неокисленных компонентов в пленке, в том числе и индия, что говорит об эффективном блокировании отрицательного канала связи собственного термооксидирования InP , приводящего к накоплению неокисленного индия. Поверхность пленки обеднена летучим компонентом – фосфором, что, возможно, связано с его небольшим количеством за счет испарения в виде оксидов и пределом обнаружения элементов методом электронной оже-спектроскопии. Наличие в поверхностном слое второго компонента подложки – индия – подтверждает его значительную диффузию в слой хемостимулятора-модификатора. Симбатный ход профилей висмута и ванадия (соотношение $Bi : V$ составляет фактически 1 : 1) на протяжении всей пленки при большом содержании кислорода коррелирует с данными РФА о наличии в пленке ванадата висмута $BiVO_4$. При дальнейшем продвижении вглубь пленки висмут и индий существуют уже и в виде фосфатов (данные РФА). Таким образом, данные оже-спектроскопии и РФА подтверждают интенсивное формирование ванадатно-фосфатного каркаса в процессе термооксидирования $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$.

Изучение морфологии поверхности неоксидированной гетероструктуры YVO_4/InP методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 8)

при области сканирования 2.5×2.5 мкм показало, что перепад высот нанесенного слоя модификатора составляет ~ 2 нм. Среднеарифметическая шероховатость S_a невелика и равна 0.597 нм. Высота профиля поверхности гетероструктуры YVO_4/InP , оксидированной в режиме $475^\circ C$, 60 мин, колеблется в районе 4.5 нм и характеризуется перепадом до 3 нм (рис. 9). Среднеарифметическая шероховатость образца составляет 0.961 нм. АСМ-изображение поверхности гетероструктуры YVO_4/InP (рис. 10), оксидированной в режиме $530^\circ C$, 60 мин, свидетельствует о том, что с ростом температуры оксидирования формируются пленки с ярко выраженным рельефом. Максимальная высота рельефа составляет 270 нм, перепад высот достигает 160 нм, среднеарифметическая шероховатость – 26.786 нм. Для неоксидированной гетероструктуры $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$ перепад высот составляет порядка 20 нм, размер отдельных кристаллитов находится в интервале 10–130 нм (рис. 11). Для гетероструктур $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$, сформированных в процессе термооксидирования при $530^\circ C$, наблюдается уменьшение перепада высот от 40 до 10 нм при изменении времени оксидирования от 30 до 60 мин (рис. 12). При времени оксидирования 30 мин отдельные зерна четко дифференцируются, а при времени 60 мин ярко выражена агломерация зерен, размер которых находится в диапазоне 20–120 нм.

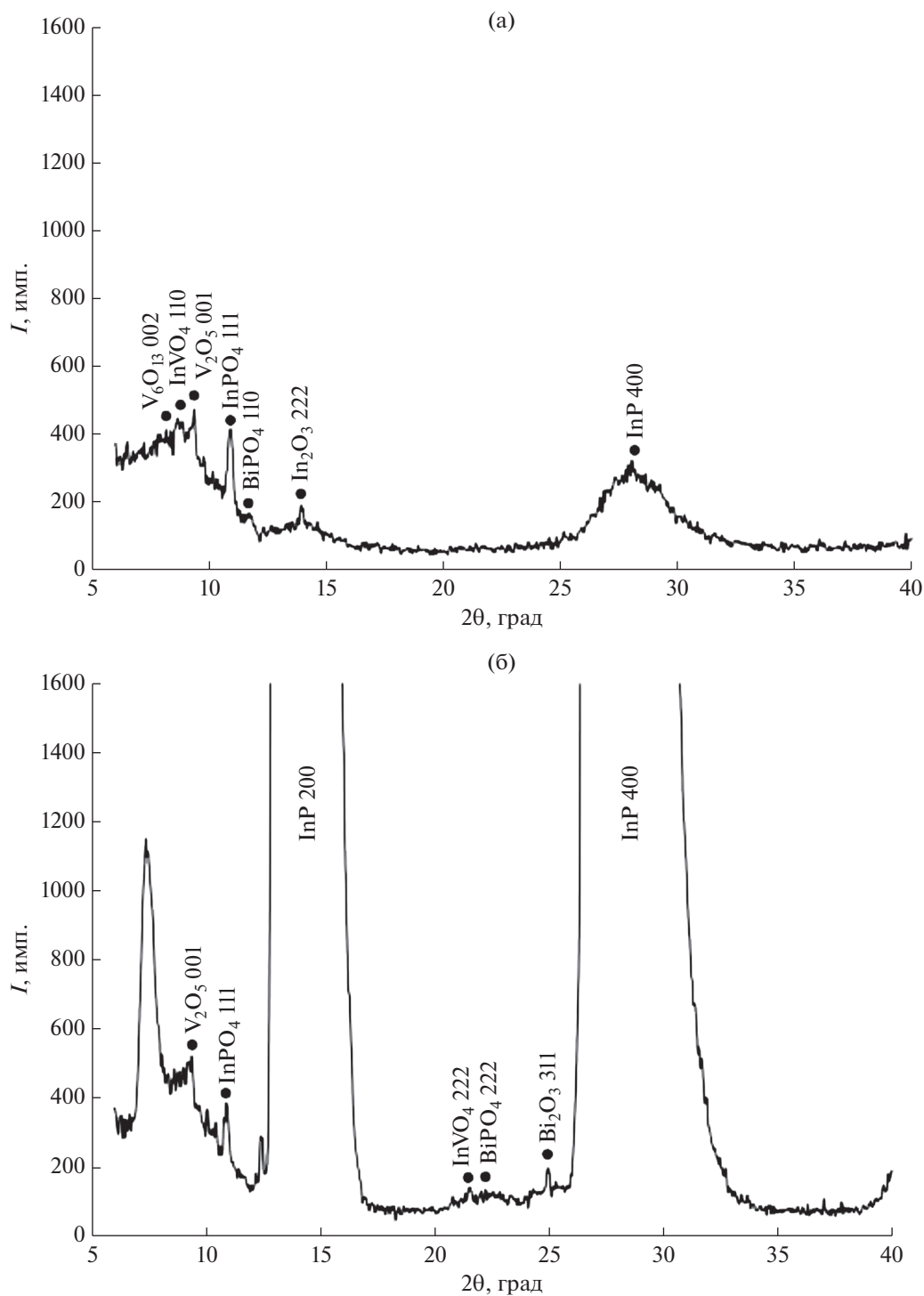


Рис. 6. Дифрактограммы образца $BiP_xV_{1-x}O_4/InP$, окисленного в течение 60 мин при 530 (а) и 570°C (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окислирование гетероструктуры YVO_4/InP фактически представляет собой собственное окислирование фосфида индия, поскольку оксид иттрия не способен передавать кислород компо-

нентам подложки. Наличие еще до окислирования на поверхности полупроводника ванадатных групп, изоструктурных фосфатам, способствует более быстрому формированию ванадатно-фосфатного каркаса и препятствует испарению летучего компонента полупроводника.

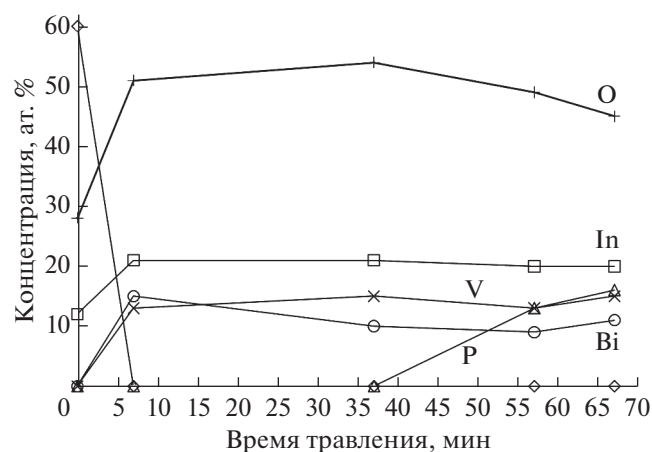


Рис. 7. Оже-профили распределения элементов в пленке, сформированной при окислении гетероструктуры $\text{Bi}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ в режиме 530°C , 60 мин.

Окисление фосфида индия с наноразмерным слоем ванадата-фосфата висмута на поверхности приводит к значительному снижению эффективной энергии активации (~ 50 кДж/моль) по сравнению с собственным окислением InP (~ 270 кДж/моль), что свидетельствует об эффективном хемостимулирующем воздействии на процесс термоокисления InP за счет катионной составляющей и модифицирующем воздействии за счет встраивающихся в формирующуюся пленку изоструктурных фосфатных и ванадатных фрагментов. Состав и оптические свойства пленок подтверждают эффективное блокирование диффузии неокисленного индия в формирующиеся пленки, а с учетом присутствия в них V_2O_5 (хемостимулятора-катализатора) при значительном снижении эффективной энергии активации и большом относительном приросте толщины на

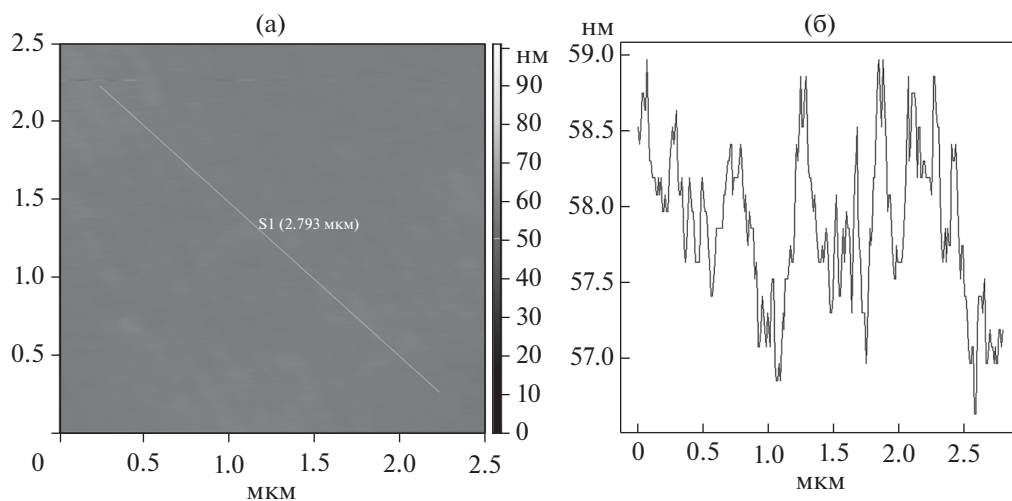


Рис. 8. АСМ-изображение (2.5×2.5 мкм) поверхности неокисленной гетероструктуры YVO_4/InP : а – топография; б – профиль.

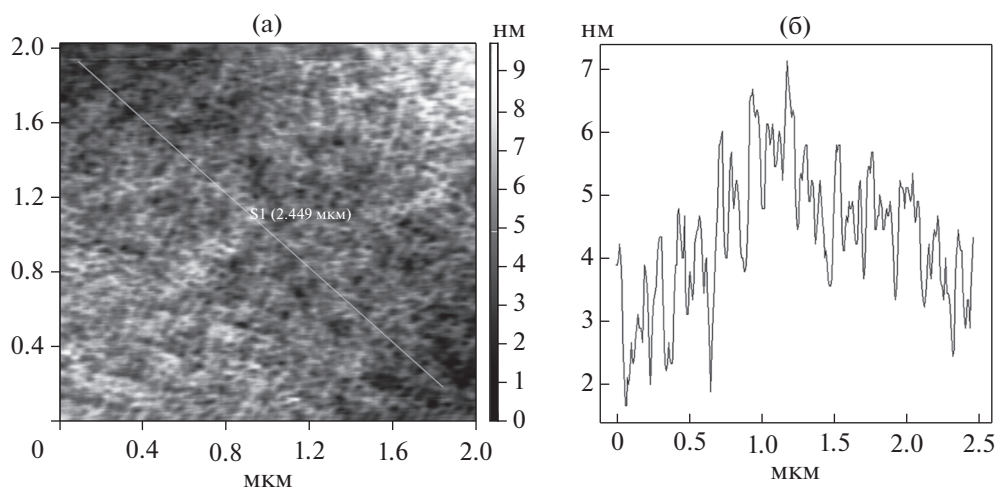


Рис. 9. АСМ-изображение (2×2 мкм) поверхности гетероструктуры YVO_4/InP , окисленной в режиме 475°C , 60 мин: а – топография; б – профиль.

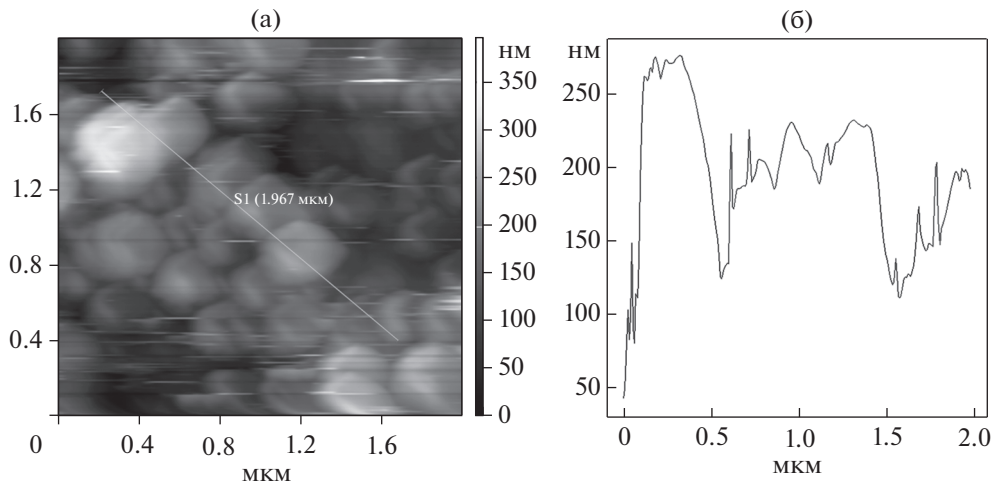


Рис. 10. АСМ-изображение ($1 \times 1 \mu\text{м}$) поверхности гетероструктуры YVO_4/InP , окисленной в режиме 530°C , 60 мин: а – топография; б – профиль.

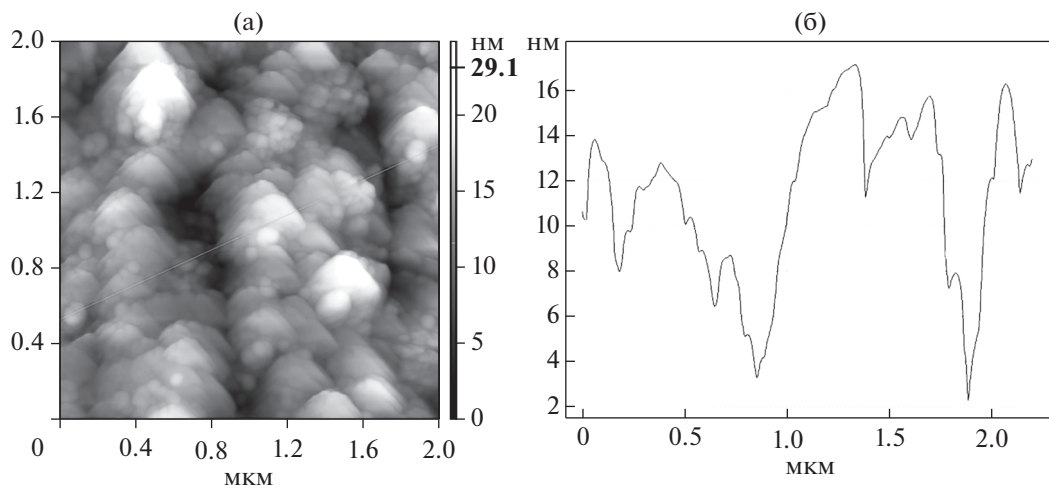


Рис. 11. АСМ-изображение ($2 \times 2 \mu\text{м}$) поверхности неокисленной гетероструктуры $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$: а – топография; б – профиль.

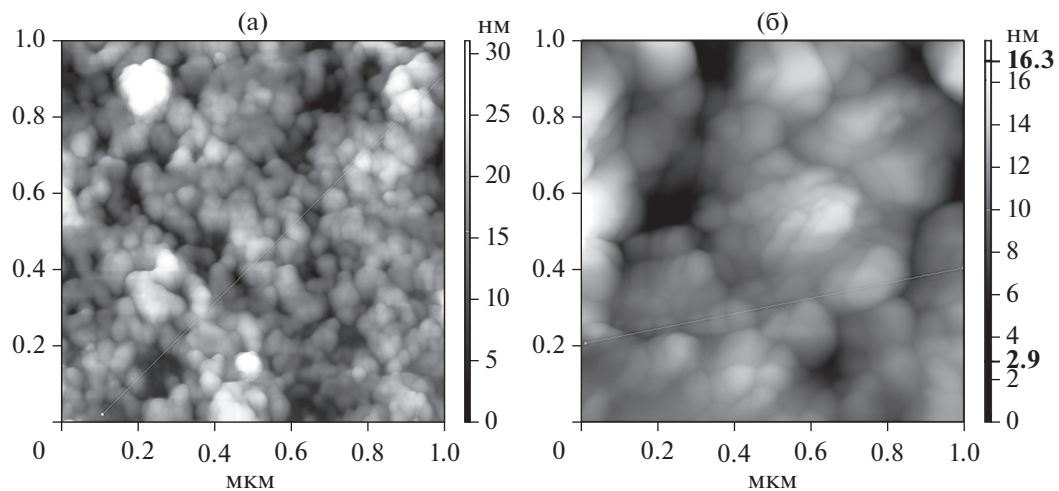


Рис. 12. АСМ-изображение ($1 \times 1 \mu\text{м}$) поверхности пленки, сформированной при окислении гетероструктуры $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4/\text{InP}$ в режиме 530°C , 30 (а) и 60 мин (б).

протяжении всего процесса можно предположить и каталитическую составляющую механизма окисления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00354а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urteaga M., Griffith Z., Seo M., Hacker J., Rodwell M.J.W.* // *Proceed. IEEE*. 2017. V. 105. № 6. P. 1051. <https://doi.org/10.1109/jproc.2017.2692178>
2. *Александров П.* // *Компоненты и технологии*. 2005. № 9. С. 174.
3. *Luryi S., Kastalsky A., Gouzman M., Lifshitz N., Semyonov O., Stanacevic M., Subashiev A., Kuzminsky V., Cheng W., Smagin V., Chen Z., Abeles J.H., Chan W.K., Shellenbarger Z.A.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2010. V. 622. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.07.042>
4. *Чистохин И.Б., Журавлев К.С.* // *Успехи прикладной физики*. 2015. Т. 3. № 1. С. 85.
5. *Gong X., Ivana, Chin H.-C., Zhu Z., Lin Y.R., Ko C.H., Wann C.H., Yeo Y.C.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010. V. 14. № 3. P. H117. <https://doi.org/10.1149/1.3526139>
6. *Sasaki S., Tateno K., Zhang G., Pigot H., Harada Y., Saito S., Fujiwara A., Sogawa T., Muraki K.* // *Jpn J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. № 4S. P. 04DN04. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.04DN04>
7. *Tsakyridis A., Alexoudi T., Miliou A., Pleros N., Vagionas C.* // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. № 7. P. 1821. <https://doi.org/10.1364/OL.44.001821>
8. *Ahmad S.R.* *Laser Ignition of Energetic Materials*. John Wiley & Sons Ltd, 2015. 425 p.
9. *Ünlü H., Horing N.J.M., Dabowski J.* *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices. Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications*. Springer Science LCC, 2015. 674 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4>
10. *Zdansky K.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. V. 6. № 1. P. 490. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-490>
11. *Мильвидский М.Г., Уфимцев В.Б.* // *Неорганические материалы*. 2000. Т. 36. № 3. С. 360.
12. *Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И.* // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. № 7. С. 87.
13. *Punkkinen M.P.J., Laukkanen P., Lång J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Väyrynen I.J., Vitos L.* // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 83. P. 195329. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195329>
14. *Nelson A., Geib K., Wilmsen W.C.* // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. № 7. P. 4134. <https://doi.org/10.1063/1.332547>
15. *Томина Е.В., Миттова И.Я., Сладкопеевцев Б.В., Кострюков В.Ф., Самсонов А.А., Третьяков Н.Н.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. Т. 20. № 2. С. 184. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>
16. *Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопеевцев Б.В.* // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3. № 2. С. 116.
17. *Пенской П.К., Кострюков В.Ф., Куцев С.В., Кузнецова И.В., Пиштанчик В.Р., Миттова И.Я.* // *Журн. неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 10. С. 1639.
18. Патент 2548089 (РФ) Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия. / ВГУ. Томина Е.В., Миттова И.Я., Бурица Н.А., Сладкопеевцев Б.В. // 2015. Бюл. № 10.
19. *Сангвал К.* *Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение*. М.: Мир, 1990. 496 с.
20. *Миттова И.Я., Швец В.А., Томина Е.В., Сладкопеевцев Б.В., Третьяков Н.Н., Лапенко А.А.* // *Неорганические материалы*. 2013. Т. 49. № 2. С. 173.
21. *Швец В.А., Спесивцев Е.В., Рышлицкий С.В., Михайлов Н.Н.* // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 3–4. С. 91.

Influence of YVO_4 and $BiP_xV_{1-x}O_4$ Nanoscale Layers on the InP Surface on the Thermal Oxidation of a Semiconductor, Phase Composition and Film Morphology

E. V. Tomina^{1,2,*}, B. V. Sladkopevtsev¹, I. Ya. Mittova¹, S. S. Kopytin¹, V. A. Baranova¹

¹Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

²Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, 394087 Russia

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

A strong chemostimulating and modifying effect of $BiP_xV_{1-x}O_4$ on the process of InP thermal oxidation, which consists in blocking the diffusion of unoxidized In into the forming films and the intensive formation of a vanadate-phosphate skeleton, has been established. The presence of V_2O_5 in the synthesized films, which has catalytic activity in the processes under study, with effective activation energy of about 50 kJ/mol and a large relative increase in thickness throughout the entire process, suggests the catalytic component of the oxidation mechanism. The formation of the phosphate skeleton of the films during the YVO_4 /InP oxidation is due to the secondary interactions of the semiconductor oxidized components, similar to the mechanism of intrinsic oxidation of indium phosphide.

Keywords: nanosized films, nanopowders, thermal oxidation, indium phosphide, yttrium orthovanadate, bis-muth vanadate-phosphate.

УДК 537.534.71

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ИОННО-ПУЧКОВОЙ ДИАГНОСТИКИ

© 2021 г. М. С. Афанасьев^{а, *}, Е. В. Егоров^{а, b, c}, В. К. Егоров^b, Г. В. Чучева^а

^аФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, Московская область, 141190 Россия

^bИнститут проблем технологии микроэлектроники РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^сФинансовый университет при правительстве Российской Федерации,
Москва, 101000 Россия

*e-mail: michaela2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Приведено краткое описание использованного для проведения работ ионно-пучкового аналитического комплекса. Показаны возможности элементного анализа материалов в результате использования методов резерфордовского обратного рассеяния ионов и рентгеновской флуоресценции при ионном возбуждении. Дана краткая характеристика этих методов и условий их реализации. Показано, что наибольшей эффективностью элементного анализа достигается при их совместном применении. Приведены экспериментальные данные, показывающие эффективность использования такого анализа при диагностике элементного состава остатков сухих жидкостей и твердых материалов, в том числе тонкопленочных сегнетоэлектрических пленок.

Ключевые слова: резерфордовское обратное рассеяние, рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении, комплексный анализ, сегнетоэлектрическая пленка, PIXE.

DOI: 10.31857/S1028096021070025

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-пучковая диагностика элементного состава материалов широко используется в экспериментальной аналитической практике за рубежом [1]. Среди них наибольшее распространение получили: резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионов и рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении (Particle-induced X-ray emission (PIXE)).

Метод РОР является базовым методом элементной диагностики многокомпонентных материалов, в том числе и сегнетоэлектрических. Для выполнения количественного анализа элементного состава вещества РОР метод не нуждается в использовании эталонов и стандартов. Основным применением метода является определение элементных концентрационных профилей по толщине пленки с разрешением по глубине 10 нм (в специальных условиях до 2 нм). Метод многоэлементен и позволяет определять элементные концентрационные профили по глубине и общее содержание элементов от лития до урана. Метод индифферентен к степени электрической проводимости изучаемых объектов и свободен от влияния

матричных эффектов. Однако он характеризуется низкой чувствительностью с пределами обнаружения примесных элементов на уровне 0.1 ат. %. Этот недостаток компенсируется параллельным применением метода PIXE. Его пределы обнаружения примесей варьируются в интервале 10^{-6} – 10^{-8} ат. % в зависимости от типа определяемых элементов и энергии возбуждающего ионного потока. Метод – полуколичественный из-за влияния на результаты анализа матричного фактора. С точки зрения диагностики сверхлегких элементов, его возможности ограничены фактором поглощения низкоэнергетического рентгеновского излучения материалом входного окна рентгеновского детектора. В случае использования детектора с Ве-окном метод PIXE позволяет диагностировать в материалах все атомы, начиная с фтора. Для реализации метода необходимы ионные пучки с энергией более 1 МэВ. В сравнении с методом электронного возбуждения рентгенофлуоресценции PIXE характеризуется существенно более низким вкладом фоновой составляющей, вследствие меньшей вероятности возбуждения фотонов тормозного излучения. Сопоставление

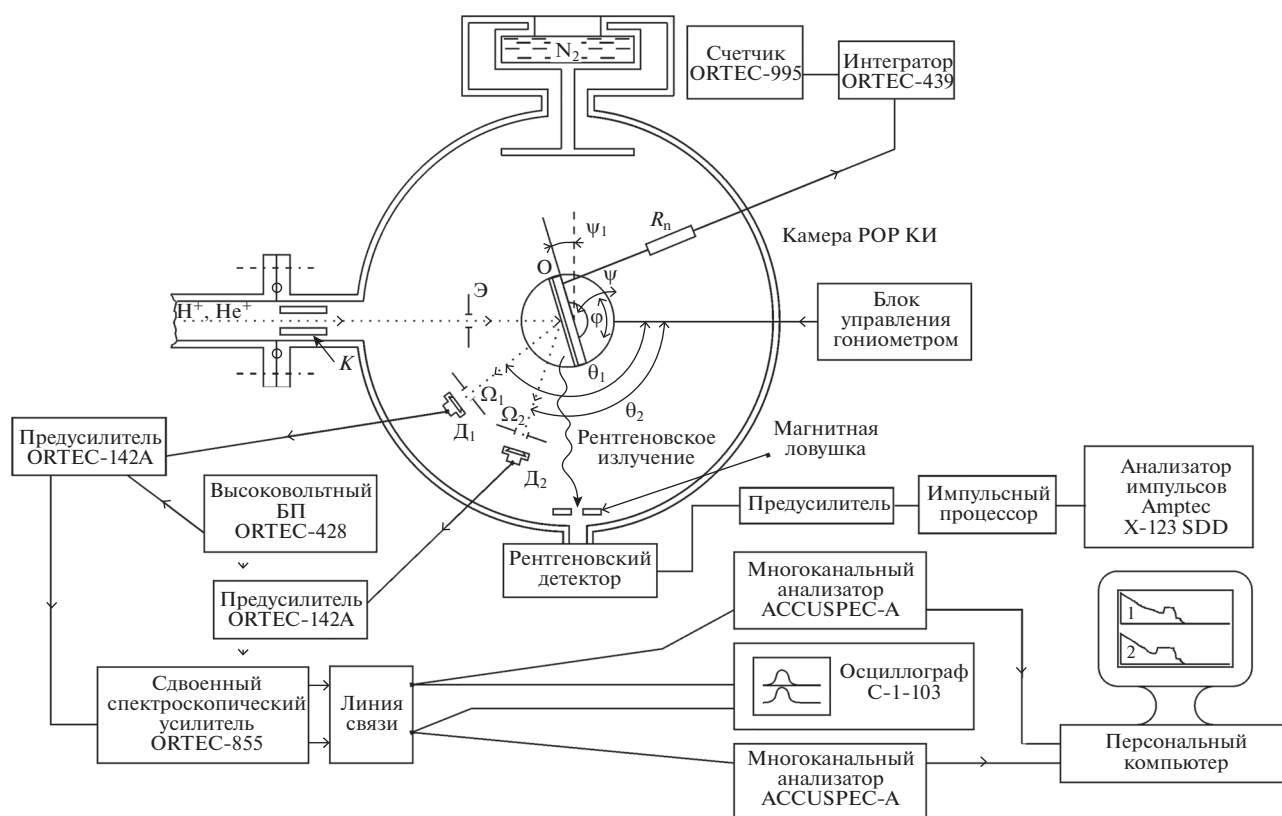


Рис. 1. Схематическое изображение камеры резерфордского обратного рассеяния ионов Сокол-3, располагающей двух детекторной системой сбора информации ионного рассеяния и регистратором выхода рентгенофлуоресценции при ионном возбуждении.

возможностей этих методов дает основание утверждать, что их совместное использование позволяет существенно снизить пределы обнаружения примесных элементов.

Целью работы является оценка возможностей комплексного использования методов РОР и РИХЕ для характеристики остатков сухих жидкостей и твердых материалов в виде сегнетоэлектрических пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все методы ионно-пучкового анализа материалов реализуются в условиях среднего вакуума (10^{-5} – 10^{-6} Торр или 10^{-3} – 10^{-4} Па). Для создания таких условий все ионно-пучковые комплексы оснащаются аналитическими камерами, пример которой представлен на рис. 1. Все подобные камеры оснащаются коллиматором, формирующим размер и форму ионного пучка, падающего на исследуемый образец, гониометром, позволяющим ориентировать этот образец относительно направления распространения пучка и интегратора тока, регистрирующего полное число ионов, рассеянных в процессе измерений. Поскольку камера, схема которой изображена на рис. 1, ориенти-

рована на параллельные исследования материалов методом РОР и рентгенофлуоресцентного анализа при ионном возбуждении, в камере установлены детекторы для регистрации рассеянных ионов (D_1 , D_2) и детектор рентгеновского излучения. Рентгенофлуоресцентные и резерфордские спектры записываются в компьютерную память и далее обрабатываются с помощью компьютерных программ [2, 3]. Система регистрации ионного рассеяния располагает двумя детекторами, расположенными под разными углами к направлению распространения ионного пучка. В результате чего, после выполнения измерений экспериментатор располагает двумя спектрами РОР, соответствующими одному и тому же распределению элементов по толщине мишени, полученными для разных углов рассеяния ионов. Аппроксимация этих спектров с помощью имеющегося программного обеспечения позволяет избежать возможных интерпретационных ошибок. В то же время на основании РОР-измерений отсутствует возможность регистрации наличия в изучаемом образце примесей низкой концентрации. В этом случае на помощь приходит параллельная регистрация возбужденных ионным пучком спектров рентгеновской флуоресценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены результаты комплексного применения методов ROP и PIXE. В правой части этого рисунка представлены экспериментальный и теоретический спектры ROP-потока ионов водорода, рассеянных пленкой тяжелой нефти, осажденной на полированную Ве-подложку. Осажденный образец нефти характеризовался высокой вязкостью. В результате этого толщина пленки оказалась больше 10 мкм и не стекала с поверхности подложки в течение всей процедуры измерений. Теоретическая аппроксимация экспериментального спектра выполнена с помощью компьютерной программы RUMPP, представляющей собой современную модификацию широко известной программы RUMP [4]. При аппроксимации был учтен фактор не резерфордского рассеяния, характерный для атомов углерода [5]. Спектр представляет собой две ступени, соответствующие наличию в объеме образца нефти атомов серы и углерода. Небольшое осложнение на первой ступени связано с наличием в пленке небольшого количества азота. Поскольку ROP-измерения не позволяют непосредственно фиксировать наличие в образце атомов водорода, его содержание определялось методом ядер отдачи [6, 7]. По макросодержанию элементов состав нефти соответствует формуле $H_{0.07}C_{0.90}S_{0.028}N_{0.002}$. В то же время представляло интерес выяснить состав примесей исследуемой нефтяной пленки. Данные исследования были выполнены на основании полуколичественной аппроксимации спектра PIXE, зарегистрированного в параллельном режиме. Этот спектр приведен в правой части рис. 2. Рентгенофлуоресцентные линии азота и углерода в спектре не представлены вследствие их полного поглощения в материале бериллиевого окна рентгеновского детектора. Также наблюдается высокоинтенсивный пик серы и целый ряд малоинтенсивных пиков, отражающих наличие в образце нефти примесных атомов. В табл. 1 представлено их приблизительное относительное содержание, при этом за точку отсчета принимали содержание атомов серы в образце.

Полученные результаты представили интерес в связи с наличием в тяжелой нефти атомов ванадия и лантана. Дальнейшие исследования показали, что отвалы нефтяной переработки также содержали эти элементы.

На рис. 3а приведен спектр ROP He^+ сегнетоэлектрической пленки на кремниевой подложке, зарегистрированный детектором, соответствующим

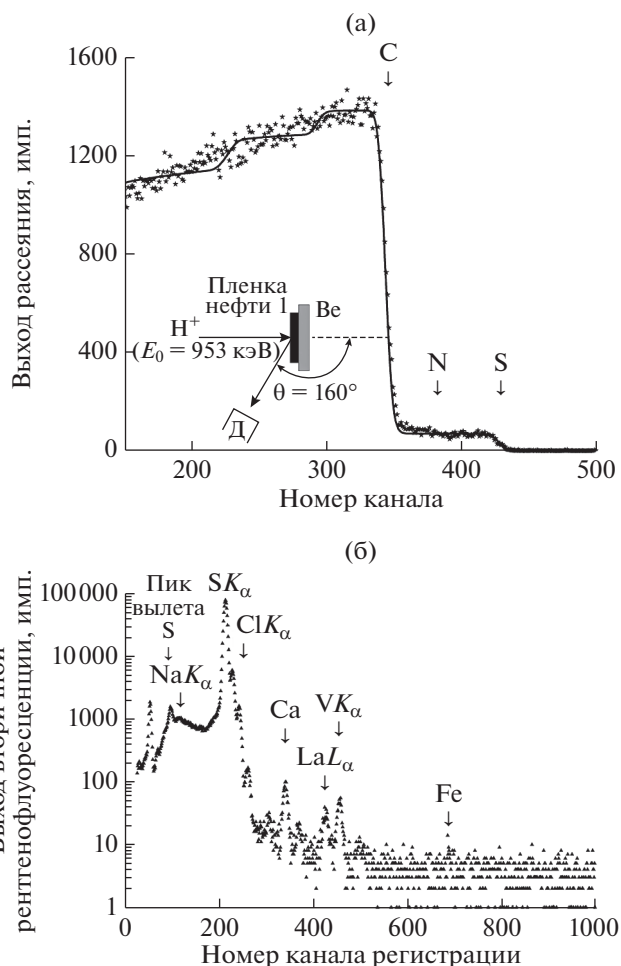


Рис. 2. Экспериментальный спектр ROP H^+ ($E_0 = 0.953$ МэВ) (а) и спектр РФА (б) для пленки нефти, нанесенной на полированную бериллиевую подложку. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 10.8 эВ/канал соответственно.

щим углом рассеяния $\theta_1 = 160^\circ$. Пленки состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ получены по методике, представленной в работах [8, 9]. Спектр содержит два относительно неплохо разрешенных максимума, ступеньку и дополнительный максимум на наклонном плато ступеньки. Кроме того, у основания ступени наблюдается некоторая затянутость в сторону больших энергий. Аппроксимационная обработка спектра показала, что интенсивный пик в области высоких энергий является результатом рассеяния ионов He^+ на ядрах атомов Ва и Sr, распределенных по всей толщине покрытия, малый пик с плоской вершиной соответствует

Таблица 1. Относительное содержание примесных элементов в образце тяжелой нефти

Элемент	Na	Cl	Ca	V	Fe	Ni	La	S
Содержание	0.005	0.005	0.005	0.015	0.001	0.0005	0.0005	1

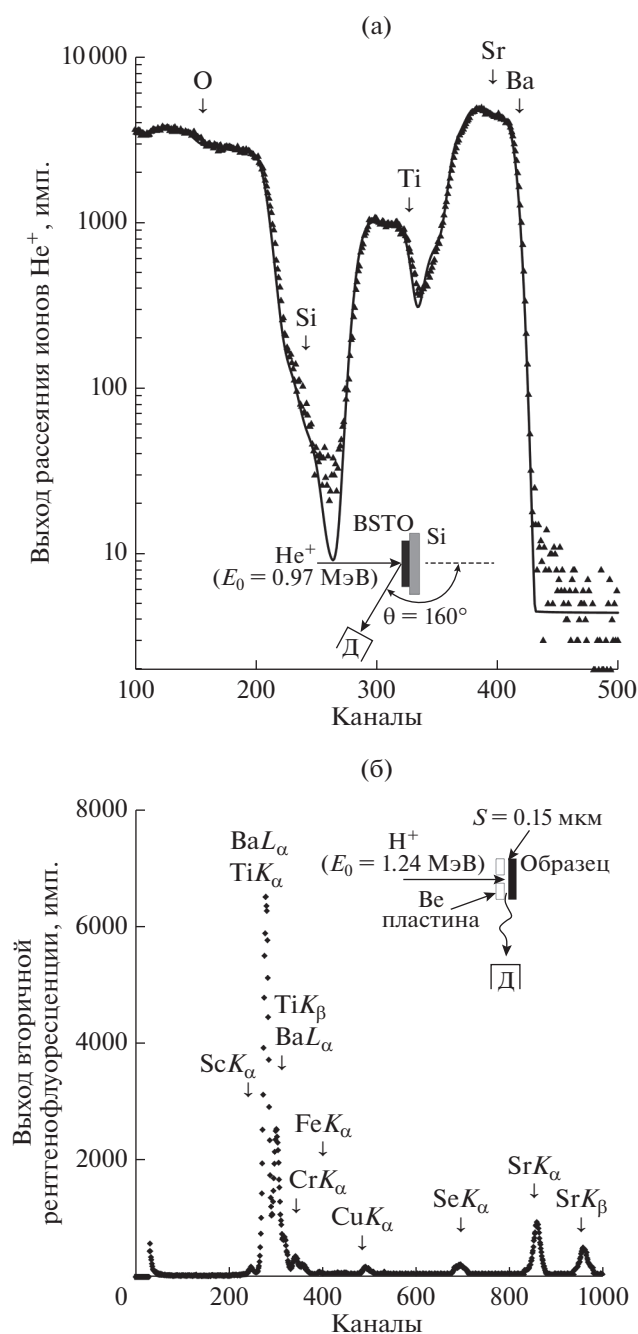


Рис. 3. Экспериментальный спектр РОР He⁺ ($E_0 = 0.97$ МэВ) (а) и спектр РИХЕ (б) сегнетоэлектрической пленки, сформированной на кремниевой подложке. Геометрия съемки показана на рисунке. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 16 кэВ/канал соответственно.

рассеянию на ядрах атомов Ti, также распределенных по всей толщине пленки. Наблюдаемая на спектре ступенька отражает явление рассеяния ионов гелия на ядрах атомов кремниевой подложки. Мало интенсивный пик на плато ступеньки является результатом рассеяния на ядрах атомов кислорода, распределенных по всей толщине сегнетоэлектрической пленки. Наличие “хвоста” у подножья ступеньки связано с диффузией атомов кремния в пленку, причем их проникновение наблюдается по всей толщине пленки. Наличие очевидной несимметричности формы пиков, соответствующих рассеянию на ядрах тяжелых атомов, свидетельствует о наличии некоторой неомогенности состава покрытия по его толщине. Модельное распределение элементов в пленочном покрытии удалось представить в форме двух последовательно залегающих слоев с несколько отличающимся элементарным составом (табл. 2). Точность определения состава составила 0.01.

Общая толщина сегнетоэлектрической пленки составляет 90 ± 5 нм. Пленка характеризуется наличием некоторого количества примесных атомов Si и повышенным по сравнению с предполагаемой стехиометрией содержанием кислорода. В процессе напыления пленки на поверхности Si-подложки появился буферный оксидный слой, обеспечивший последующий рост сегнетоэлектрической пленки. Проведенная аппроксимация спектра, показанного на рис. 3а, позволила выявить диффузионное загрязнение сегнетоэлектрической пленки атомами кремниевой подложки.

На рис. 3б приведен спектр РИХЕ, полученный для исследованной сегнетоэлектрической пленки. На спектре присутствуют линии основных структурообразующих элементов (TiK_α, BaL_α, BaL_β, SrK_α), а также линия AgK_α. Основными примесными элементами являются Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Se. Установлено, что суммарная концентрация примесей не превышает 1 ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показан результат комплексного использования РОР и РИХЕ-методов, которые иллюстрируют исследования сухих жидкостей в виде пленки нефти и твердых материалов в виде сегнетоэлектрической пленки.

Таблица 2. Модель распределения элементов по толщине сегнетоэлектрической пленки на кремниевой подложке

№ слоя	Толщина слоя, нм	Элементарный состав, усредненный по объему слоя
1	20 ± 2	$Ba_{0.75}Sr_{0.12}Ti_{0.24}O_{3.4}Si_{0.10}$
2	70 ± 2	$Ba_{0.72}Sr_{0.18}Ti_{1.02}O_{3.6}Si_{0.17}$
Подложка	∞	$Si_{1.00}$

Установлено относительное содержание примесных элементов в образце тяжелой нефти.

Определены концентрационные профили распределения структурообразующих элементов по толщине сегнетоэлектрической пленки.

Показано, что при нанесении сегнетоэлектрической пленки на подложку кремния наблюдается диффузионное проникновение атомов подложки в пленку.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-29-11029, № 19-07-00271 и № 19-29-03042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Astasi M.N., Majer J.W., Wang Y.* Ion Beam Analysis, Fundamentals and Application. London: CRC Press, 2015. 460 p.
2. *Kotai E.* // NIM Phys. Res. B85. 1994. P. 588.
3. *Van Espen P., Nullens H., Adams F.* // NIM Phys. Res. 1977. V. 142. P. 243.
4. *Doolittle R.L.* // NIM Phys. Res. B9. 1985. P. 344.
5. Handbook on Modern Ion Beam Material Analysis / Eds. by Y. Wang, M. Nastasi. 2nd Ed. Material Research Society: Warrendale, 2009. 441 p.
6. *Чернов И.П., Шадрин В.Н.* Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи. М.: Энергоатомиздат, 1988. 139 с.
7. *Tirira J., Serruys Y., Trocellier P.* Forward Recoil Spectrometry, Application to Hydrogen Determination in Solids. N.Y.: Plenum, 1996. 440 p.
8. *Афанасьев М.С., Иванов М.С.* // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1259.
9. *Киселев Д.А., Афанасьев М.С., Левашов С.А., Чучева Г.В.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 6. С.1134.
10. *Chu W.K., Mayer J.M., Nicolet M.A.* Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press, 1978. 384 p.
11. *Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С.* Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: Изд. Университетское, 1987. 256 с.
12. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 342 с.
13. *Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G.* Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE). N.Y.: Wiley, 1995. 451 p.
14. *Bird J.R., Williams J.S.* Ion Beams for Material Analysis. Sidney: Academic Press, 1989. 719 p.
15. *Schmidt B., Wetzig K.* Ion Beams in Material Processing and Analysis. Wien: Springer, 2013. 418 p.

Material Element Analysis by Ion Beam Diagnostics Methods

M. S. Afanasiev^{1,*}, E. V. Egorov^{1,2,3}, V. K. Egorov², G. V. Chucheva¹

¹*Fryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Fryazino, Moscow region, 141190 Russia*

²*Institute of Problems of Microelectronics Technology of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

³*Financial University Under the Government of the Russian Federation, Moscow, 101000 Russia*

*e-mail: michaela2005@yandex.ru

The presents short description of ion beam analytical complex using in the work. It is showed the possibilities of material element analysis as a result of the use of methods of Rutherford ion backscattering and proton induced X-ray emission. There are discussed characteristics of these methods. Comparison of its possibilities showed that the material element analysis maximum can be achieved at methods combined application. Experimental data showing the effectiveness of such analysis in the diagnostics of the material element composition for residues of dry liquids and solids, including thin ferroelectric films, are presented.

Keywords: rutherford backscattering, X-ray fluorescence analysis under ion excitation, complex analysis, ferroelectric film, PIXE.

УДК 537.8

КОГЕРЕНТНОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ВОЗБУЖДАЕМОЕ РАСХОДЯЩИМСЯ ПУЧКОМ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ В НАПРАВЛЕНИИ ОСИ ПУЧКА

© 2021 г. Д. О. Шкуропат^а, С. В. Блажевич^{а, *}, А. С. Горлов^б,
А. В. Носков^{а, б, **}, А. Э. Федосеев^а

^аБелгородский государственный университет, Белгород, 308015 Россия

^бБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, 308012 Россия

*e-mail: blazh@bsu.edu.ru

**e-mail: noskovbupk@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

В геометрии рассеяния Лауэ развита теория когерентного рентгеновского излучения, возбуждаемого пучком релятивистских электронов в монокристалле в направлении, близком к оси электронного пучка. Теория учитывает асимметрию отражения электронного поля относительно поверхности кристалла и расходимость электронного пучка. Получены выражения, описывающие спектрально-угловые плотности параметрического рентгеновского излучения вблизи направления скорости электрона, переходного излучения и их интерференции. Изучено влияние расходимости электронного пучка и асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени на спектрально-угловые плотности излучений.

Ключевые слова: монокристалл, параметрическое рентгеновское излучение, переходное излучение, пучок релятивистских электронов.

DOI: 10.31857/S1028096021070177

ВВЕДЕНИЕ

Параметрическое рентгеновское излучение (ПРИ) генерируется вблизи направления рассеяния Брэгга, вследствие рассеяния псевдо-фотонов кулоновского поля релятивистского электрона на системе параллельных атомных плоскостях кристалла [1–3]. Наряду с фотонами, генерируемыми в направлении рассеяния Брэгга, теория излучения предсказывает генерацию фотонов ПРИ вблизи направления скорости релятивистского электрона (ПРИ вперед (ПРИВ)) [4–6].

Первые сообщения об обнаружении ПРИВ релятивистских электронов в монокристалле в геометрии рассеяния Лауэ появились в работах [7, 8]. В эксперименте [8] регистрировалось рентгеновское излучение релятивистских электронов из толстой поглощающей монокристаллической мишени в условиях генерации ПРИВ, однако искомым рефлекс весьма слабо проявился на фоне излучения рождаемого электронами на элементах конструкции экспериментальной установки, а также на фоне переходного излучения и возможной интерференции ПРИВ и переходного излучения (ПИ).

Больше экспериментов по исследованию свойств ПРИВ не проводилось. Таким образом, теоретическое исследование свойств ПРИ вперед и поиска оптимальных условий для более яркого экспериментального наблюдения данного динамического эффекта остается актуальным.

Детальное теоретическое описание ПРИВ в монокристалле для случая симметричного отражения в геометриях рассеяния Лауэ и Брэгга было дано в работах [9, 10]. Для случая асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени, когда отражающие плоскости монокристалла расположены под произвольным углом к поверхности мишени, теория ПРИВ была развита в [11]. Влияние расходимости электронного пучка на когерентное рентгеновское излучение в направлении Брэгга в геометрии рассеяния Лауэ было рассмотрено в работах [12]. Теория когерентного рентгеновского излучения пучка релятивистских электронов в монокристалле в направлении, близком к направлению оси пучка в геометрии рассеяния Брэгга была развита в работе [13], а в периодической слоистой среде – в работе [14].

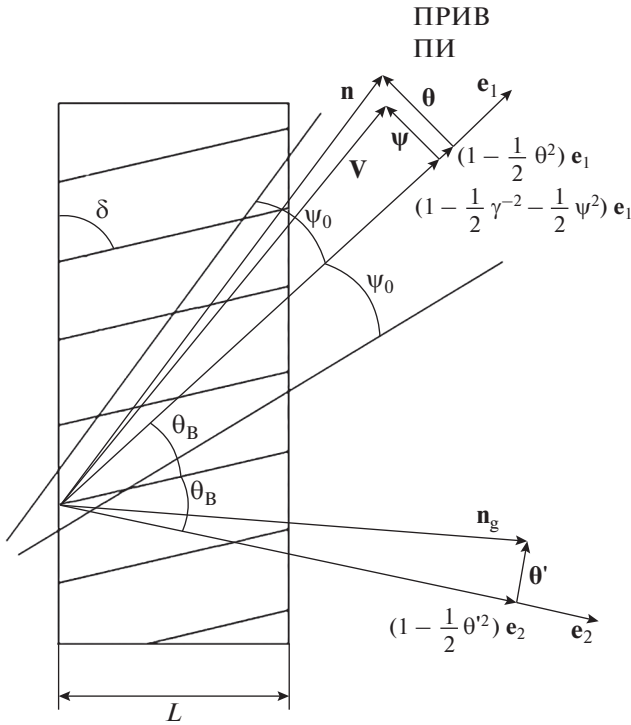


Рис. 1. Геометрия процесса излучения.

В настоящей работе, в рамках динамической теории дифракции, получены и исследованы выражения, описывающие спектрально-угловые характеристики ПРИВ в геометрии рассеяния Лауэ, в общем случае асимметричного отражения. Показано влияние расходимости электронного пучка на угловую плотность ПРИВ. Показано влияние асимметрии отражения на спектрально-угловые характеристики когерентного рентгеновского излучения.

ГЕОМЕТРИЯ ПРОЦЕССА ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим излучение пучка релятивистских электронов, пересекающих монокристалл в геометрии рассеяния Лауэ (рис. 1). Пусть отражающая система параллельных атомных плоскостей монокристалла расположена под некоторым углом δ к поверхности мишени (рис. 1), что соответствует случаю асимметричного отражения поля излучения ($\delta = 0$ – частный случай симметричного отражения). Введем угловые переменные ψ , θ' и θ в соответствии с определениями скорости релятивистского электрона \mathbf{V} и единичных векторов: \mathbf{n} – в направлении импульса фотона, излученного вблизи направления вектора скорости электрона, и \mathbf{n}_g – в направлении рассеяния Брэгга:

$$\mathbf{V} = \left(1 - \frac{1}{2}\gamma^{-2} - \frac{1}{2}\psi^2\right)\mathbf{e}_1 + \psi, \quad \mathbf{e}_1\psi = 0,$$

$$\mathbf{n} = \left(1 - \frac{1}{2}\theta^2\right)\mathbf{e}_1 + \theta, \quad \mathbf{e}_1\theta = 0, \quad \mathbf{e}_1\mathbf{e}_2 = \cos 2\theta_B, \quad (1)$$

$$\mathbf{n}_g = \left(1 - \frac{1}{2}\theta'^2\right)\mathbf{e}_2 + \theta', \quad \mathbf{e}_2\theta = 0,$$

где θ' – угол излучения когерентного рентгеновского излучения (ПРИ и ДПИ) в направлении рассеяния Брэгга, отсчитываемый от направления \mathbf{e}_2 брэгговского отражения фотона, падающего вдоль оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , ψ – угол отклонения рассматриваемого электрона в пучке, отсчитываемый от оси электронного пучка \mathbf{e}_1 , θ – угол когерентного рентгеновского излучения вблизи направления скорости релятивистского электрона (ПРИВ), γ – Лоренц-фактор электрона. Угловые переменные рассматриваются в виде суммы составляющих, параллельных и перпендикулярных плоскости рисунка: $\theta = \theta_{\parallel} + \theta_{\perp}$, $\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp}$. ПРИВ будем рассматривать в направлении вектора \mathbf{n} (рис. 1). Угол ψ_0 будем называть начальной расходимостью пучка излучающих электронов (рис. 1). Угол ψ_0 определяет конус, ограничивающий часть пучка электронов, за пределами которого плотность электронов уменьшается более чем в e раз по сравнению с плотностью на оси пучка.

СПЕКТРАЛЬНО-УГЛОВЫЕ ПЛОТНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЙ

В рамках двух-волнового приближения динамической теории дифракции, методом аналогичным использованным в работе [11] получены выражения для спектрально-угловых плотностей ПРИВ, ПИ и их интерференции в случае тонкой непоглощающей мишени:

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{\Omega^{(s)^2}}{(\Delta - \chi_0')^2} R_{\text{ПРИВ}}^{(s)}, \quad (2a)$$

$$R_{\text{ПРИВ}}^{(s)} = \frac{1}{\xi^{(s)2} + \varepsilon} \times \sin^2 \left(\frac{b^{(s)}}{2} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \right) \times \frac{1}{\left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right)^2}, \quad (26)$$

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ПИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{\pi^2} \Omega^{(s)^2} \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta - \chi_0'} \right)^2 R_{\text{ПИ}}^{(s)}, \quad (3a)$$

$$R_{\text{ПИ}}^{(s)} = \left(1 - \frac{\xi^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}\right)^2 \sin^2 \left(\frac{b^{(s)}}{2} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)} + \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \right) +$$

$$+ \left(1 + \frac{\xi^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}\right)^2 \sin^2 \left(\frac{b^{(s)}}{2} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \right) +$$

$$+ \frac{\varepsilon}{\xi^{(s)2} + \varepsilon} \left(\cos^2 \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) - \cos \left(b^{(s)} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)}}{\varepsilon} \right) \right) \cos \left(b^{(s)} \left(\frac{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \right) \right), \quad (36)$$

$$\omega \frac{d^2 N_{\text{ИНТ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{\pi^2} \Omega^{(s)2} \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta - \chi_0'} \right) \frac{1}{\Delta - \chi_0'} R_{\text{ИНТ}}^{(s)}, \quad (4a)$$

$$R_{\text{ИНТ}}^{(s)} = - \frac{1}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right)} \left[\left(1 - \frac{\xi^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}\right) \left(\cos^2 \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \cos \left(\frac{b^{(s)} \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \cos \left(b^{(s)} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)}}{\varepsilon} \right) \right) \right) \right] + 2 \left(1 + \frac{\xi^{(s)}}{\sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}\right) \sin^2 \left(\frac{b^{(s)}}{2} \left(\sigma^{(s)} + \frac{\xi^{(s)} - \sqrt{\xi^{(s)2} + \varepsilon}}{\varepsilon} \right) \right), \quad (46)$$

где введены обозначения:

$$\Omega^{(1)} = \theta_{\perp} - \psi_{\perp}, \quad \Omega^{(2)} = \theta_{\parallel} - \psi_{\parallel},$$

$$\Delta(\theta_{\perp}, \theta_{\parallel}, \psi_{\perp}, \psi_{\parallel}, \gamma) = \gamma^{-2} + (\theta_{\perp} - \psi_{\perp})^2 + (\theta_{\parallel} - \psi_{\parallel})^2,$$

$$\eta^{(s)}(\omega) = \frac{2 \sin^2 \theta_{\text{В}}}{V^2 |\chi_{\text{г}}'| C^{(s)}} \left(\frac{\omega(1 - \theta_{\parallel} \cot \theta_{\text{В}})}{\omega_{\text{В}}} - 1 \right),$$

$$\varepsilon = \frac{\sin(\delta + \theta_{\text{В}})}{\sin(\delta - \theta_{\text{В}})}, \quad b^{(s)} = \frac{1}{2 \sin(\delta - \theta_{\text{В}})} \frac{L}{L_{\text{ext}}^{(s)}}, \quad (5)$$

$$L_{\text{ext}}^{(s)} = \frac{1}{\omega |\chi_{\text{г}}'| C^{(s)}}, \quad v^{(s)} = \frac{\chi_{\text{г}}' C^{(s)}}{\chi_0'}, \quad C^{(1)} = 1,$$

$$C^{(2)} = \cos 2\theta_{\text{В}},$$

$$\sigma^{(s)} = \frac{1}{|\chi_{\text{г}}'| C^{(s)}} \left(\Delta(\theta_{\perp}, \theta_{\parallel}, \psi_{\perp}, \psi_{\parallel}, \gamma) - \chi_0' \right).$$

Функции $R_{\text{ПРИВ}}^{(s)}$, $R_{\text{ПИ}}^{(s)}$ и $R_{\text{ИНТ}}^{(s)}$ описывают спектральные плотности ПРИВ, ПИ и влияние интерференции ПРИВ и ПИ на суммарный спектр когерентного рентгеновского излучения. Отсутствие фотопоглощения означает, что длина пути фотона в пластинке L_f будет значительно меньше длины поглощения рентгеновских волн в кристалле $L_{\text{abs}} = 1/\omega \chi_0''$. Для того, чтобы проявлялись эффекты динамической дифракции рассматривается монокристаллическая пластина такой толщины, при которой длина пути электрона в пла-

стинке $L_e \approx L_f = L/\sin(\delta - \theta_{\text{В}})$ во много раз превышает длину экстинкции рентгеновских волн в монокристалле $L_{\text{ext}}^{(s)} = 1/\omega |\chi_{\text{г}}'| C^{(s)}$, т.е. $b^{(s)} \gg 1$. Параметр ε определяет асимметрию отражения поля электрона относительно поверхности мишени.

В выражениях (3) $\chi_{\text{г}}'$ и $\chi_{\text{г}}''$ определяются следующим образом:

$$\chi_{\text{г}}' = \chi_0' (F(\mathbf{g})/Z) (S(\mathbf{g})/N_0) \exp\left(-\frac{1}{2} g^2 u_{\tau}^2\right),$$

$$\chi_{\text{г}}'' = \chi_0'' \exp\left(-\frac{1}{2} g^2 u_{\tau}^2\right), \quad (6)$$

где $\chi_0 = \chi_0' + i\chi_0''$ — средняя диэлектрическая восприимчивость, $F(\mathbf{g})$ — форм-фактор атома, содержащего Z электронов, $S(\mathbf{g})$ — структурный фактор элементарной ячейки, содержащей N_0 атомов, u_{τ} — среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний атомов кристалла. В работе рассматривается рентгеновская область частот ($\chi_{\text{г}}' < 0$, $\chi_0' < 0$). Выражение (2) при значении параметра $s = 1$ описывает поля σ -поляризованные, а при $s = 2$ поля π -поляризованные.

Отметим, что выражения (2)–(4) описывают спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференцию, генерируемые пересекающим монокристаллическую пластинку релятивистским электроном, направление скорости \mathbf{V} которого отклонено относительно оси пучка \mathbf{e}_1 на угол $\psi(\psi_{\perp}, \psi_{\parallel})$.

Рассмотрим спектрально-угловые плотности излучений и их интерференцию с учетом угловой расходимости электронного пучка ψ_0 . Для этого усредним выражения (2)–(4) по всем возможным прямолинейным траекториям электрона в пучке. В качестве примера проведем усреднение угловой плотности ПРИВ по функции распределения Гаусса

$$f(\psi_{\perp}, \psi_{\parallel}) = \frac{1}{\pi\psi_0^2} e^{-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2}}, \text{ получим выражения:}$$

$$\left\langle \omega \frac{d^2 N_{\text{ПРИВ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} \right\rangle = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{1}{\pi\psi_0^2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2}} \frac{\Omega^{(s)2}}{(\Delta - \chi_0')^2} R_{\text{ПРИВ}}^{(s)} \right) d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel}, \quad (7)$$

$$\left\langle \omega \frac{d^2 N_{\text{ПИ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} \right\rangle = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{1}{\pi\psi_0^2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2}} \Omega^{(s)2} \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta - \chi_0'} \right)^2 R_{\text{ПИ}}^{(s)} \right) d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel}, \quad (8)$$

$$\left\langle \omega \frac{d^2 N_{\text{ИНТ}}^{(s)}}{d\omega d\Omega} \right\rangle = \frac{e^2}{\pi^2} \frac{1}{\pi\psi_0^2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{-\frac{\psi_{\perp}^2 + \psi_{\parallel}^2}{\psi_0^2}} \Omega^{(s)2} \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{\Delta - \chi_0'} \right) \frac{1}{\Delta - \chi_0'} R_{\text{ИНТ}}^{(s)} \right) \times \quad (9)$$

$$\times d\psi_{\perp} d\psi_{\parallel}.$$

Необходимо отметить, важность выражений (7)–(9) для нахождения оптимальных параметров эксперимента по исследованию пика ПРИВ с точки зрения увеличения интенсивности спектрально-угловой плотности ПРИВ, а также оптимизации фона переходного излучения и интерференции ПРИВ и ПИ. Также выражения (7)–(9) можно использовать для интерпретации результатов уже проведенного эксперимента.

Для примера проведем численные расчеты спектрально-угловых плотностей ПРИВ, ПИ и их интерференции пучка релятивистских электронов, пересекающих с энергией $E = 102.2$ МэВ ($\gamma = 200$) монокристаллическую пластинку алмаза С(111). Рассмотрим угол между системой дифрагирующих атомных плоскостей монокристалла и осью падающего пучка электронов (угол Брэгга) $\theta_B = 16.2^\circ$, частоту Брэгга $\omega_B = 10.9$ кэВ. Система отражающей плоскостей (111) монокристаллической мишени расположена под углом $\delta = 151.3^\circ$ к поверхности мишени, что соответствует случаю асимметричного отражения поля электрона относительно поверхности мишени ($\epsilon = 0.3$). В расчетах также рассматриваются значения угла $\delta = 156.4^\circ$ ($\epsilon = 0.2$) и $\delta = 138.6^\circ$

($\epsilon = 0.5$). Толщина мишени $L = 17.7$ мкм. Расчеты проведены для фиксированного угла наблюдения, соответствующего максимуму угловой плотности

ПРИВ $\theta_{\perp} = \sqrt{\gamma^{-2} - \chi_0'} \approx 6$ мрад, при этом $\theta_{\parallel} = 0$. Расчеты будем проводить для σ -поляризации ($s = 1$).

На рис. 2 представлены кривые, описывающие спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференции, построенные согласно формулам (7)–(9) для фиксированного угла наблюдения в случае расходимости электронного пучка $\psi_0 = 0.1$ мрад. Видно подавление частот, далеких от частоты Брэгга ($|\eta^{(s)}(\omega)| \gg 0$), за счет деструктивной интерференции волн переходного излучения, испущенных из входной и выходной поверхности мишени. Это произошло из-за того, что толщина мишени была подобрана так, чтобы выполнялось резонансное условие деструктивной интерференции волн с частотами далекими от частоты Брэгга: $b^{(s)}\sigma^{(s)} = 2\pi m$, m – натуральное число, подробнее см. в работе [14]. При этом интерференция ПРИВ и ПИ на пик ПРИВ в рассматриваемом случае влияет деструктивно. Из рис. 2 следует возможность экспериментального наблюдения пика ПРИВ в резко асимметричном случае $\epsilon = 0.3$ (симметричное отражение при $\epsilon = 1$). Рассмотрим влияние расходимости пучка релятивистских электронов на спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференцию. На рис. 3 и 4 представлены кривые демонстрируют те же результаты, что и на рис. 2, но при $\psi_0 = 0.5$ мрад и $\psi_0 = 1$ мрад соответственно. Из рис. 3 и 4 следует, что при таких расходимостях электронного пучка вклад в когерентное

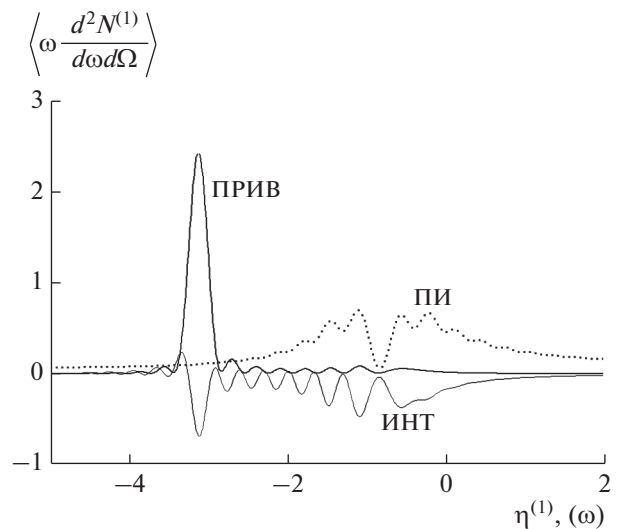


Рис. 2. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция для фиксированного угла наблюдения. Расходимость электронного пучка $\psi_0 = 0.1$ мрад. Параметр асимметрии $\epsilon = 0.3$.

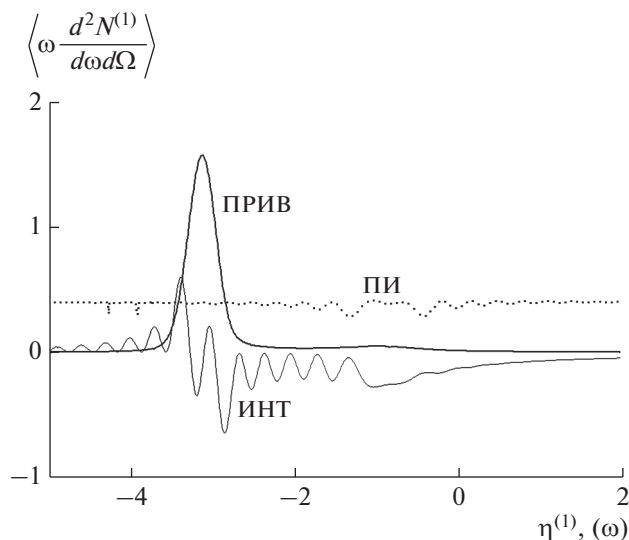


Рис. 3. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция для фиксированного угла наблюдения. Расходимость электронного пучка $\psi_0 = 0.5$ мрад. Параметр асимметрии $\varepsilon = 0.3$.

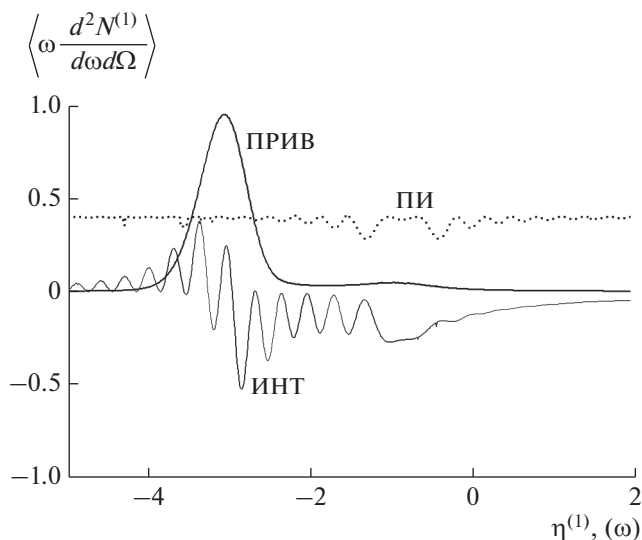


Рис. 4. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция для фиксированного угла наблюдения. Расходимость электронного пучка $\psi_0 = 1$ мрад. Параметр асимметрии $\varepsilon = 0.3$.

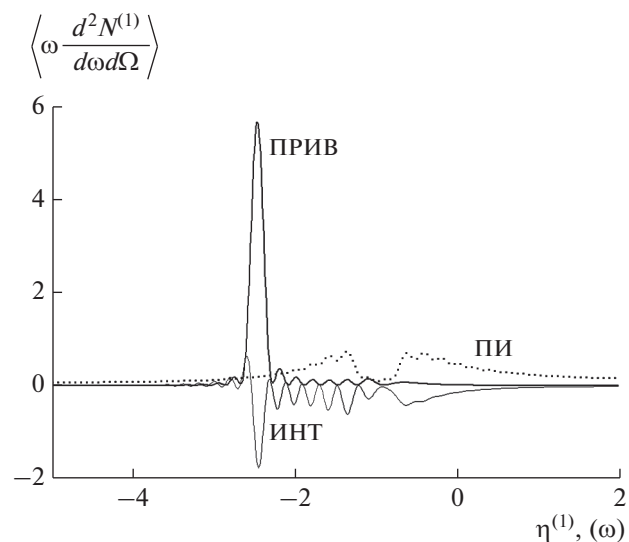


Рис. 5. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция для фиксированного угла наблюдения. Расходимость электронного пучка $\psi_0 = 1$ мрад. Параметр асимметрии $\varepsilon = 0.2$.

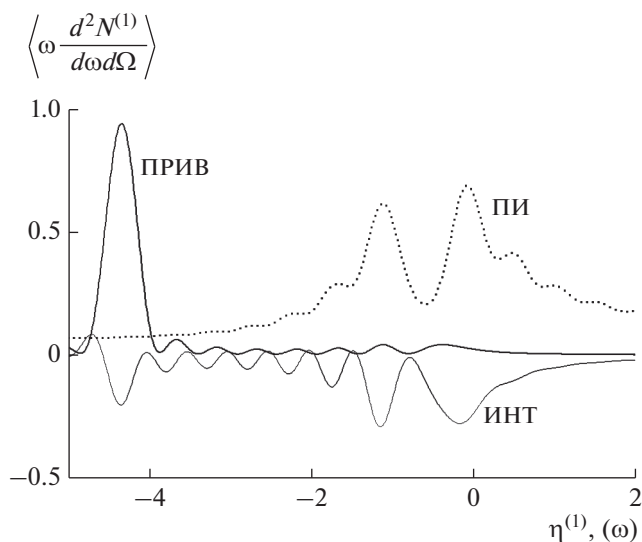


Рис. 6. Спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференция для фиксированного угла наблюдения. Расходимость электронного пучка $\psi_0 = 1$ мрад. Параметр асимметрии $\varepsilon = 0.5$.

рентгеновское излучение вдали от частот Брэгга ($|\eta^{(s)}(\omega)| \gg 0$) дают волны ПИ, испущенные только из выходной поверхности мишени. При этом наблюдаются небольшие колебания в спектре ПИ в окрестности частоты Брэгга, связанные с интерференцией волн, генерируемых на входной и выходной поверхностях мишени. Таким образом, расходимость электронного пучка влияет на спектрально-угловую плотность ПИ. Также из рис. 3, 4 следует заметное влияние расходимости

электронного пучка на амплитуду спектра ПРИВ. Видно, что при увеличении расходимости электронного пучка амплитуда спектра ПРИВ уменьшается.

Рассмотрим влияние асимметрии отражения поля электрона относительно поверхности мишени (параметр ε) на спектрально-угловые характеристики излучений. На рис. 2 спектрально-угловые плотности излучений построены при значении угла $\delta = 151.3^\circ$, что соответствует $\varepsilon = 0.3$. На рис. 5 и 6 построены аналогичные кривые, но

при $\delta = 156.4^\circ$ ($\epsilon = 0.2$) и $\delta = 138.6^\circ$ ($\epsilon = 0.5$) соответственно. В случае $\epsilon = 0.2$ (рис. 5) амплитуда спектра ПРИВ более чем в 2 раза превышает амплитуду спектра ПРИВ при $\epsilon = 0.3$, при этом угол δ , как мы видим, меняется незначительно. В случае же $\epsilon = 0.5$, наоборот, амплитуда спектра ПРИВ более чем в два раза меньше, чем при $\epsilon = 0.3$. При этом спектрально-угловая плотность ПИ существенно не меняется. Таким образом, спектрально-угловая плотность ПРИВ существенно зависит от асимметрии отражения. Данный факт можно использовать для постановки эксперимента по поиску и исследованию свойств ПРИВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В геометрии рассеяния Лауэ получены выражения, описывающие спектрально-угловые плотности параметрического рентгеновского излучения вблизи направления скорости электрона, переходного излучения и их интерференции. Получены выражения, описывающие нормированные на один электрон усредненные спектрально-угловые плотности ПРИВ, ПИ и их интерференции в зависимости от угла расходимости электронного пучка ψ_0 и параметра асимметрии отражения ϵ . Для примера проведены численные расчеты спектрально-угловых плотностей ПРИВ, ПИ и их интерференции для пучка релятивистских электронов, пересекающих монокристаллическую пластинку алмаза. Показано, что расходимость электронного пучка влияет на спектрально-угловую плотность ПИ: при увеличении расходи-

мости электронного пучка амплитуда спектра ПРИВ уменьшается. Показана существенная зависимость спектрально-угловой плотности ПРИВ от асимметрии отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тер-Микаэлян М.Л.* Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. Ереван: АН АрмССР, 1969. 459 с.
2. *Гарибян Г.М., Ян Шу* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 930.
3. *Барышевский В.Г., Феранчук И.Д.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 944.
4. *Гарибян Г.М., Ян Шу* // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 1198.
5. *Baryshevsky V.G., Feranchuk I.D.* // Phys. Lett. A. 1976. V. 57. P. 183.
6. *Baryshevsky V.G., Feranchuk I.D.* // J. Physique. 1983. V. 44. P. 913.
7. *Kalinin B.N., Naumenko G.A., Padalko D.V. et al.* // Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B. 2001. V. 173. P. 253.
8. *Алейник А.Н., Балдин А.Н., Богомазова Е.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 447.
9. *Kubankin A.S., Nasonov N.N., Sergienko V.I., Vnukov I.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 201. P. 97.
10. *Nasonov N., Noskov A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 201. P. 67.
11. *Блажевич С.В., Носков А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 4. С. 40.
12. *Блажевич С.В., Носков А.В.* // ЖЭТФ. 2015. Т. 147. С. 875.
13. *Блажевич С.В., Люшина К.С., Носков А.В.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. Вып. 2. С. 242.
14. *Блажевич С.В., Дрыгина Ю.А., Шевчук О.Ю., Носков А.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 6. С. 43.

Coherent X-Ray Radiation Generated by a Beam of Relativistic Electrons in a Monocrystal in Direction of the Beam Axis

D. O. Shkuropat¹, S. V. Blazhevich^{2,*}, A. S. Gorlov², A. V. Noskov^{1,2,**}, A. E. Fedoseev¹

¹Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

²Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, 308012 Russia

*e-mail: blazh@bsu.edu.ru

**e-mail: noskovbupk@mail.ru

The theory of coherent X-ray radiation excited by a beam of relativistic electrons in a single crystal in the direction close to the axis of the electron beam is developed in Laue scattering geometry. The theory takes into account the asymmetry of the reflection of the electron field relative to the surface of the crystal and the divergence of the electron beam. Expressions are obtained that describe the spectral-angular densities of parametric X-ray radiation near the direction of electron velocity, transition radiation, and their interference. The influence of the electron beam divergence, as well as the asymmetry of the reflection relative to the target surface of the electron field on the spectral-angular density of radiation is studied.

Keywords: single crystal, parametric X-ray radiation, transition radiation, beam of relativistic electrons.

УДК 530.145:530.182

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ПОПЕРЕЧНОГО ДВИЖЕНИЯ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО ХАОСА

© 2021 г. В. В. Сыщенко^а, *, А. И. Тарновский^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, 308015 Россия

*e-mail: syshch@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Движение частиц во внешних полях в классическом пределе зачастую носит хаотический характер, оставаясь при этом строго детерминированным. Исследование квантового поведения таких систем составляет проблематику квантового хаоса. Одним из ярких проявлений квантового хаоса являются статистические свойства массивов уровней энергии таких систем. В большинстве работ, тем не менее, исследуются системы типа бильярдов с жесткими стенками. В настоящей работе рассчитаны уровни энергии поперечного движения релятивистских электронов, движущихся в режиме аксиального каналирования в направлении [110] кристалла кремния, описываемого как движение в плавно меняющемся потенциале. Для области значений параметров, в которой классическом пределе реализуется хаотический режим движения, исследованы распределения расстояний между соседними уровнями, а также спектральная жесткость. Обе эти характеристики демонстрируют согласие с предсказаниями теории квантового хаоса.

Ключевые слова: хаотическая динамика, квантовый хаос, каналирование, уровни энергии, распределение межуровневых расстояний, распределение Вигнера, спектральная жесткость.

DOI: 10.31857/S1028096021070207

ВВЕДЕНИЕ

Сущность проблематики квантового хаоса заключается в поиске отличительных особенностей поведения квантовых систем, обладающих хаотической динамикой в классическом пределе [1–4]. Одной из таких особенностей являются статистические свойства уровней энергии квантовой системы. У систем с регулярной динамикой отсутствуют корреляции между различными уровнями энергии, что приводит к экспоненциальному распределению расстояний s между соседними уровнями с максимумом при $s = 0$, характерному для пуассоновского потока. В хаотических же системах корреляции между различными уровнями приводят к их взаимному отталкиванию; в этом случае межуровневые расстояния подчиняются распределению Вигнера:

$$p(s) = (\pi\rho^2 s/2) \exp(-\pi\rho^2 s^2/4), \quad (1)$$

где ρ – средняя плотность уровней на рассматриваемом участке энергетического спектра системы (которая предполагается при этом постоянной на всем участке). Наличие корреляций между уров-

нями энергии проверяется также с помощью Δ_3 -статистики [2–5].

В работе [6] предсказания теории квантового хаоса были проверены для уровней энергии поперечного движения релятивистских электронов, движущихся в режиме аксиального каналирования [7, 8] вблизи направления [110] кристалла кремния. При этом статистика уровней энергии исследовалась в узком интервале вблизи верхнего края потенциальной ямы, образованной непрерывными потенциалами атомных цепочек, в пределах которого среднюю плотность уровней можно считать постоянной.

В настоящей работе найдены все уровни энергии поперечного движения электронов с энергией продольного движения 500 МэВ в такой яме и исследованы их статистические свойства во всем интервале поперечных энергий, в пределах которого классическая динамика носит хаотический характер. При этом исходный набор уровней подвергается процедуре развертывания [2, 4], в результате которой получается новый массив

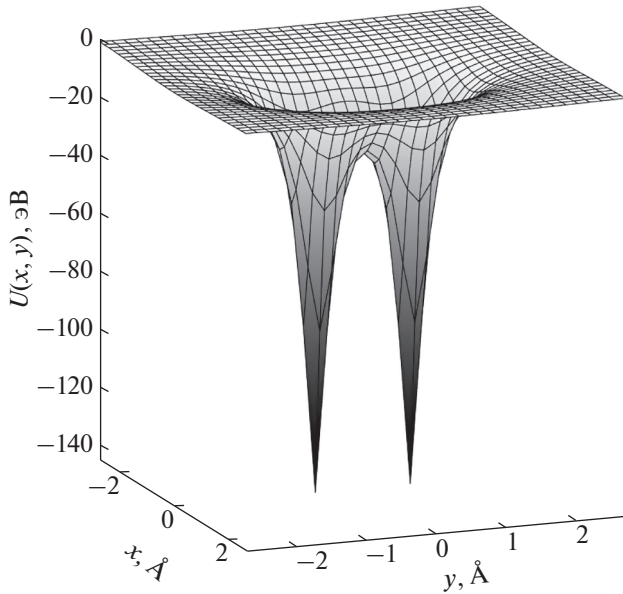


Рис. 1. Потенциальная энергия (5) электрона в поле двух ближайших цепочек [110] кристалла кремния.

уровней с постоянной на всем интервале средней плотностью.

МЕТОДИКА

При падении релятивистской заряженной частицы под малым углом к плотно упакованной атомами кристаллографической оси возможно явление аксиального каналирования, когда частица совершает финитное движение в плоскости, перпендикулярной оси цепочки [7, 8]. В этом случае дискретный потенциал цепочки можно заменить непрерывным потенциалом, усредненным вдоль ее длины. В таком потенциале сохраняется компонента импульса частицы p_{\parallel} , параллельная оси цепочки, что позволяет описывать движение частицы в поперечной плоскости с помощью двумерного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(x, y) = E_{\perp}\Psi(x, y), \quad (2)$$

с оператором Гамильтона

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2E_{\parallel}/c^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + U(x, y), \quad (3)$$

в котором роль массы частицы играет величина E_{\parallel}/c^2 , где $E_{\parallel} = (m^2c^4 + p_{\parallel}c^2)^{1/2}$ – энергия продольного движения [7].

Непрерывный потенциал отдельной атомной цепочки может быть аппроксимирован формулой [7]:

$$U_1(x, y) = -U_0 \ln \left(1 + \frac{\beta R^2}{x^2 + y^2 + \alpha R^2} \right), \quad (4)$$

где для цепочки [110] кристалла кремния $U_0 = 60$ эВ, $\alpha = 0.37$, $\beta = 3.5$, $R = 0.194$ Å (радиус Томаса–Ферми). Расстояние между двумя ближайшими цепочками [110] в кристалле кремния составляет $a/4$, где $a = 5.431$ Å – период решетки кристалла. Учитывая это и пренебрегая влиянием удаленных цепочек, непрерывный потенциал будет иметь вид

$$U(x, y) = U_1(x, y + a/8) + U_1(x, y - a/8). \quad (5)$$

Симметрия потенциала (5) относительно плоскостей $x = 0$ и $y = 0$ (рис. 1) приводит к наличию четырех классов симметрии волновых функций, описывающей собственное состояние электрона:

$$\begin{cases} \Psi_{++}(-x, y) = \Psi_{++}(x, y) \\ \Psi_{++}(x, -y) = \Psi_{++}(x, y), \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \Psi_{+-}(-x, y) = \Psi_{+-}(x, y) \\ \Psi_{+-}(x, -y) = -\Psi_{+-}(x, y), \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \Psi_{-+}(-x, y) = -\Psi_{-+}(x, y) \\ \Psi_{-+}(x, -y) = \Psi_{-+}(x, y), \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} \Psi_{--}(-x, y) = -\Psi_{--}(x, y) \\ \Psi_{--}(x, -y) = -\Psi_{--}(x, y). \end{cases} \quad (9)$$

Поскольку группа симметрии является абелевой, все четыре типа собственных состояний являются невырожденными [9]. При этом статистические свойства уровней энергии для каждого из этих классов необходимо исследовать независимо [3]. Уровни энергии поперечного движения заряженной частицы E_{\perp} в поле (5) находятся численно с помощью спектрального метода [10], успешно использованного в задаче о каналировании в [6, 11–14].

Статистические свойства массивов уровней квантовых систем, приводящие к распределению (1), описывают флуктуации положений уровней относительно их средней плотности, которая, как правило, не постоянна [9]. Для выделения этих флуктуаций из фактического расположения уровней используется процедура, называемая развертыванием (unfolding) [2, 4], состоящая в следующем.

На первом шаге процедуры вводится интегрированная плотность уровней:

$$N(E) = \int_{E_{\min}}^E \rho(E') dE', \quad (10)$$

где $\rho(E) = \sum_i \delta(E - E_i)$ – фактическая плотность уровней E_i квантовой системы. Ступенчатая функция (10) может быть представлена в виде суммы гладкой и флуктуирующей частей:

$$N(E) = N_{\text{av}}(E) + N_{\text{fl}}(E). \quad (11)$$

В настоящей работе функция $N_{\text{av}}(E)$ аппроксимируется полиномом пятой степени. На следующем шаге с ее помощью выполняется отображение исходных уровней энергии:

$$\tilde{E}_i = N_{\text{av}}(E_i). \quad (12)$$

Полученная в результате новая последовательность уровней \tilde{E}_i будет обладать постоянной средней плотностью ρ , равной единице.

Помимо исследования распределения расстояний между соседними уровнями, наличие корреляций проверяется также с помощью вычисления так называемой спектральной жесткости, или Δ_3 -статистики [2–5]. Для набора развернутых уровней на некотором интервале

$$\alpha \leq \tilde{E}_i \leq \alpha + L \quad (13)$$

строится ступенчатая функция $\tilde{N}(\tilde{E})$, аналогичная (10), и вычисляется дисперсия отклонения этой функции от прямой, подбираемой по методу наименьших квадратов:

$$\Delta_3(\alpha, L) = \frac{1}{L} \min_{A, B} \int_{\alpha}^{\alpha+L} (\tilde{N}(\tilde{E}) - A\tilde{E} - B)^2 d\tilde{E}. \quad (14)$$

Среднее значение этой величины $\Delta_3(L) = \langle \Delta_3(\alpha, L) \rangle$ по множеству последовательных неперекрывающихся интервалов служит мерой корреляции уровней в спектре. Для полностью некоррелированных уровней (пуассоновского потока, характерного для регулярных в классическом пределе систем) зависимость величины Δ_3 от числа уровней N в интервале шириной L описывается формулой $\Delta_3(N) = N/15$. Для хаотической квантовой системы, спектральные свойства которой описываются, как в нашем случае, гауссовым ортогональным ансамблем случайных матриц [2–4], эта величина (называемая также спектральной жесткостью) описывается формулой [4]:

$$\Delta_3(N) = \frac{1}{\pi^2} \left(\ln(2\pi N) + \gamma - \frac{5}{4} - \frac{\pi^2}{8} \right), \quad (15)$$

где $\gamma = 0.577216\dots$ – постоянная Эйлера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полное число уровней энергии поперечного движения в потенциальной яме, образованной непрерывными потенциалами цепочек, растет с увеличением энергии продольного движения E_{\parallel} [7]; при этом выбор $E_{\parallel} = 500$ МэВ обеспечивает достаточное количество уровней для исследования их статистических свойств.

Седловая точка потенциала (5) находится на глубине -29.38 эВ. Как показывает построение сечений Пуанкаре [7, 8], на интервале

$$-29.38 \leq E_{\perp} \leq -3 \text{ эВ} \quad (16)$$

(от седловой точки до верхнего края потенциальной ямы) классическая динамика электрона является хаотической для подавляющего большинства начальных условий (регулярные траектории занимают менее 1% доступной для движения области фазового пространства). Таким образом, можно ожидать, что распределение расстояний между соседними уровнями энергии после процедуры развертывания будет описываться формулой Вигнера (1).

На рис. 2 слева представлены гистограммы распределения межуровневых расстояний на интервале (13) для состояний, принадлежащих каждому из четырех классов симметрии (6)–(9), а также кривые, соответствующие предсказанию (1). Мы видим хорошее согласие полученных распределений с предсказанием теории квантового хаоса, что подтверждается также критерием χ^2 (величины χ^2 и соответствующие им p -значения для 23 степеней свободы указаны на рисунках). Справа представлены результаты вычисления спектральной жесткости, также хорошо согласующиеся с предсказаниями теории для систем, проявляющих в классическом пределе хаотическое поведение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе численно найдены все уровни энергии поперечного движения электрона с энергией 500 МэВ, движущегося в режиме аксиального каналирования в направлении [110] кристалла кремния. В этом направлении пары ближайших друг к другу параллельных атомных цепочек создают двухъямные потенциалы, выше седловых точек которых классическое движение электрона носит хаотический характер для подавляющего большинства начальных условий. Для уровней энергии, лежащих выше седловой точки, исследу-

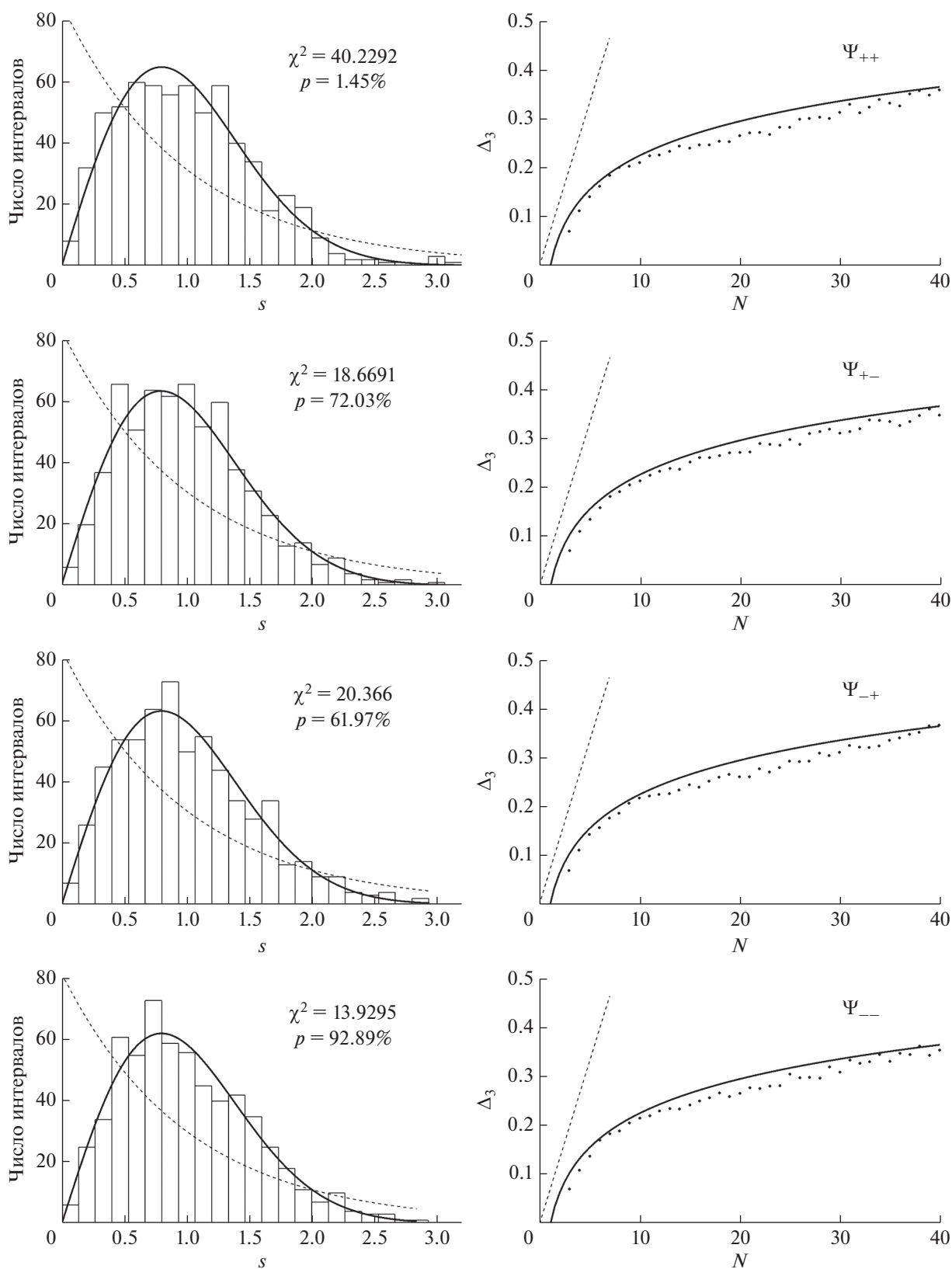


Рис. 2. Распределение расстояний между соседними уровнями энергии после процедуры развертывания для интервала (16) значений энергии поперечного движения электрона (гистограммы) для четырех классов симметрии волновой функции (6)–(9); сплошные кривые соответствуют распределению Вигнера (1) – слева. Результаты вычисления спектральной жесткости для тех же массивов развернутых уровней; сплошные кривые соответствуют предсказанию (15). Штриховыми линиями обозначены предсказания теории для регулярных систем – справа.

дованы два статистических свойства: распределение расстояний между ближайшими соседними уровнями и спектральная жесткость (Δ_3 -статистика Дайсона–Мехты). Обе эти характеристики демонстрируют хорошее согласие с предсказаниями теории квантового хаоса для систем, чья динамика полностью хаотична в классическом пределе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berry M.V.* // Proceedings of the Royal Society A. 1987. V. 413. P. 183.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1987.0109>
2. *Bohigas O., Giannoni M.-J.* Chaotic Motion and Random Matrix Theories / Eds. Dehesa J.S., Gomez J.M.G., Polls A. Mathematical and Computational Methods in Nuclear Lecture Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. V. 209. P. 1–99.
https://doi.org/10.1007/3-540-13392-5_1
3. *Штокман Х.Ю.* Квантовый хаос. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 376 с.
4. *Райхл Л.Е.* Переход к хаосу в консервативных классических и квантовых системах. М.—Ижевск: РХД, 2008. 756 с.
5. *Dyson F.J., Mehta M.L.* // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 713.
<https://doi.org/10.1063/1.1704009>
6. *Шульга Н.Ф., Сыщенко В.В., Тарновский А.И., Исупов А.Ю.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 7. С. 72.
<https://doi.org/10.7868/S0207352815070197>
7. *Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф.* Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
8. *Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф., Трутень В.И. Гриненко А.А., Сыщенко В.В.* // УФН. 1995. Т. 165. № 10. С. 1165.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199510c.1165>
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. В 10 томах. Том 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 800 с.
10. *Feit M.D., Fleck J.A., Jr., Steiger A.* // J. Computational Physics. 1982. V. 47. P. 412.
[https://doi.org/10.1016/0021-9991\(82\)90091-2](https://doi.org/10.1016/0021-9991(82)90091-2)
11. *Шульга Н.Ф., Сыщенко В.В., Нерябова В.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 3. С. 91.
<https://doi.org/10.7868/S0207352813030189>
12. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Neryabova V.S.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2013. V. 309. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.022>
13. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Neryabova V.S.* // Problems of Atomic Science and Technology. 2014. № 5(93). Series: Nuclear Physics Investigations (63). P. 111.
14. *Shul'ga N.F., Syshchenko V.V., Tarnovsky A.I., Isupov A.Yu.* // Nucl. Instrum. Methods B. 2016. V. 370. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.12.040>

Statistical Properties of the Transverse Motion Energy Levels for the Channeling Electrons in Silicon Crystal under Dynamical Chaos Conditions

V. V. Syshchenko^{1,*}, A. I. Tarnovsky¹

¹Belgorod National Research University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: syshch@yandex.ru

The classical motion of the particles in external fields is frequently chaotic although deterministic in the classical limit. The quantum chaos problem means the study of the quantum mechanical behavior of such systems. The quantum chaos manifests itself primarily in the statistical properties of the energy level sets of such systems. However, the typical objects under consideration are the systems like billiards with rigid walls. This paper studies the computed energy levels of the transverse motion of the relativistic electrons in the axial channeling regime along [100] direction of the silicon crystal which is described as the motion in the smooth potential well. The nearest-level spacing distributions as well as the spectral rigidity are studied for the range of parameters where the electron's motion is chaotic in the classical limit. Both these characteristics demonstrate the agreement with the quantum chaos theory predictions.

Keywords: chaotic dynamics, quantum chaos, channeling, energy levels, nearest-neighbor spacing distribution, Wigner distribution, spectral rigidity.

УДК 537.533.35;621.382

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ПОРОД ПО РЭМ-ИЗОБРАЖЕНИЯМ

© 2021 г. В. А. Кузьмин*

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 20.12.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Изложена методика изучения и алгоритм для определения ориентации порового пространства пород-коллекторов нефти и газа по контрастным катодолюминесцентным изображениям поверхности аншлифов пород в растровом электронном микроскопе. Приведены примеры определения микроструктурной ориентации пор по электронно-микроскопическим изображениям различных пород со сложной структурой порового пространства и анизотропией фильтрационных свойств для пород различного литологического типа. Применение предложенного алгоритма открывает новые возможности для решения задач, связанных с анизотропией фильтрационных свойств в петрофизических исследованиях пород. Предложенный способ определения ориентации имеет большое практическое значение, так как ориентированное поровое пространство влияет на способы разработки углеводородных месторождений. Определение направления ориентации порового пространства позволяет учесть отклонение потока жидкости при ее закачивании в скважину и улучшить охват нефтенасыщенного пласта.

Ключевые слова: породы, цифровой керн, ориентация порового пространства, микроструктурная анизотропия, растровый электронный микроскоп (РЭМ), катодолюминесценция, анализ изображений.

DOI: 10.31857/S1028096021070104

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растровая электронная микроскопия используется в нефтяной геологии для решения широкого круга задач, и, в частности, для изучения морфологических особенностей микростроения и порового пространства пород-коллекторов нефти и газа. Особенно актуально это стало в связи с применением моделей коллектора на основе “цифрового керна” [1]. Для этого постоянно совершенствуются методы цифровой обработки данных в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Полученные параметры порового пространства, усредненные величины размеров пор и закон распределения по размерам позволяют на основании расчета уравнений Бернулли строить кривые относительной фазовой проницаемости [2].

Одной из важных задач, связанных с повышением эффективности разработки углеводородных месторождений является изучение анизотропии физических свойств пород. В нефтяной геологии ряд задач напрямую связан с оценкой фильтрационной анизотропии. Например, для построения более точных гидродинамических 3D-моделей месторождений необходим учет азимутальной анизотропии фильтрационных свойств пород.

В петрофизических лабораториях анизотропия исследуется, как правило, косвенными методами, например, на основе анализа интервального времени прохождения упругих волн или по

флюидопроводимости пород в различных направлениях [3, 4]. Известно, что фильтрационная анизотропия в породах и преимущественная ориентация порового пространства, часто связаны с неравномерным уплотнением и разуплотнением пластов [5, 6]. Природа такой анизотропии на микроуровне недостаточно изучена, что во многом связано с методическими сложностями учета ориентации порового пространства пород. В этой связи перспективным направлением для изучения ориентации порового пространства прямым методом является применение РЭМ. Для этого в электронном микроскопе изучают образцы пород в виде сколов и для определения ориентации микроструктурных элементов применяют цифровую обработку РЭМ-изображений с использованием различных алгоритмов, например градиента интенсивности сигналов [7, 8]. Метод градиента интенсивности сигналов при анализе РЭМ-изображений для определения ориентации (по сути) является модифицированным методом анализа частоты изменения яркостных градаций изображения в различных направлениях [9]. Суть метода детально изложена в работах [10–12] и заключается в цифровой обработке изображений с применением алгоритма, основанного на оценке локального градиента интенсивности сигнала I в каждой точке изображения, которое разбито на определенное число уровней серого цвета. Гради-

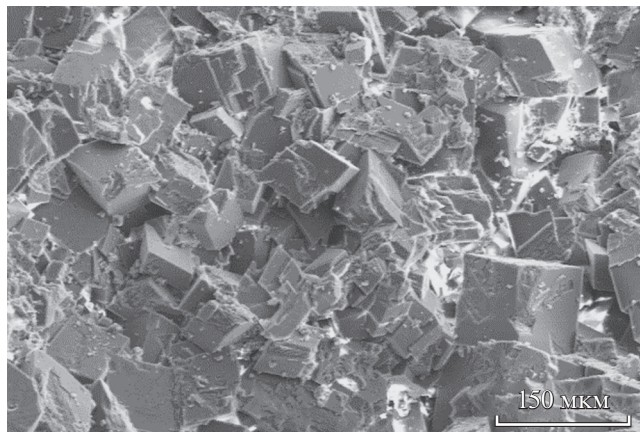


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности скола образца мелкозернистого, доломитизированного известняка.

ент вычисляется по двум взаимно перпендикулярным направлениям dI/dx и dI/dy , величина градиента рассчитывается из выражения:

$$V = \sqrt{(dI/dx)^2 + (dI/dy)^2},$$

где: I – яркость сигнала в данной точке изображения. Градиент интенсивности сигнала вычисляется из выражения:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{dI/dy}{dI/dx}.$$

Программа расчета ориентации осуществляет анализ исследуемого изображения по заданному числу азимутальных направлений в диапазоне изменения угла от $+90^\circ$ до -90° . По результатам расчета программой строится роза ориентации (в виде лепестковой диаграммы), длина лучей которой представляет относительную величину градиента интенсивности сигнала в процентах от суммы всех измеренных градиентов. Направленные преимущественной ориентации определяют по отношению к нормали (по направлению максимального градиента интенсивности сигнала). По полученной розе ориентации рассчитывается параметр степени ориентации – коэффициент анизотропии $K(A)$, который определялся из следующего выражения:

$$K(A) = \{1 - (S_1 + S_1') / (S_2 + S_2')\} \times 100\%,$$

где $S_1 + S_1'$ и $S_2 + S_2'$ – суммарные площади радиальных сегментов (по 90°) вдоль минимальной и максимальной осей розы ориентации. Метод применялся для изучения ориентации в глинистых породах по электронно-микроскопическим изображениям [13], и для изучения анизотропии порового пространства в терригенных и карбонатных породах на поверхностях сколов [14]. Приведенные в этих публикациях данные по определению ориентации показали их высокую

информативность для исследований микроструктурной анизотропии при изучении в РЭМ поверхности сколов высокопористых пород. Однако для плотных сцементированных пород, микростроение которых существенно отличается, а сколы образцов имеют относительно грубый рельеф, такой метод непригоден, так как выделение порового пространства на них имеет неопределенность.

На рис. 1 показано микростроение поверхности скола пористого известняка, которое иллюстрирует сложность идентификации порового пространства на вторично-электронном РЭМ-изображении. Как видно на рисунке, поверхность излома, по которой проходит скол не позволяет провести надежную идентификацию пор. Размер и конфигурацию просветности пор хорошо идентифицирует катодоллюминесцентный метод изучения порового пространства, в котором исследуется плоская отшлифованная поверхность [15, 16]. В связи с этим была исследована возможность применения цифровой обработки РЭМ-изображений, для изучения микроструктурной анизотропии в породах – коллекторах нефти и газа по катодоллюминесцентным изображениям порового пространства на поверхности аншлифов. Для таких изображений метод градиента интенсивности сигналов не пригоден, так как изображение формируется в виде белых участков на черном фоне, а яркость изменяется ступенчато при переходе к порам (рис. 2).

МЕТОДИКА

Нами был предложен программный алгоритм для определения ориентации элементов таких двуградиентных изображений. Алгоритм основан на измерении размеров выделенных объектов (элементов изображения) в различных направлениях вдоль секущих линий [17]. Для этого при анализе на изображение последовательно наносят параллельные секущие линии под углом от 0° до 180° к горизонтали, которые пересекают объекты (элементы изображения). Затем для каждого направления вдоль секущих линий измеряется каждый объект и вычисляется среднее значение длины всех объектов, которые пересекают секущие линии – L_{cp} .

L_{cp} является результатом деления суммы всех длин отрезков (l_1, l_2, \dots, l_n) секущих объекты на их количество:

$$L_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{n},$$

где L_{cp} – выборочное среднее, n – объем выборки в пределах элементов изображения пересекающих секущими линиями, l_i – i -й элемент выборки. Значение L_{cp} является мерой степени ориентации для каждого направления секущих линий.

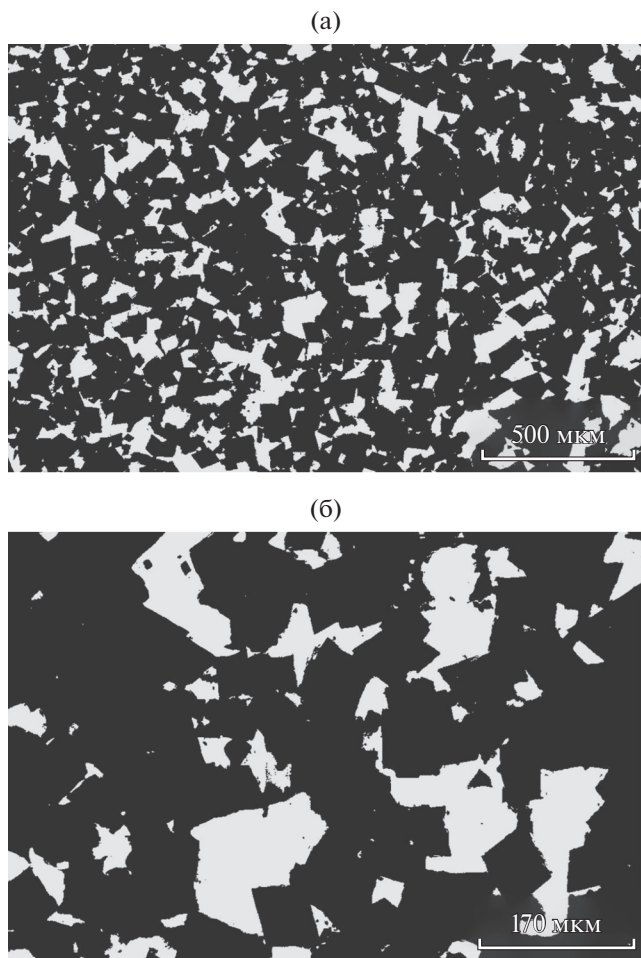


Рис. 2. Католюминесцентное изображение при разных увеличениях порового пространства образца (рис. 1). Порода: известняк мелкозернистый, доломитизированный.

Направление ориентации определяется по максимальному значению средней длины L_{cp} , полученного для всех заданных направлений. При определении ориентации секущие линии наносятся на изображение, затем измеряется длина объектов по секущим линиям l_1, l_2, \dots, l_n и определяется средняя длина отрезков. Далее секущие линии проводятся под другим углом, т.е. они вращаются под углами от 0° до 180° с заданным шагом угла и для каждого направления операции по измерению повторяются. Выбор шага угла поворота секущих линий относительно горизонтали определяет количество выбранных направлений и точность анализа ориентации. Чем меньше шаг угла поворота секущих линий, тем больше количество выбранных направлений и соответственно более точное определение направления ориентации. Соответственно построенная по полученным значениям L_{cp} векторная диаграмма ориентации будет более информативной. При анализе ориентации изображения могут быть цифровыми, а определение ориентации может выполнять-

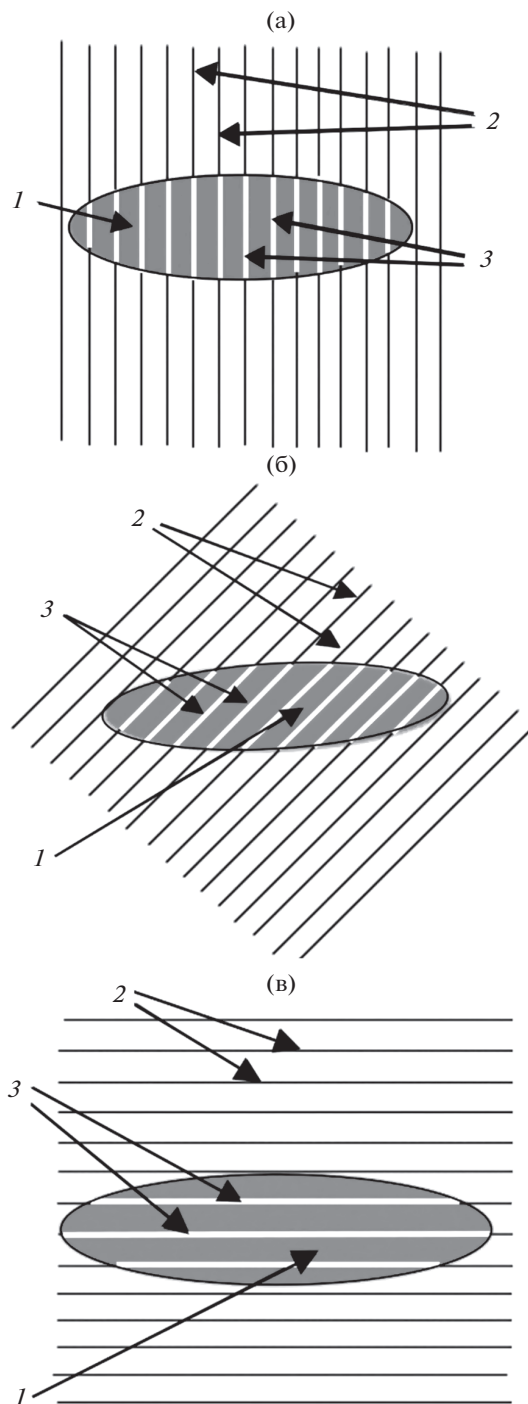


Рис. 3. Изменение средней длины секущих отрезков на элементах изображения в зависимости от ориентации к горизонтали: а – 90° , б – 45° , в – 0° . На рисунках следующие обозначения: 1 – элемент изображения (эллипс), 2 – секущие линии, 3 – отрезки (длина) секущих в пределах элемента изображения (эллипса).

ся на компьютере программным методом, при этом максимальное количество секущих линий будет определяться размером пикселя.

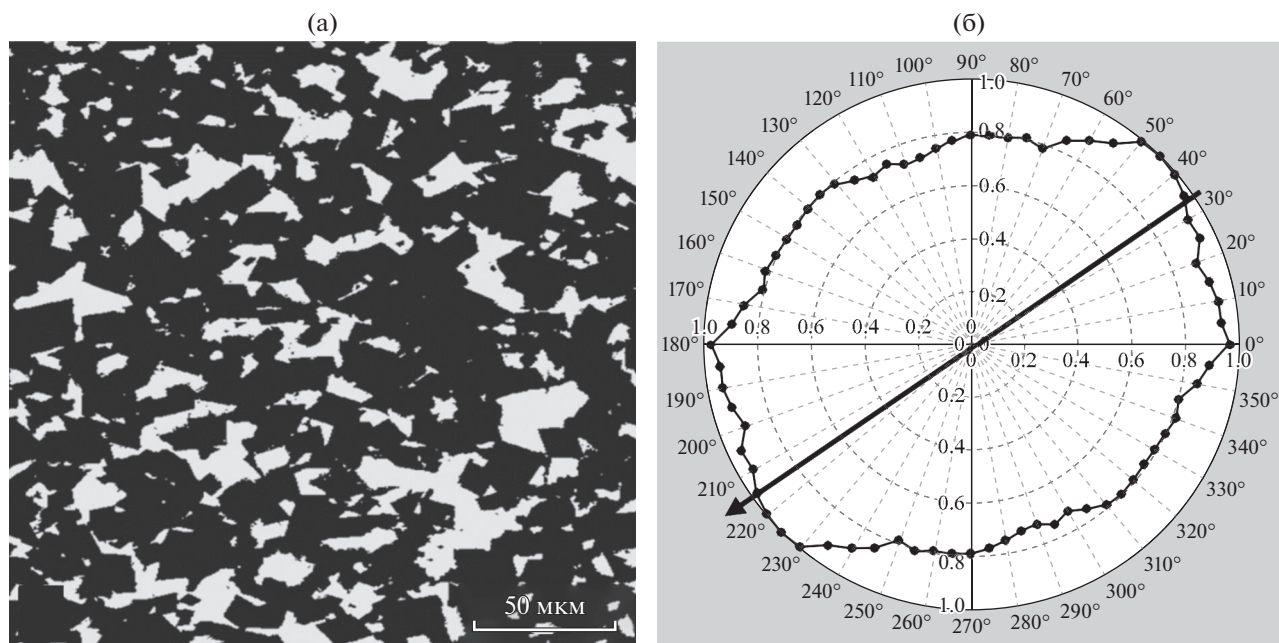


Рис. 4. Пример определения ориентации порового пространства в доломитизированном известняке из нефтяного месторождения. Поры имеют сложную конфигурацию с положительными и отрицательными по отношению к периметру угловыми элементами: а – катодолюминесцентное изображение порового пространства, б – векторная диаграмма ориентации.

Детально это поясняется на рис. 3а–3в, где иллюстрируется эллипс в качестве ориентированного элемента изображения. На рисунке приведены три варианта ориентации эллипса по отношению к секущим линиям: а – 90° , б – 45° , в – 0° , а также последовательно показано изменение длины отрезков секущих линий при различной ориентации. Цифрой 1 обозначен элемент изображения (эллипс), цифрой 2 – секущие линии, цифрой 3 – отрезки (l_1, l_2, \dots, l_n) секущих линий в пределах элемента изображения (эллипса). Как видно из рис. 3в, при совпадении ориентации эллипсов и секущих линий получаемое среднее значение длины L_{cp} (в данном случае для одного объекта) максимально.

Таким образом, алгоритм позволяет определить ориентацию элементов черно-белых двуградиционных изображений. Используя этот алгоритм, в специальном программном продукте был создан раздел, позволяющий измерять направления преимущественной ориентации порового пространства и проводить сравнительную оценку ориентации пор по всем направлениям [18]. С этой целью в процессе программного анализа РЭМ-изображения строится векторная диаграмма ориентации и рассчитывается ее цифровое значение. В качестве меры ориентации вычисляется коэффициент анизотропии ($K_{ан}$):

$$K_{ан} = L_{cp\max} / L_{cp\min},$$

где $L_{cp\max}$ – максимальное среднее значение длины объектов (пор) для всех направлений, $L_{cp\min}$ – минимальное среднее значение длины объектов (пор) для всех направлений.

Указанный способ был применен для определения ориентации порового пространства карбонатных и терригенных пород и показал высокую информативность определения преимущественной ориентации и коэффициента анизотропии порового пространства.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ОРИЕНТАЦИИ

Для определения ориентации на реальных породах из нефтяных месторождений были подобраны образцы карбонатных и терригенных пород (известняка, доломитизированного известняка, полимиктового песчаника и песчаника с карбонатным цементом). Отобранные образцы характеризуются сложным строением порового пространства канално-порового и порово-канального типа. Породы были исследованы в РЭМ и по катодолюминесцентным изображениям порового пространства была изучена азимутальная ориентация пор. Для этого образцы при отборе были соответствующим образом ориентированы. На рис. 4–7 показаны результаты определения направления преимущественной ориентации порового пространства для пород различных литологических разностей.

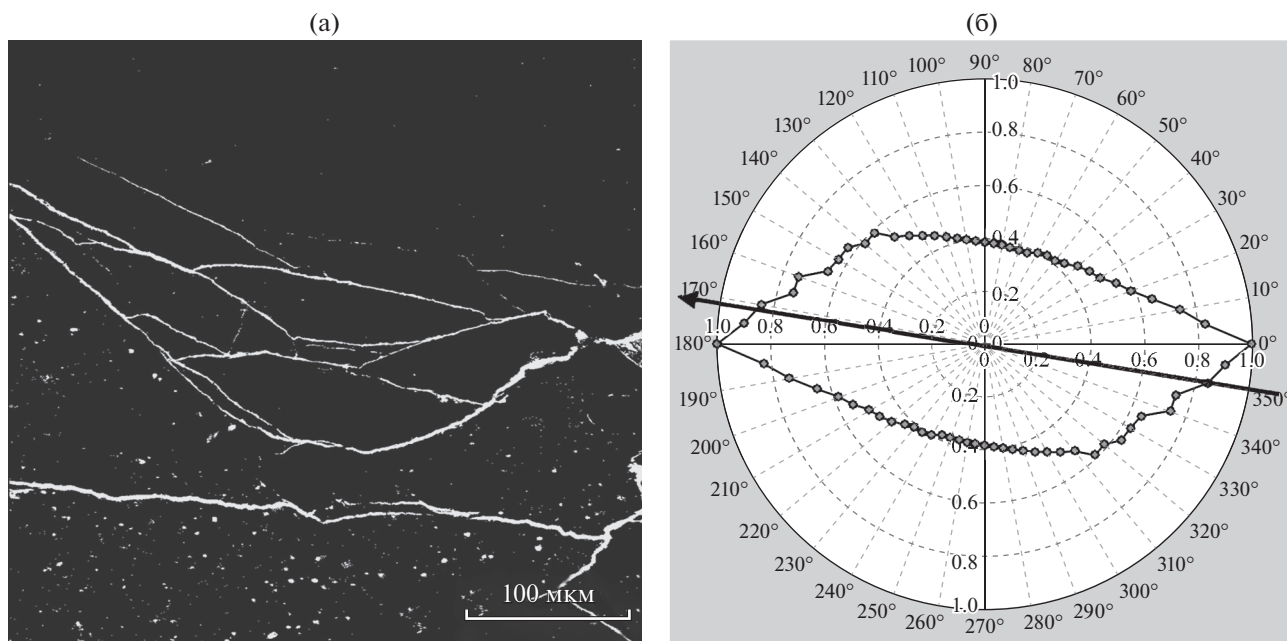


Рис. 5. Определение преимущественной ориентации порового пространства в полиминерном песчанике с карбонатным цементом и трещиновидными поровыми каналами: а – катодолуминесцентное изображение порового пространства, б – векторная диаграмма ориентации.

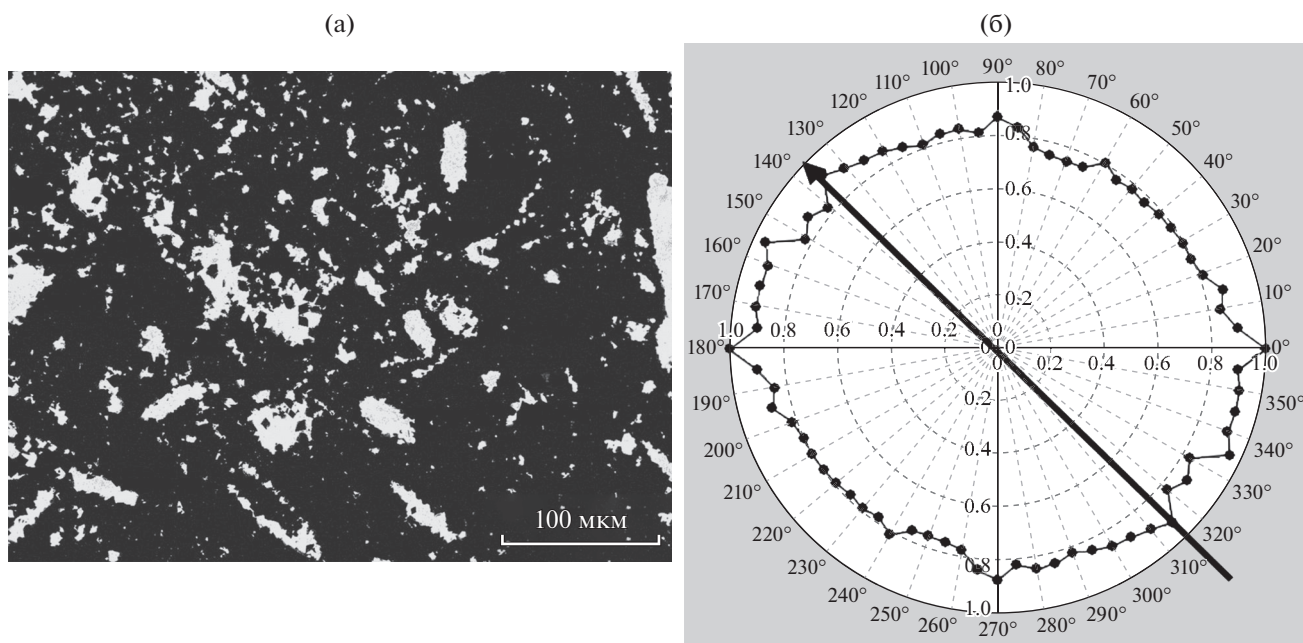


Рис. 6. Определение преимущественной ориентации порового пространства в нефтенасыщенном песчанике с карбонатным цементом (отмытый образец): а – катодолуминесцентное изображение порового пространства, б – векторная диаграмма ориентации.

Проведенные для нефтенасыщенных пластов исследования по определению ориентации порового пространства показали большие возможности предложенного метода для решения задач,

связанных с анизотропными фильтрационными свойствами пород: коллекторов нефти и газа. Было установлено, что в нефтенасыщенных пластах имеется направление преимущественной ориен-

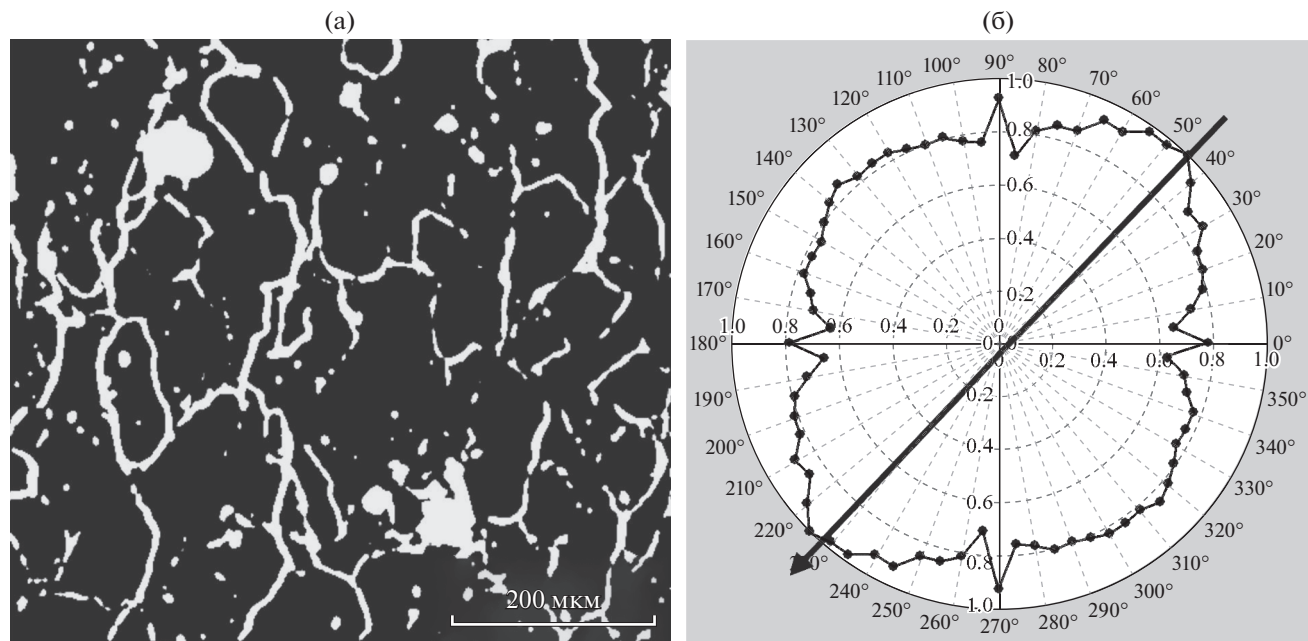


Рис. 7. Определение преимущественной ориентации порового пространства в песчанике с каналным типом порового пространства: а – катодолуминесцентное изображение порового пространства, б – векторная диаграмма ориентации.

тации порового пространства, которые определяют изменчивость фильтрационных характеристик (проницаемости) в различных горизонтальных направлениях. Поровое пространство в породах имеет тенденцию к более высокой степени ориентировки в случае большей проницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение предложенного алгоритма для определения ориентации порового пространства по катодолуминесцентным РЭМ-изображениям открывает новые возможности для решения задач, связанных с анизотропией фильтрационных свойств коллекторов нефти и газа, которые необходимо учитывать при разработке месторождений углеводородов.

Предложенный способ определения ориентации имеет практическое применение, так как ориентированное поровое пространство пород приводит к тому, что при закачивании воды в скважину потоки жидкости могут отклоняться в направлении преимущественной ориентации поровых каналов, что ухудшает охват нефтенасыщенного пласта и увеличивает количество остаточной нефти из-за не выработки неохваченных участков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам “Прогноз состояния ресурсной базы нефтегазового комплекса России на основе системных исследований перспектив нефтегазоносности природ-

ных резервуаров в карбонатных, терригенных и сланцевых формациях, № АААА-А19-119030690047-6”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов С.В., Патраков Д.П., Васильев В.В., Шабаров А.Б., Шаталов А.В. // Нефтяное хозяйство. 2018. № 2. С. 18. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-18-22>
2. Алтунин А.Е., Соколов С.В., Степанов С.В., Черемисин Н.А., Шабаров А.Б. // Нефтепромышленное дело. 2013. № 8. С. 40.
3. Гурбатова И.П., Михайлов Н.Н. // Матер. Конф. “VIII Всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 80-летию Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина”. М.: РГУ Нефти и Газы, 2010. С. 95.
4. Гурбатова И.П., Михайлов Н.Н. // Матер. Межд. конф. “Петрофизика: современное состояние, проблемы, перспективы”. М.: РГУ нефти и газа, 2010. С. 65.
5. Ситтер Л.У. Структурная геология, пер. с англ. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1960. 476 с.
6. Чамов Н.П., Соколов С.Ю., Гарецкий Р.Г., Патуна И.С. // Геотектоника. 2019. № 3. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0016-853X2019342-60>
7. Smart P., Tovey K. Electron Microscopy of Soils and Sediments: Techniques. Oxford: Clarendon Press, 1982. 300 p.
8. Tovey N.K., Sokolov V.V. // Int. Soc. for Photogrammetry, XIVth Cong. Hamburg, 1980. Z. 3. P. 154.
9. А.с. 716087 (СССР). Способ определения ориентации элементов растрового изображения / МИНХиГП. Кузьмин В.А. // Б.И. 1980. № 6. С. 21.

10. Соколов В.Н., Юрковец Д.И. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 7. С. 1328.
11. Соколов В.Н., Юрковец Д.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 1998. № 1. С. 33.
12. Соколов В.Н., Юрковец Д.И. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 3. С. 450.
13. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микро-структура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 210 с.
14. Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 2. С. 1. <https://doi.org/10.1134/S1027451012020127>
15. Кузьмин В.А. // Методика изучения пустотного пространства пород в РЭМ // Тез. докл. VI Всесо-
юзной конференции “Коллекторы газа на боль-
ших глубинах” М.: РГУ нефти и газа, 1987. С. 196.
16. Kuzmin V.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2007. V. 1. № 6. P. 687. <https://doi.org/10.1134/S1027451007060122>
17. Патент 2491630 (РФ). Способ определения ориен-
тации элементов изображения. ИПНГ РАН. Кузь-
мин В.А., Кузьмина И.И., Каменская К.В. // Б.И.
2013. № 24. С. 14
18. Большаков М.Н., Кузьмин В.А., Скибицкая Н.А. // Тез. докл. Всероссийской конференции “Фунда-
ментальный базис новых технологий нефтяной и
газовой промышленности”. М.: ГЕОС, 2009. С. 79.

Determination of the Microstructural Orientation of the Porous Space from SEM-Images

V. A. Kuzmin*

Institute of Oil and Gas Problems RAS, Moscow, 119333 Russia

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

A study technique and an algorithm for determining the orientation of the pore space of oil and gas reservoir rocks by contrasting cathodoluminescent images of the surface of polished sections of rocks in a scanning electron microscope are presented. Examples of determining the microstructural orientation of pores from electron microscopic images of various rocks with a complex pore space structure and anisotropy of filtration properties for rocks of various lithological types are given. Application of the proposed algorithm opens up new possibilities for solving problems related to the anisotropy of filtration properties in petrophysical studies of rocks. The proposed method for determining the orientation is of great practical importance, since the oriented pore space affects the ways of developing hydrocarbon fields. Determination of the direction of orientation of the pore space allows you to take into account the deviation of the fluid flow when it is injected into the well and improve the coverage of the oil-saturated reservoir.

Keywords: rocks, digital core, pore space orientation, microstructural anisotropy, raster electron microscope (SEM), cathodoluminescence, image analysis.

УДК 546.621:785.6:539.533

ВЛИЯНИЕ ЛИТИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ БЫСТРО ЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Li ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2021 г. И. А. Столяр^{а, *}, В. Г. Шепелевич^а, E. Wendler^б,
И. И. Ташлыкова-Бушкевич^{с, **}

^аБелорусский государственный университет, Минск, 220050 Беларусь

^бУниверситет им. Ф. Шиллера, Йена, 07743 Германия

^сБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, 220013 Беларусь

*e-mail: uyluana@gmail.com

**e-mail: iya.itb@bsuir.by

Поступила в редакцию 14.12.2020 г.

После доработки 24.01.2021 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

Исследовано влияние лития на структурно-фазовое состояние авиакосмического алюминиевого сплава марки 1421 системы Al–Mg–Li, полученного с помощью высокоскоростной кристаллизации из расплава. Анализ состава приповерхностных слоев образцов сплава, проведенный методом мгновенных ядерных реакций, установил, что при повышенных температурах обработки происходит диффузия лития на поверхность, и его концентрация в тонком приповерхностном слое толщиной 0.1 мкм достигает 38 ат. %, что в 4.8 раз выше расчетного содержания в сплаве. Методом измерения микротвердости определено упрочнение образцов при изотермическом отжиге при температуре 400°C, что связано, по-видимому, с выделением метастабильных фаз, содержащих литий. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении доли пероксида лития Li₂O₂ на поверхности фольг при отжиге.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация, сплав Al–Mg–Li–Sc–Zr, фазовый состав, мгновенные ядерные реакции, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096021070190

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует повышенный интерес большого количества исследовательских лабораторий к алюминий-магний-литиевым сплавам. Производство лития, являющегося самым легким металлом, постоянно возрастает, поскольку он имеет большое значение в развитии современной техники. Приоритетность изучения сплавов данной группы в значительной мере определяется их использованием в авиакосмической промышленности, поскольку добавка лития в алюминий обеспечивает повышенный модуль упругости и пониженную плотность, позволяя снизить массу самолетных конструкций [1, 2]. Как известно, на свойства материалов оказывают влияние такие факторы, как дисперсность и дефектность микроструктуры, химический состав и многие другие. С одной стороны, в промышленности с помощью разнообразных традиционных методов лития получают алюминиевые сплавы, механические свойства которых уже хорошо изучены.

С другой стороны, научный и практический интерес представляют технологии, позволяющие превысить характерную для большинства методов получения микрокристаллических сплавов скорость охлаждения расплава порядка 10² К/с и существенно модифицировать структуру, улучшая, следовательно, физические, коррозионные и технологические свойства материалов на основе алюминия [3]. В частности, методы высокоскоростной кристаллизации (центробежная закалка, спиннингование, атомизация и другие), обеспечивающие скорости охлаждения расплава порядка 10⁶ К/с и выше, позволяют получить материалы, характеризующиеся большей степенью гомогенности и однородности (фазовой и структурной), расширяя область использования разработанных композиций сплавов.

Целью настоящей работы было изучение влияния лития на структурно-фазовое состояние быстро затвердевшего промышленного сплава 1421 системы Al–Mg–Li–Sc–Zr при термической

обработке. Алюминиевые сплавы, легированные литием, можно упрочнить с помощью термообработки благодаря переменной растворимости лития и других компонентов в твердом алюминии. Поэтому выбор в настоящей работе температур отжига обусловлен ранее полученными результатами о том, в каких температурных интервалах наблюдается максимальное упрочнение быстро затвердевших фольг данного сплава при изохронном отжиге [4]. Актуальность исследования сплавов системы Al–Mg–Li с помощью метода мгновенных ядерных реакций (МЯР) связана с трудностью определения содержания и распределения лития ($Z = 3$) в приповерхностных слоях образцов при использовании прямых методов анализа. Одним из преимуществ указанного неразрушающего ядерно-физического метода является уникальная возможность прямого обнаружения и построения концентрационных профилей легких элементов в мишени [5, 6], в то время как данную задачу невозможно решить с помощью такого широко распространенного метода, как рентгеноспектральный микроанализ. Растровые электронные микроскопы, дополнительно оснащенные рентгеновскими спектрометрами, могут регистрировать характеристическое рентгеновское излучение химических элементов образца, возбужденное электронами зонда, только начиная с бериллия ($Z = 4$). В основе определения профиля распределения примеси по глубине материала методом МЯР лежит зависимость от глубины анализа потерь энергии заряженных частиц, испускаемых в ядерных реакциях, при выходе из образца. В настоящем исследовании использование метода МЯР позволило исследовать элементно-структурные изменения в приповерхностных слоях и на глубине быстро затвердевших образцов при термической обработке. Дополнительно фазовый состав отожженных фольг был изучен методом рентгеноструктурного анализа, а также измерено изменение микротвердости образцов при изотермическом отжиге.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фольги промышленного алюминиевого сплава 1421 (Al(5.8 ат. %)–Mg(8.1 ат. %)–Li(0.03 ат. %)–Zr(0.11 ат. %)–Sc) были получены из жидкой фазы методом одностороннего охлаждения на внутренней поверхности медного цилиндра. Частота вращения цилиндра диаметром 20 см составляла 1500 об./мин. Для изучения отбирали фольги толщиной 40–80 мкм. Скорость охлаждения расплава порядка 10^6 К/с [7]. При изучении влияния температуры отжига на структурно-фазовый состав и микротвердость фольг сплава 1421 образец фиксировали при каждой температуре посередине между шестью стеклышками (толщина каждого стеклышка около 2 мм) для обеспечения во

время экспериментов медленного нагрева и охлаждения фольги со скоростью, не превышающей 10 град/с.

С помощью метода МЯР были изучены обе поверхности свежезакаленных и отожженных при $T = 380^\circ\text{C}$ в течение 1 ч фольг сплава 1421: поверхность *A*, контактирующая с подложкой, и поверхность *B*, контактирующая с воздухом. Для идентификации лития и измерения профилей его распределения в образцах использовали ядерную реакцию ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ при энергии протонов 1.4 МэВ на ускорителе-тандротроне (3 MB) JULIA (Jena University Laboratory for Ion Acceleration). Рассеянные на образце протоны и α -частицы, образовавшиеся в результате реакции (p,α), регистрировали детектором с энергетическим разрешением 15 кэВ, установленным под углом обратного рассеяния $\theta = 170^\circ$ к направлению пучка ускоренных протонов.

Информация о составе исследуемых образцов была получена в результате обработки энергетических спектров рассеянных частиц с помощью компьютерной программы SIMNRA [8], в которой в пределах статистической погрешности измерений добивались совпадения модельного и экспериментально наблюдаемого спектров, варьируя элементный состав, количество и толщину слоев модельной структуры. Для моделирования части спектров, соответствующих обратно рассеянным протонам, данные о не резерфордских поперечных сечениях были взяты из базы данных IBANDL [9] и экспериментальных данных для Li [10], C [11], O и Al [12]. Поперечное сечение для ядерной реакции протонов с атомами Li было взято из [13]. Дополнительно была учтена ядерная реакция протонов с атомами Al согласно [14]. В качестве эталонного спектра, полученного при тех же условиях и геометрии, что и в настоящих экспериментах, использовали спектр МЯР образца из ниобата лития (LiNbO_3) с известным содержанием лития 20.0 ат. % [15]. Погрешность определения концентрации лития методом МЯР составила от 5 до 11%.

Поскольку в SIMNRA толщина слоев модельной структуры h_n определяется в единицах ат/см², перевод толщины слоев в метрическую шкалу h выполняли по формуле [6]:

$$h = h_n/n_0,$$

где n_0 – атомная плотность сплава алюминия 1421, полагали равной плотности алюминия 6.03×10^{22} ат. · см⁻³. Таким образом, глубина анализа методом МЯР для фольг сплава 1421 составила около 22 мкм.

Рентгеноструктурное исследование свежезакаленных фольг и фольг, отожженных при температуре 400°C в течение 1 ч, осуществляли на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием

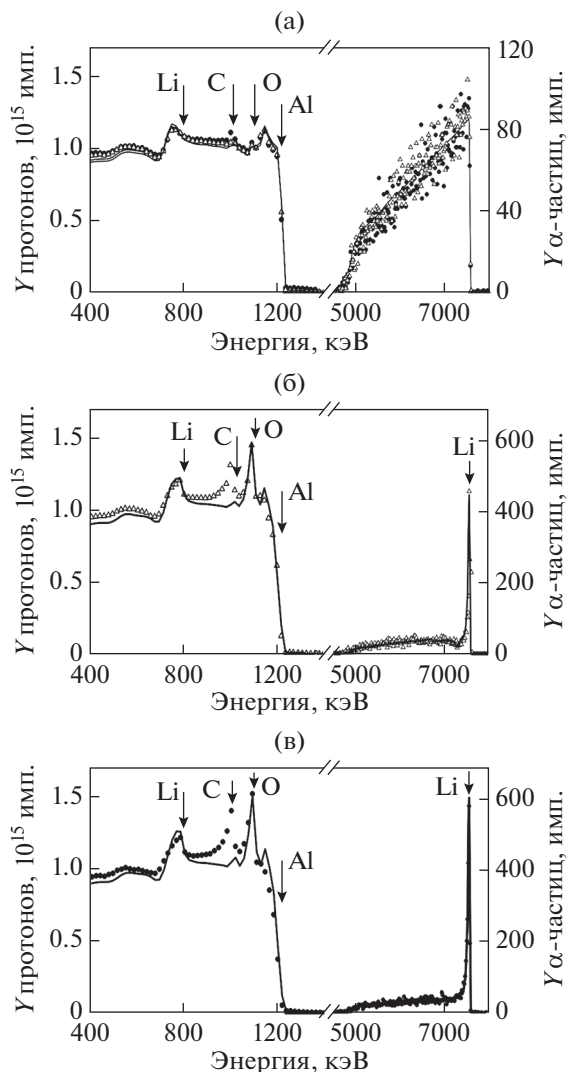


Рис. 1. Типичные экспериментальные (символы) и построенные с помощью программы SIMNRA (линии) спектры протонов и α -частиц, обратно рассеянных на фольгах сплава 1421: а – поверхность *A* свежезакаленной фольги; б, в – поверхности *A* и *B* фольги, отожженной при 380°C.

$\text{CuK}\alpha$ -излучения. Фазы идентифицировали по базам данных ICDD PDF-2 (2013) и Materials Project [16]. Микротвердость образцов при изотермическом отжиге фольг при температуре 400°C в течение 110 мин измеряли с помощью автоматического микротвердомера MVD 402 Wolpert Wilson Instruments с нагрузкой 50 г в течение 30 с. Погрешность измерения микротвердости не превышала 4%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные экспериментальные и модельные энергетические спектры частиц, полученные при облучении свежезакаленных и отожженных

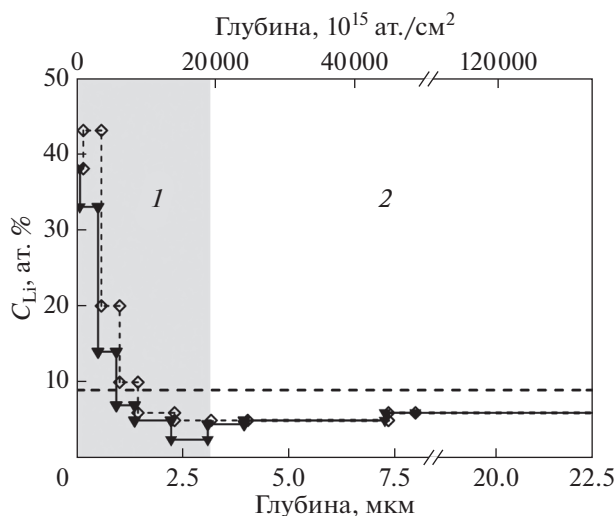


Рис. 2. Распределение лития в фольге сплава 1421, отожженной при 380°C: сплошная линия – поверхность *A*; штриховая линия – поверхность *B*. Горизонтальная штриховая линия задает профиль распределения лития в свежезакаленной фольге. Профиль условно разделен на два слоя, в которых литий распределен по глубине образца неравномерно (*1*) и равномерно (*2*).

фольг сплава 1421 ускоренными протонами, представлены на рис. 1. В области значений энергии до 1.4 МэВ наблюдаются спектры обратно рассеянных протонов, а при энергии от 5.0 МэВ и выше – спектры α -частиц, возникших в реакции ${}^7\text{Li}(p, \alpha){}^4\text{He}$ с ${}^7\text{Li}$. Обе части спектров моделировали в SIMNRA одновременно. Отмеченные стрелками пики в спектрах обратного рассеяния протонов при энергии 800, 1030, 1120 и 1235 кэВ обусловлены наличием в образцах атомов Li, C, O и Al соответственно. Рассчитанные из спектров МЯР профили глубинного распределения атомов Li в фольгах представлены на рис. 2.

Для свежезакаленной фольги сплава 1421 измеренные спектры обеих поверхностей хорошо согласуются с модельными спектрами. Существенного различия между сторонами *A* и *B* не обнаружено. В качестве примера на рис. 1а показан спектр поверхности *A* свежезакаленной фольги. Установлено, что тонкий приповерхностный слой фольг содержит углерод (небольшой пик при энергии 1030 кэВ) и окисированный Al, в то время как Li распределен по глубине фольг равномерно (до глубины 22 мкм). Следует отметить, что с помощью программы SIMNRA нельзя определить содержание Mg в образцах, поскольку различие масс атомов Al и Mg слишком мало. Также нет возможности измерить содержание Sc и Zr в приповерхностном слое фольг из-за малой величины соответствующих сигналов в спектрах. Средняя определенная методом МЯР концентра-

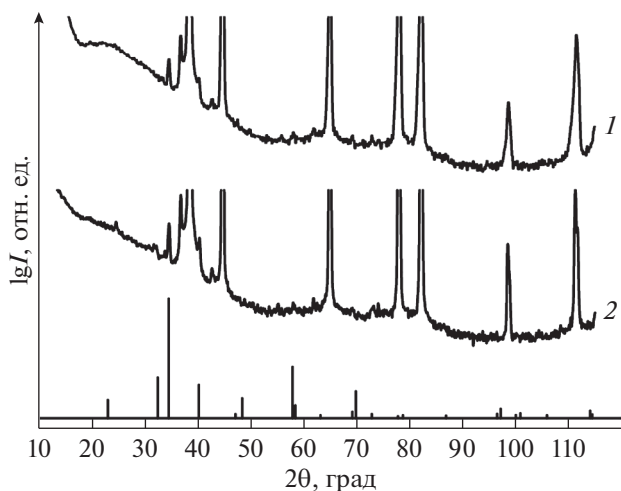


Рис. 3. Дифрактограммы свежезакаленной (1) и отожженной при 400°C (2) фольг сплава 1421 и штрих-дифрактограмма пероксида лития (Li_2O_2 , карточка № mp-841 [15]).

ция Li в фольгах составляет 9 ат. %, что на 11% превышает расчетную концентрацию Li в сплаве (рис. 2).

Типичные энергетические спектры обратно рассеянных протонов и α -частиц, измеренные после отжига фольг сплава 1421 при 380°C, представлены на рис. 1б, 1в. Обнаружено, что в тонком приповерхностном слое толщиной 0.1 мкм поверхностей А и Б концентрация Li достигает в среднем ~38 ат. %, что в 4.8 раз выше его расчетного содержания в сплаве. Затем содержание лития снижается до 5.0 ат. % на глубине 3 мкм (слой 1 на рис. 2). В слое от 3 до 22 мкм (слой 2 на рис. 2) измеренная концентрация лития в среднем составляет 6.0 ат. %, увеличиваясь незначительно с глубиной. Дополнительно установлено, что значительное перераспределение атомов Li при отжиге в направлении поверхности фольг (правая часть рис. 1б, 1в) сопровождается существенным возрастанием содержания кислорода на поверхности. Данные результаты указывают на формирование соединения Li с кислородом на поверхности образцов.

Отметим, что в спектрах протонов, обратно рассеянных на отожженных фольгах, в области энергии ~1.0 МэВ наблюдается широкий пик, который невозможно промоделировать (рис. 1б, 1в). Высокоэнергетический край этого пика нельзя промоделировать обратным рассеянием протонов на атомах углерода или азота (следующий после углерода легкий элемент периодической таблицы Менделеева) на поверхности фольг. При анализе спектров свежезакаленных образцов (рис. 1а) также обнаруживается данный сигнал. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый сигнал является результатом неизвестной

ядерной реакции. Чтобы идентифицировать реакцию, необходимы дальнейшие исследования. Однако подчеркнем, что присутствие данного пика не влияет на результаты определения методом МЯР концентрации Li в фольгах, поскольку глубинный профиль Li задается формой измеренного спектра α -частиц, возникших в результате ядерной реакции ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$. Абсолютное значение концентрации Li определяется выходом Y α -частиц, т.е. высотой сигнала в высокоэнергетической области спектров (рис. 1).

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что на поверхности свежезакаленных образцов присутствует пероксид лития Li_2O_2 . Рефлексы оксида Li_2O в образцах не зафиксированы. На рис. 3 показаны типичные рентгеновские дифрактограммы свежезакаленной и отожженной при 400°C фольг. В нижней части рисунка представлена эталонная штрих-дифрактограмма пероксида лития, положения и относительные интенсивности рефлексов которой взяты из базы данных [16]. При термической обработке с ростом температуры отжига интенсивность линий Li_2O_2 на дифрактограммах растет, что указывает на увеличение доли пероксида лития и согласуется с результатами, полученными методом МЯР (рис. 3). Дополнительно также определены оксиды MgO и Al_2O_3 на поверхности фольг сплава 1421 [17].

Исследование зависимости $H_{\text{ц}}$ образцов алюминиевого сплава 1421 от температуры отжига демонстрирует эффект упрочнения фольг сплава при отжиге с температурой 400°C (рис. 4). В начале отжига в течение 20 мин наблюдается рост микротвердости до 1.26 ГПа, которая затем незначительно изменяется в течение 110 мин отжига. В среднем величина $H_{\text{ц}}$ составляет 1200 МПа, что на 33% выше микротвердости исходной фольги.

Применение алюминий-литиевых сплавов для создания аэрокосмических аппаратов с меньшей массой позволяет сэкономить горючее, увеличить грузоподъемность и улучшить другие характеристики летательных аппаратов. Действительно, каждый процент лития снижает плотность алюминия на 3%, повышает модуль упругости на 6% и обеспечивает значительный эффект упрочнения сплавов после закалки и искусственного старения [2]. Промышленный сплав 1421, входящий в большую группу сплавов системы Al–Mg–Li, относится к среднепрочным и широко применяется в клепаных и сварных конструкциях. Необходимый уровень прочности сплава в основном определяется содержанием Li, Mg и Sc [18]. За рубежом отсутствует его аналог, поскольку, столкнувшись со значительными трудностями при плавке и литье сплавов системы Al–Mg–Li с редкоземельными элементами, зарубежные фирмы сосредоточили свои усилия главным образом на разработке и освоении более технологичных

сплавов систем Al–Li–Cu, Al–Li–Mg–Cu и Al–Zn–Mg–Cu, но уступающих сплаву 1421 по плотности: AA7075, AA7178 и AA7050 [2].

Как известно, с использованием методов сверхбыстрой закалки из расплава получают материалы в состоянии пересыщенного твердого раствора, что, в свою очередь, приводит к более ускоренному по сравнению с литейными алюминиевыми сплавами распаду твердого раствора с выделением вторых фаз в процессе термообработки. На практике для исследования термостабильности быстро затвердевших алюминиевых сплавов широко используют изохронный и изотермический отжиги. Если применение изохронного отжига позволяет найти температуру начала изменения физических свойств образцов, то одно из преимуществ изотермического отжига в технологии производства цветных металлов и сплавов — получение более однородной структуры, поскольку изотермическое выдерживание обеспечивает выравнивание температуры в объеме материала, и все превращения происходят при одинаковой степени переохлаждения. В частности, практический интерес к исследованию температурного воздействия на структуру приповерхностных слоев высоколегированных алюминиевых сплавов, широко используемых в автомобильной и аэрокосмической промышленности, обусловлен тем, что их коррозионная стойкость, как известно, зависит от химической и структурной неоднородности поверхности металла. В то же время действующие механизмы упрочнения в любой системе сплава зависят от температуры, степени приложенного напряжения и размера зерен сплава. При температурах, близких к комнатной, сплавы будут деформироваться в процессе скольжения (пластического течения), которое связано с перемещением дислокаций. Все факторы, препятствующие скольжению, будут повышать твердость сплава. Движение дислокаций может быть затруднено атомами растворенного вещества, выделениями и/или границами зерен/субзерен [19]. Поэтому стратегия повышения твердости быстро затвердевших сплавов заключается в достижении оптимальной комбинации упрочнения твердого раствора за счет увеличения растворимости легирующего элемента в твердой фазе при образовании пересыщенного твердого раствора, упрочнения частицами второй фазы за счет введения большой объемной доли мелких преципитатов, а также зернограницного упрочнения за счет уменьшения размера зерен [19]. При отжиге сплавов такие факторы, как коагуляция выделений, замена менее стабильных выделений более стабильными, потеря когерентности выделений, обеднение матричного твердого раствора легирующим элементом приводят к снижению твердости материала [20].

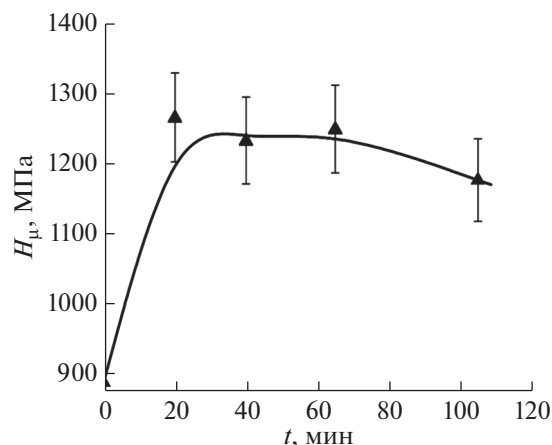


Рис. 4. Зависимость микротвердости фольг сплава 1421 от продолжительности изотермического отжига при 400°C.

В современных методах анализа поверхности твердых тел при глубинном профилировании примесей идентификация элементов осуществляется по энергии частиц и излучения, испускаемого материалом, который бомбардируют электроны, ионы или фотоны. Метод МЯР является неразрушающим высокочувствительным методом определения концентрации легких примесей в материале, качественный состав которого уже известен [21]. Одним из важных достоинств метода МЯР является возможность исследования глубинных профилей распределения элементов в приповерхностной области образцов. В качестве анализирующих ионов используют ионы водорода или гелия, а в качестве регистрируемых частиц — вторичные частицы, образовавшиеся в результате ядерной реакции.

В настоящей работе идентификацию лития в фольгах и количественный анализ выполняли с помощью моделирования энергетических спектров α -частиц, образовывавшихся в результате ядерной реакции с протонами ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$. Детектирование энергии и числа вторичных частиц позволило построить профили распределения лития по глубине. Установленные закономерности перераспределения Li в результате отжига в быстро затвердевшем сплаве 1421 можно объяснить его диффузией из объема фольг к поверхности при высокотемпературном отжиге, который приводит к распаду пересыщенного твердого раствора и выделению литийсодержащих фаз. На поверхности фольг литий, будучи активным легко окисляемым элементом, вступает в реакцию с кислородом, образуя пероксид лития Li_2O_2 , который распадается при температуре 450°C [22]. Вероятно, оксид лития Li_2O не идентифицируется при рентгеновском фазовом анализе свежезакаленных фольг из-за сегрегации на поверхности

образцов магния, химическое сродство которого к кислороду выше, чем лития: $Mg + Li_2O \rightarrow 2Li + MgO$. Хотя обогащение поверхности свежезакаленных фольг сплава 1421 литием не обнаружено, сегрегационная неоднородность фольг [23], в частности обогащение тонкого приповерхностного слоя фольг магнием (20 ат. %), указывает на существенную роль магния в формировании поверхностного оксида.

Согласно результатам исследований сегрегации легирующих элементов, в сплавах алюминия, в условиях высокоскоростной кристаллизации оксидная пленка на поверхности некоторых сплавов аналогична по составу и структуре оксидной пленке на чистом алюминии, поскольку ряд элементов формируют обогащенный слой под оксидной пленкой [24–29]. Однако процессы роста пленки зависят от метода и условий реализации сверхбыстрой закалки из расплава. Закономерности перераспределения лития в результате термической обработки в алюминиевых сплавах системы Al–Mg–Li (сплав 1421) мало изучены. Однако в редких работах обнаружено обеднение литием приповерхностного слоя сплавов, полученных традиционным способом плавки и литья, в результате высокотемпературного отжига [30]. Сообщается также о разрыхлении пленок Al_2O_3 из-за присутствия оксидов лития и магния на поверхности образцов сплавов системы Al–Mg–Li [31, 32]. В ультрамелкозернистых сплавах 1420 и 1421, полученных методами интенсивной пластической деформации, после воздействия импульсного лазерного излучения образовавшаяся на поверхности образцов оксидная пленка, как сообщается, состоит в основном из оксидов магния MgO и соединения Li_2CO_3 и обогащена магнием и литием [33, 34]. Однако в [33, 34] не указывается, во-первых, с помощью какого метода был идентифицирован литий на поверхности образцов, поскольку авторы ссылаются на данные рентгеновского микроанализа, который, как известно, не позволяет исследовать данный вопрос. Во-вторых, отсутствует количественная информация о концентрации лития в приповерхностной области образцов. С учетом вышесказанного можно предположить, что основные причины противоречивости информации о характере распределения лития по глубине сплавов алюминия – это особенности микроструктуры изучаемых образцов, которая, как известно, зависит от способа изготовления материала, а также сложности интерпретации [35] экспериментальных данных, полученных с помощью таких косвенных методов исследования распределения лития в поверхностных слоях, как методы электросопротивления [36] и микротвердости [37, 38].

Необходимо отметить, изучая литийсодержащие фазы с помощью рентгеноструктурного ана-

лиза в фольгах сплава 1421, что кроме пероксида Li_2O_2 в отожженных в интервале температур 280–450°C фольгах присутствует фаза S_1 (Al_2LiMg) [39]. Дополнительное сопоставление рентгеноструктурных данных и результатов исследования отожженных фольг методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа [4, 17, 39] и МЯР дает основание идентифицировать обнаруженную ранее в отожженных фольгах метастабильную фазу X как Li-содержащую фазу переменного состава $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$. Как отмечено выше, по некоторым данным фаза $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$ была также обнаружена в ультрамелкозернистых образцах сплава 1421, полученных в неравновесном состоянии методом равноканального углового прессования [40–42]. Однако в научной литературе пока не найдены сведения о том, как процессы выделения/растворения фазы $Al(Mg, Sc, Zr, Li)_x$ влияют на механические свойства сплава 1421. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с установленным ранее плато на кривой зависимости H_u от температуры изохронного отжига в интервале 340–400°C [4] и свидетельствуют о том, что выделение высокодисперсных интерметаллидных частиц – частиц фазы S_1 и фазы X , выделяющейся при отжиге около 300°C, – обуславливает рост микротвердости фольг с увеличением температуры отжига до 400°C.

Обнаруженный эффект многократного повышения содержания Li на поверхности отожженных фольг, а также установленное упрочнение фольг сплава 1421 при высокотемпературном отжиге, обусловленное выделением Li-содержащих фаз, указывает на перспективность продолжения исследования структурно-фазовых превращений, протекающих в процессе термической обработки быстро затвердевших образцов сплава 1421 для улучшения физико-механических свойств сплавов системы Al–Mg–Li.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов МЯР, рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости исследовано влияние лития на структурно-фазовое состояние быстрозатвердевших фольг сплава 1421 системы Al–Mg–Li при высокотемпературном отжиге. Впервые обнаружен эффект перераспределения Li после отжига при 380°C: в приповерхностном слое толщиной 0.1 мкм его концентрация составляет около 38.0 ат. %, что в 4.8 раза выше расчетного содержания лития в сплаве. Различие концентрации Li на поверхности и на максимально детектируемой глубине (22 мкм) отожженных фольг достигает 6.3 раза. Диффундирующий на поверхность фольг при высокоскоростной кристаллизации литий вступает в реак-

цию с кислородом, образуя пероксид лития Li_2O_2 . При термической обработке с увеличением температуры отжига доля пероксида растет. Обнаружено упрочнение образцов на 33% при изотермическом отжиге при температуре 400°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипова Т.Н., Лабутин А.А., Олешко А.Ю. // Управление качеством технологических процессов: монография. Королев: Научный консультант, 2015. С. 165.
2. Dorin T., Vahid A., Lamb J. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy* / Eds. Lumley R.N. Cambridge: Woodhead Publishing Series, 2018. 387 p.
3. Кузей А.М. Структурно-фазовые превращения в быстрозакаленных алюминиевых сплавах. Минск: Беларуская навука, 2011. 399 с.
4. Шепелевич В.Г., Бушкевич И.А., Вендлер Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 6. С. 101. <https://doi.org/10.1134/S020735281906012X>
5. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 344 с.
6. Jeynes C., Colaux J.L. // *Analyst*. 2016. V. 141. P. 5944. <https://doi.org/10.1039/c6an01167e>
7. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
8. Mayer M. SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA. N.Y.: American Institute of Physics, 1999. 541 p.
9. IBANDL. <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm>
10. Bashkin S. // *Phys. Rev.* 1951. V. 84. P. 1124. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.84.1124>
11. Abriola D., Gurbich A.F., Kokkoris M., Lagoyannis A., Panneta V. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2011. V. 269. P. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.06.002>
12. Gurbich A.F. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2010. V. 268. P. 1703. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.011>
13. Wesch W., Rensberg J., Schmidt M., Wendler E. // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 125105. <https://doi.org/10.1063/1.5116667>
14. Abuzeid M.A., Aly F.M., Antoufiev Y.P., Baranik A.T., Nower T.M., Sorokin P.V. // *Nucl. Phys.* 1963. V. 45. P. 123. [https://doi.org/10.1016/0029-5582\(63\)90788-0](https://doi.org/10.1016/0029-5582(63)90788-0)
15. Schmidt E., Ritter K., Gartner K., Wendler E. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2017. V. 409. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.111>
16. *Materials Project*. <https://materialsproject.org>
17. Бушкевич И.А., Шепелевич В.Г., Вендлер Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И., Адинцов Н.В., Кочерга М.В. Рентгеноструктурный анализ фазовых превращений в быстрозатвердевшем сплаве Al–Mg–Li–Sc–Zr при отжиге // *Матер. 13-й Междунар. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”*. Минск, 2019. С. 505.
18. Давыдов В.Г., Бер Л.Б., Елагин В.И., Самарина М.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. // *Технология легких сплавов*. 1996. № 1. С. 9.
19. Davis L.A., Das S.K., Li J.C.M., Zedalis M.S. // *Int. J. Rapid Solid.* 1994. V. 8. P. 73.
20. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978. 329 с.
21. Lanford W.A., Parenti M., Nordell B.J. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2016. V. 371. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.10.052>
22. Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 1343 p.
23. Бушкевич И.А., Шепелевич В.Г. Элементный и фазовый состав быстрозатвердевшего сплава 1421 системы Al–Li–Mg с добавками Sc и Zr // *Матер. 12-й Междунар. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”*. Минск, 2017. С. 211.
24. Tashlykova-Bushkevich I.I. // *Vacuum*. 2005. V. 78. № 2–4. P. 529. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2005.01.080>
25. Tashlykova-Bushkevich I.I. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 478. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.006>
26. Ликутин В.В., Крайников А.В., Томпсон Дж.Э. // *Физика металлов и металловедение*. 2004. Т. 97. № 4. С. 58.
27. Крайников А.В. // *Порошковая металлургия*. 2010. № 7/8. С. 34.
28. Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Русин Е.Е. // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 8. С. 854.
29. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г., Амати М., Грегоратти Л., Кискинова М. // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 1. С. 81.
30. Фридляндер И.Н., Сандлер В.С., Никольская Т.И. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1983. № 7. С. 20.
31. Воробьев А.И. // *Сб. рефератов научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ*. Сер. 9:53. Металлургия. Вып. 3. 2007. № 3. С. 43.
32. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // *Вестн. Казан. технолог. ун-та*. 2016. Т. 19. № 9. С. 36.
33. Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Русин Е.Е., Землякова Н.В. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 8. С. 23.
34. Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Русин Е.Е. // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 8. С. 854.
35. Schoeberl T., Kumar S. // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 255. P. 135. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02818-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02818-6)
36. Minamino Y., Yamane T., Araki H. // *Metall. Mater. Trans. A*. 1987. V. 18A. P. 1536. <https://doi.org/10.1007/BF02646667>
37. Udyavar M.S., Dwarakadasa E.S. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. V. 11. P. 490. <https://doi.org/10.1007/BF00731114>
38. Papazian J.M., Schulte R.L. // *Metall. Mater. Trans. A*. 1990. V. 21. P. 39. <https://doi.org/10.1007/BF02656422>

39. Бушкевич И.А., Бородын А.В., Фишкина Ю.Э., Ташлыкова-Бушкевич И.И. Термическая стабильность микроструктуры быстрозатвердевшего сплава Al–Mg–Li–Sc–Zr // Сб. докл. VIII Междунар. науч. конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела”. Минск: Ковчег, 2018. Т. 1. С. 134.
40. Buranova Yu., Kulitskiy V., Peterlechner M., Mogucheva A., Kaibyshev R., Divinski S.V., Wilde G. // Acta Materialia. 2017. V. 124. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.064>
41. Kaibyshev R., Shipilova K., Musin F., Motohashi Y. // Mater. Sci. Technol. 2005. V. 21. № 4. P. 408. <https://doi.org/10.1179/174328405X36610>
42. Islamgaliev R.K., Yunusova N.F., Valiev R.Z., Tsenev N.K., Perevezentsev V.N., Langdon T.G. // Scripta Materialia. 2003. V. 49. P. 467. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00291-4)

Lithium Effect on the Structural-Phase State of the Rapidly Solidified Alloy of the Al–Mg–Li System During Heat Treatment

I. A. Stoliar^{1, *}, V. G. Shepelevich¹, E. Wendler², I. I. Tashlykova-Bushkevich^{3, **}

¹Belarusian State University, Minsk, 220050 Belarus

²Friedrich Schiller University, Jena, 07743 Germany

³Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus

*e-mail: uyluana@gmail.com

**e-mail: iya.itb@bsuir.by

The effect of lithium on the structural-phase state of aerospace aluminum alloy 1421 of the Al–Mg–Li system prepared by rapid solidification was studied. Analysis of the composition of the near-surface layers of alloy samples, carried out by means of nuclear reaction analysis, established that at elevated treatment temperatures, lithium diffused to the surface, and its concentration in a thin near-surface layer 0.1 μm thick reached 38 at. %, which was 4.8 times higher than the calculated Li content in the alloy. By measuring the microhardness, the strengthening of the samples was determined upon isothermal annealing at a temperature of 400°C, which is apparently caused by the precipitation of metastable phases containing lithium. The results of X-ray diffraction analysis indicated an increase in the fraction of peroxide Li₂O₂ on the foil surface upon annealing.

Keywords: rapid solidification processing, Al–Mg–Li–Zr–Sc alloy, phase composition, nuclear reaction analysis, microhardness.

УДК 539.1.01

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ КАСКАДНОГО РАЗМНОЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ОТ ВИДА АТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА

© 2021 г. А. И. Толмачев^{а, *}, Л. Форлано^{б, **}

^аРоссийский новый университет, Москва, 105005 Россия

^бУниверситет Калабрии, Козенца, 87036 Италия

*e-mail: tolmachev.alex@rambler.ru

**e-mail: forlano@vegachess.com

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 25.11.2020 г.

Теоретически рассмотрено каскадное размножение атомов в твердотельной мишени для различных видов сечения рассеяния. Решение транспортного уравнения в одних случаях найдено в аналитическом виде, в других сводится к численному интегрированию. Получены выражения для энергетического распределения и полного числа каскадных атомов, а также для полной энергии каскада как функций глубины мишени и вида атомного взаимодействия. Результаты теории обобщают теорию каскадных ливней Ландау–Румера на случай произвольных видов атомных потенциалов – от потенциала твердых сфер до кулоновского.

Ключевые слова: теоретический анализ, каскадное размножение, атомный потенциал, сечение рассеяния.

DOI: 10.31857/S1028096021060157

ВВЕДЕНИЕ

Распыление твердых тел под действием ионной бомбардировки представляет собой сложное физическое явление [1, 2]. При столкновении атомов внутри мишени образуются две частицы, каждая со своей энергией и направлением движения, зависящими от закона межатомного взаимодействия. Объяснение наблюдаемых закономерностей распыления возможно в основном только с помощью программ компьютерного моделирования [3, 4].

Для теоретического изучения каскадного размножения в [5, 6] была сделана попытка разделить анализ энергетического и углового распределений: сначала рассмотреть энергетическое распределение каскада частиц, движущихся прямолинейно [5], а затем получить угловое распределение как поправку к прямолинейному решению [6]. Результаты [5, 6] были получены для конкретного вида сечения рассеяния, соответствующего взаимодействию электронов и фотонов. В настоящей работе теория обобщена на случай степенной зависимости сечения рассеяния от переданной энергии. Изменение степенного параметра позволяет рассмотреть широкий класс межатомных взаимодействий – от взаимодействия по закону твердых сфер до резерфордовско-

го взаимодействия, характерного для кулоновского потенциала.

УРАВНЕНИЕ КАСКАДНОГО РАЗМНОЖЕНИЯ

Рассмотрим следующую задачу. Первичный ион с энергией E_0 входит в мишень. В мишени ион испытывает упругие столкновения с неподвижными атомами и выбивает их из положений равновесия. Выбитые атомы, в свою очередь, испытывают столкновения с другими атомами мишени и так далее – возникает каскад. Каскадное размножение атомов продолжается до того момента, когда энергия атома уменьшается до величины E_{\min} , недостаточной для разрушения атомной связи. Рассчитаем энергетическое распределение и число каскадных атомов в зависимости от глубины мишени для различных видов межатомного взаимодействия. Предполагается, что массы ионов и атомов равны, что соответствует случаю так называемого самораспыления.

Будем измерять энергию атомов E в относительных единицах $u = E/E_0$, $u_{\min} = E_{\min}/E_0$ и обозначим функцией $f(x, u)$ число атомов с энергией u на нормированной глубине x . Транспортное

уравнение для функции распределения $f(x, u)$ имеет вид [7–11]:

$$\frac{\partial f(x, u)}{\partial x} + f(x, u) = \int_u^1 f(x, u') \times [K(u', u' - u) + K(u', u)] du' \quad (1)$$

Первое слагаемое в левой части уравнения (1) описывает изменение числа атомов между столкновениями. Два слагаемых в правой части уравнения (1) отражают тот факт, что в результате столкновения атома с энергией u' с неподвижным атомом образуются два атома, значения энергии которых u и $u' - u$. Граничное условие к уравнению (1) имеет дельтаобразный вид $f(0, u) = \delta(1 - u)$ и указывает на то, что энергия иона, инициирующего каскад, равна E_0 .

В качестве сечения рассеяния для столкновения двух атомов выберем сечение, зависящее по степенному закону от переданной энергии T :

$$K(E, T) dT = nE^{-n} T^{n-1} dT, \quad (2)$$

где E – энергия налетающего атома, $n > 0$ – степенной параметр. В каскадной теории электронных ливней [5] авторы использовали комбинацию из трех сечений рассеяния (2) с тремя различными значениями степенного параметра: $n = 1, 2, 3$. В атомных столкновениях степенной параметр меняется в пределах $0 < n \leq 1$, что существенно отличается от случая электронных ливней. При малых значениях энергии ионов имеем $n = 1$ и взаимодействие частиц по закону твердых сфер. При больших значениях энергии ионов степенной параметр мал ($n \ll 1$), что соответствует резерфордовскому рассеянию.

ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ

Подстановка (2) в уравнение (1) дает

$$\frac{\partial f(x, u)}{\partial x} + f(x, u) = n \int_u^1 f(x, u') \frac{u'^{n-1} + (u' - u)^{n-1}}{u'^n} du' \quad (3)$$

Для исследования уравнения вместо переменной u введем новую независимую переменную s , используя преобразование Меллина:

$$f_s(x) = \int_0^1 u^{s-1} f(x, u) du, \quad (1 \leq s < \infty). \quad (4)$$

Функция $f_s(x)$ однозначно выражается через функцию $f(x, u)$ и наоборот. В результате преобразований получаем

$$\frac{df_s(x)}{dx} + f_s(x) = Q_s f_s(x), \quad (5)$$

$$Q_s = n \int_0^1 \xi^{s-1} [\xi^{n-1} + (1 - \xi)^{n-1}] d\xi = n \left[\frac{1}{s + n - 1} + B(s, n) \right], \quad (6)$$

где B обозначает бета-функцию [12]. Решение уравнения (5) имеет вид:

$$f_s(x) = \exp(xQ_s) \exp(-x). \quad (7)$$

Таким образом, решение транспортного уравнения (3) сведено к нахождению обратного преобразования Меллина и вычислению интеграла в комплексной плоскости [13, 14]:

$$f(x, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{1-i\infty}^{1+i\infty} \exp(st) f_s(x) ds, \quad t = \ln \frac{1}{u}. \quad (8)$$

Функция $f(x, t)$ представляет собой дифференциальную характеристику – энергетическое распределение каскадных атомов на глубине x . Также представляет интерес интегральная характеристика – число каскадных атомов с энергией в диапазоне $u_{\min} \leq u \leq 1$ на глубине x :

$$F(x, t_{\max}) = \int_0^{t_{\max}} f(x, t) dt, \quad t_{\max} = \ln \frac{1}{u_{\min}}. \quad (9)$$

Другой важной интегральной характеристикой является полная энергия каскада на глубине x :

$$\bar{u}(x) = \int_{u_{\min}}^1 u f(x, u) du = \int_0^{t_{\max}} \exp(-2t) f(x, t) dt. \quad (10)$$

РЕШЕНИЕ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛА ТВЕРДЫХ СФЕР

В случае взаимодействия частиц по закону твердых сфер решение может быть представлено в аналитическом виде. Подстановка $n = 1$ в уравнение (6) дает $Q_s = 2/s$,

$$f_s(x) = \exp\left(\frac{2x}{s}\right) \exp(-x), \quad (11)$$

и из таблиц [15] находим функцию распределения:

$$f(x, t) = \left[\delta(t) + \sqrt{\frac{2x}{t}} I_1(\sqrt{8xt}) \right] \exp(-x). \quad (12)$$

Здесь I_1 обозначает модифицированную функцию Бесселя первого порядка [12], первое слагаемое в скобках относится к первичному иону, инициирующему каскад, второе слагаемое относится к собственно каскаду.

Из интеграла (9) вычисляем число каскадных атомов:

$$F(x, t_{\max}) = I_0(\sqrt{8xt_{\max}}) \exp(-x). \quad (13)$$

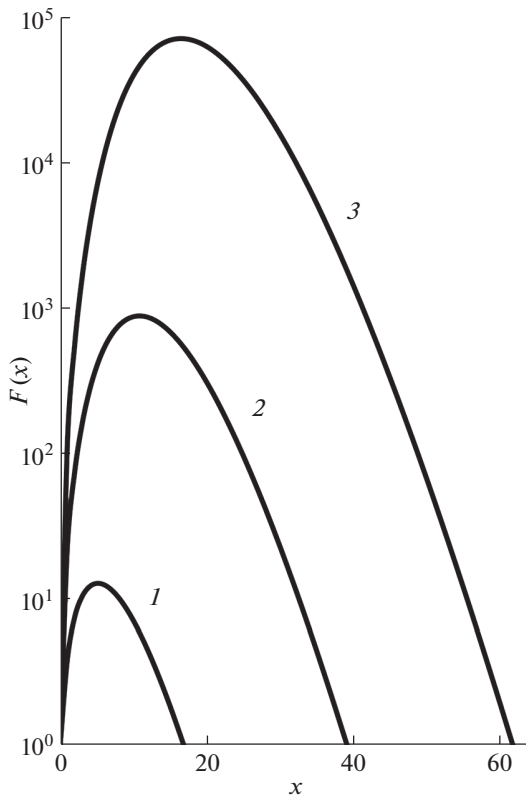


Рис. 1. Зависимость числа каскадных атомов от глубины мишени для энергии ионов E_0 : $10E_{\min}$ (1); $100E_{\min}$ (2); $1000E_{\min}$ (3). Значение степенного параметра $n = 0.5$.

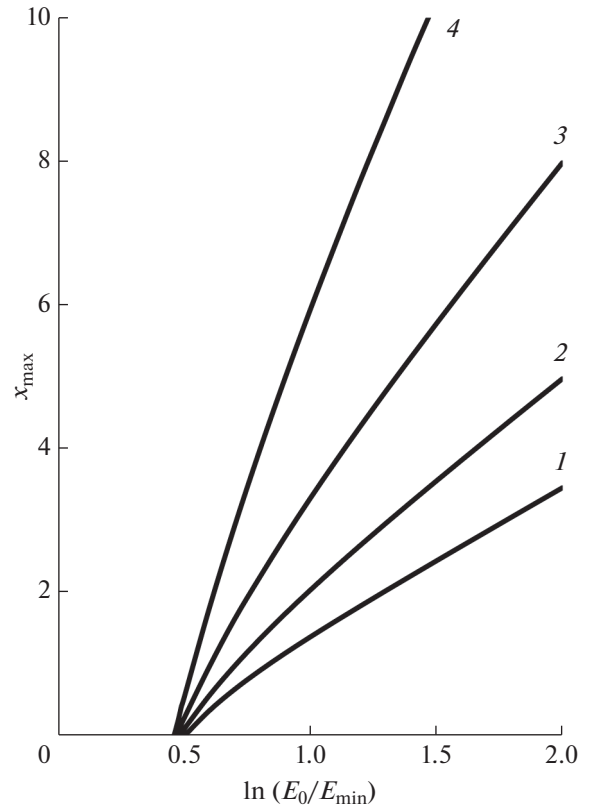


Рис. 2. Зависимость координаты максимума от энергии ионов для значений степенного параметра n : 1 (1); 0.4 (2); 0.2 (3); 0.1 (4).

Дифференцирование уравнения (13) по x приводит к трансцендентному уравнению для определения координаты максимума числа каскадных атомов x_{\max} :

$$\sqrt{\frac{x_{\max}}{2t_{\max}}} = \frac{I_1(\sqrt{8x_{\max}t_{\max}})}{I_0(\sqrt{8x_{\max}t_{\max}})}. \quad (14)$$

Асимптотическое разложение функций Бесселя в уравнении (14) показывает, что при больших значениях энергии ионов кривая $x_{\max}(t_{\max})$ стремится к прямой линии:

$$x_{\max} = 2t_{\max} - \frac{1}{2} \quad \text{при} \quad t_{\max} \gg 1. \quad (15)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение числа каскадных атомов по глубине мишени определяется функцией (9), график которой изображен на рис. 1 для степенного параметра $n = 0.5$ и различной энергии ионов. Видно, что число каскадных частиц на заданной глубине увеличивается с ростом энергии ионов до тех пор, пока не достигнута критическая область, после которой дальнейшее увеличение энергии

уменьшает число каскадных частиц. Кривая имеет максимум на глубине, для которой производная dF/dt_{\max} обращается в нуль.

Рис. 2 показывает зависимость положения максимума от энергии ионов и значения степенного параметра. Видно, что при значениях $t_{\max} \leq 0.5$ распределение монотонно убывает и не имеет максимума. Максимум появляется на распределении при значениях $t_{\max} > 0.5$, и его положение смещается в сторону больших глубин мишени при уменьшении степенного параметра. Это указывает на то, что при больших значениях энергии ионов частицы испытывают резерфордское рассеяние, характерное для кулоновского потенциала, и проникают на большую глубину по сравнению с ионами малых энергий, рассеивающимися по закону твердых сфер.

На рис. 3 изображено изменение полной энергии каскада с глубиной мишени, рассчитанное по формуле (10) для взаимодействия по закону твердых сфер. Если бы энергия отсечки была равна нулю, полная энергия каскада на любой глубине была бы равна E_0 , что соответствует прямой $\bar{u} = 1$ на рис. 3. Начальные участки всех кривых действительно совпадают с прямой $\bar{u} = 1$. Учет энер-

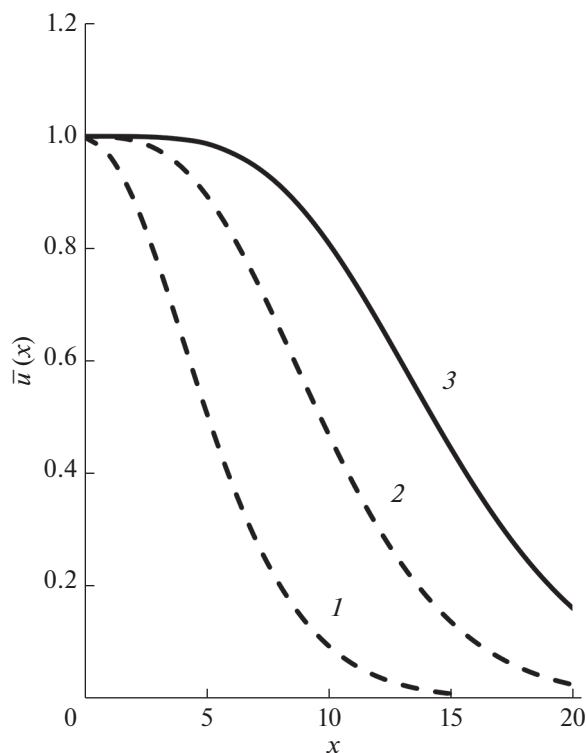


Рис. 3. Зависимость полной энергии каскада от глубины мишени для энергии ионов E_0 : $10E_{\min}$ (1); $100E_{\min}$ (2); $1000E_{\min}$ (3). Значение степенного параметра $n = 1$.

гии отсечки приводит к тому, что на некоторой глубине энергия атомов уменьшается настолько, что они выбывают из каскада, что ведет к уменьшению полной энергии. Эффект уменьшения тем сильнее, чем меньше энергия ионов.

Полученные результаты и приведенные рисунки представляют собой обобщение предыдущих теорий каскадного размножения частиц на

случай различных видов межатомного взаимодействия. Изменение степенного параметра в сечении рассеяния позволяет рассматривать атомные потенциалы от потенциала твердых сфер до кулоновского. Самостоятельное значение имеют аналитические формулы (11)–(15), которые могут быть использованы для тестирования программ компьютерного моделирования, а также в учебных целях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. Сб. статей. / Сост. Машкова Е.С. М.: Мир, 1989. 349 с.
2. Борисов А.М., Машкова Е.С. Физические основы ионно-лучевых технологий. II. Распыление поверхности твердых тел. М.: МАКС Пресс, 2013. 196 с.
3. Eckstein W. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Berlin: Springer, 1991. 296 p.
4. Behrigh R., Eckstein W. Sputtering by Particle Bombardment. Berlin: Springer, 2007. 470 p.
5. Landau L., Rumer G. // Proceed. Royal Soc. (London). A. 1938. V. 166. № 925. P. 213.
6. Landau L. // J. Phys. USSR. 1940. V. 3. P. 237.
7. Sigmund P. // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 2. P. 383.
8. Roosendaal H.E., Sanders J.B. // Rad. Effects. 1980. V. 52. P. 137.
9. Waldeer K.T., Urbassek H.M. // Appl. Phys. A. 1988. V. 45. P. 207.
10. Толмачев А.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. С. 2409.
11. Tolmachev A.I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 93. № 4. P. 415.
12. Abramowitz M., Stegun I.A. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. N.Y.: Dover, 1972.
13. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.
14. Свешников А.Г., Тихонов А.Н. Теория функций комплексной переменной. М.: Наука, 1974. 320 с.
15. Bateman H., Erdelyi A. Tables of Integral Transforms. V. 1. N.Y., Toronto, London: McGraw-Hill Book Company, 1954.

Dependence of Parameters of Cascade Particle Multiplication on the Type of Atomic Potential

A. I. Tolmachev^{1,*}, L. Forlano^{2,**}

¹Russian New University, Moscow, 105005 Russia

²University of Calabria, Cosenza, 87036 Italy

*e-mail: tolmachev.alex@rambler.ru

**e-mail: forlano@vegachess.com

The cascade multiplication of atoms in a solid target is considered theoretically for different types of scattering cross section. The solution of the transport equation in some cases is found in an analytical form, in others it is reduced to numerical integration. The formulas are obtained for the energy distribution and the total number of cascade atoms, as well as for the total cascade energy as functions of the target depth and the type of atomic interaction. The theoretical results generalize the Landau–Rumer theory of cascade showers to the case of arbitrary types of atomic potentials, from the hard sphere potential to the Coulomb potential.

Keywords: theoretical analysis, cascade multiplication, atomic potential, scattering cross section.

УДК 538.9

ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ ВИСМУТ–СУРЬМА В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ ПЛОСКОСТНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

© 2021 г. В. М. Грабов^а, Е. В. Демидов^а, В. А. Комаров^а,
С. В. Сенкевич^б, А. В. Суслов^{а, *}

^аРоссийский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, 191186 Россия

^бФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: a.v_suslov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Представлены результаты исследования удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла тонких пленок висмута и системы висмут–сурьма на подложке из боросиликатного стекла в условиях деформации плоскостного растяжения. Деформация была создана специально разработанным методом, позволяющим изменять ее величину непосредственно в процессе измерения свойств пленки. Пленки получены методом термического испарения в вакууме. Варьирование технологических режимов позволило получить пленки различной структуры: от мелкоблочной до монокристаллической. По полученным экспериментальным результатам в рамках двухзонного приближения были рассчитаны концентрации носителей заряда и положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня химического потенциала. Показана недостаточность двухзонного приближения для описания свойств пленок исследованных составов в условиях деформации плоскостного растяжения.

Ключевые слова: тонкие пленки, висмут, сурьма, стекло, гальваномагнитные свойства, деформация, растяжение, двухзонная модель.

DOI: 10.31857/S1028096021070062

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно идут исследования низкоразмерных объектов, например тонких пленок, нанонитей. Как правило, такие объекты находятся в жесткой механической связи с подложкой, матрицей или оболочкой. В большинстве случаев механические свойства материалов пленки и подложки, например коэффициент температурного расширения, существенно различаются. В результате при температуре, отличной от температуры формирования, пленка находится в механически напряженном, деформированном состоянии, что влияет на ее физические свойства. Поэтому исследования в области физики полуметаллов и узкозонных полупроводников, использующие методы деформационной инженерии, переживают бурный расцвет. Подобные исследования имеют настолько большие перспективы, что выделились в отдельную область физики — стрейнтронику [1–8].

В настоящей работе представлены результаты исследования гальваномагнитных свойств тонких пленок висмута и $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ в условиях контролируемой и целенаправленно создаваемой деформации плоскостного растяжения непосредственно в процессе измерения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод создания деформации основан на купольном изгибе подложки. В результате верхняя плоскость подложки растянута, а нижняя — сжата. При не слишком большой площади пленки, расположенной на вершине купола, и малой стреле прогиба подложки в первом приближении деформацию пленки можно считать однородной плоскостной [9].

Тонкие пленки висмута и $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ были получены методом термического испарения в вакууме до 10^{-5} мм рт. ст. Режимы получения были подобраны так, чтобы пленки одного состава

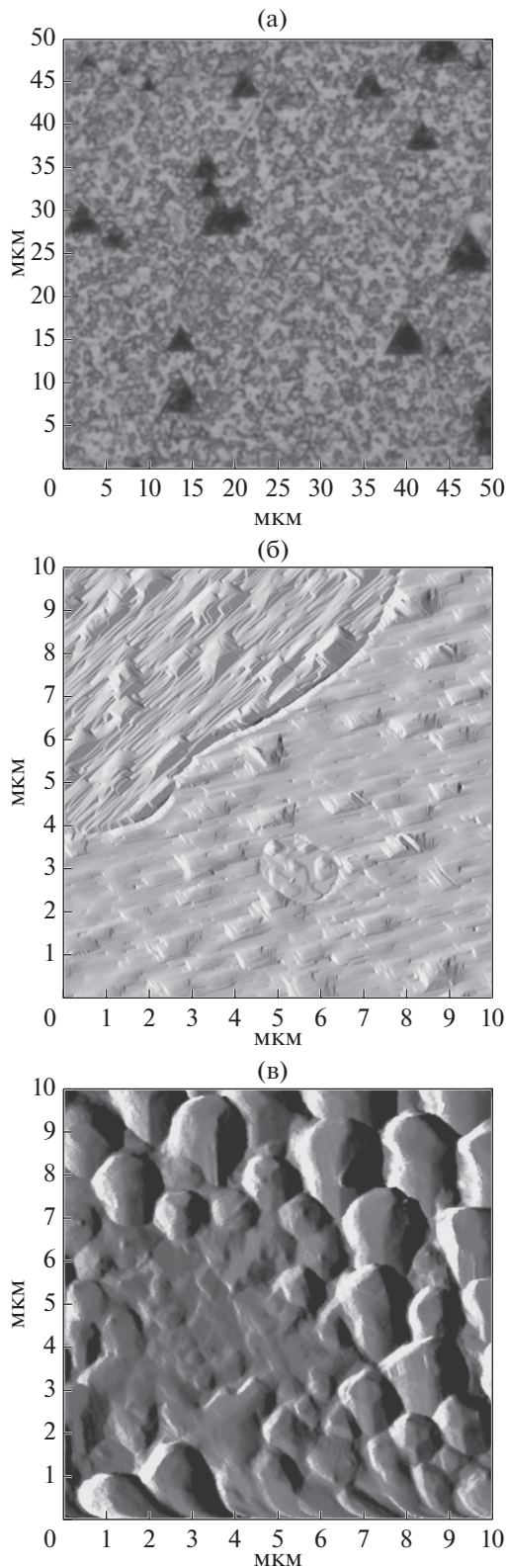


Рис. 1. Кристаллическая структура пленок висмута: а – оптическое изображение перекристаллизованной пленки; б, в – АСМ-изображения пленок, полученных, соответственно, в оптимальных условиях и при повышенной температуре.

имели различную структуру. Монокристаллические пленки были получены с использованием методов перекристаллизации под защитным покрытием, описанных в [10, 11]. Кристаллическая структура полученных образцов была исследована методами рентгеноструктурного анализа, дифракции обратно рассеянных электронов и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с применением избирательного химического травления [12].

Гальваномагнитные и электрические свойства были измерены при постоянном токе в постоянном магнитном поле при постоянной температуре и постоянной деформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования кристаллической структуры пленок висмута. Как видно из рисунка, перекристаллизованная пленка (рис. 1а) представляет собой единый монокристалл по всему объему. Пленка, выращенная в оптимальных условиях (рис. 1б), представляет собой крупноблочную текстуру. Как видно из рисунка, наблюдаются отклонения направления оси C_3 от нормали к пленке. Согласно исследованию дифракции обратно рассеянных электронов, угол отклонения оси C_3 может достигать 15° – 20° . Средний размер кристаллитов составляет 8–10 мкм. Пленка, полученная при повышенных температурах (рис. 1в), имеет мелкоблочную структуру со средним размером кристаллитов не более 2 мкм. Согласно рентгеноструктурному анализу, преимущественная ориентация оси C_3 пленочного кристалла соответствует перпендикуляру к плоскости пленки.

Результаты исследования удельного сопротивления и магнетосопротивления при температуре 77 К в зависимости от величины относительной деформации $\Delta S/S$ (где S – площадь пленки) представлены на рис. 2. Удельное сопротивление и магнетосопротивление, так же, как и коэффициент Холла, возрастают при увеличении деформации плоскостного растяжения. При деформации в окрестности 0.03–0.04% на всех зависимостях наблюдается перегиб, положение которого не зависит от структуры пленки.

В рамках двухзонного приближения в предположении равенства концентраций электронов и дырок, а также подобия электронной и дырочной поверхностей Ферми в пленках и в монокристаллах соответствующего состава был проведен расчет концентрации носителей заряда. В данном приближении с учетом кристаллографической ориентации пленок измеряемые величины удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла отвечают компонентам тензоров гальваномагнитных коэффициентов монокристаллов соответствующих составов ρ_{11} , $\rho_{11,33}$,

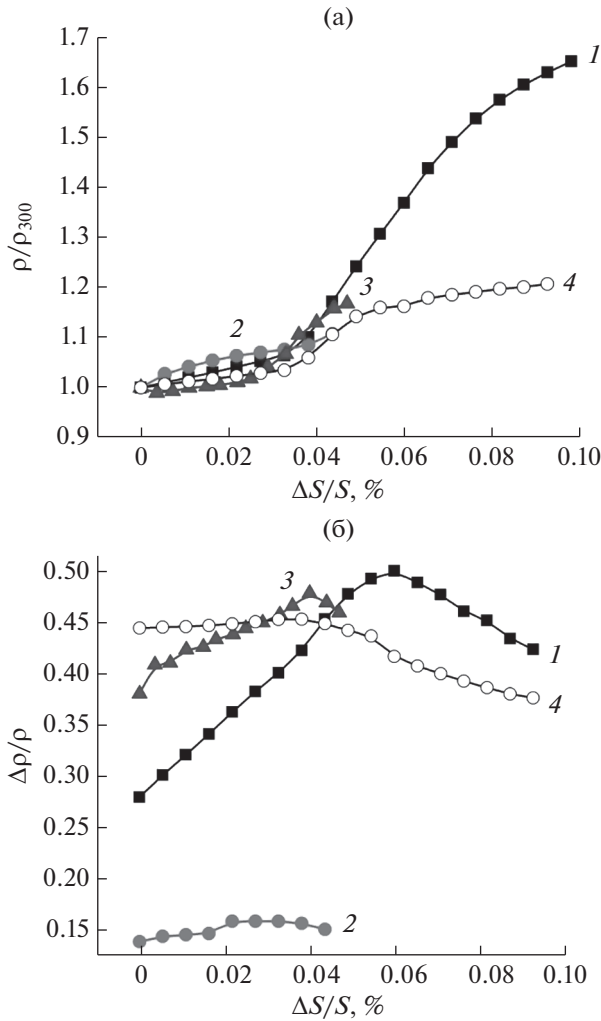


Рис. 2. Зависимость от деформации плоскостного растяжения: а – относительного удельного сопротивления (ρ/ρ_{300}); б – магнетосопротивления ($\Delta\rho/\rho$) пленок толщиной 1 мкм при 77 К: монокристаллической Вi (1); мелкоблочной Вi (2); крупноблочной Вi (3); $\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (4).

$R_{12,3}$ и могут быть представлены через компоненты подвижности носителей заряда и их концентрацию:

$$\frac{1}{\rho_{11}} = e\rho u_1^+ + \frac{1}{2}en[u_1^- + u_2^-],$$

$$\rho_{11,33} = \rho_{11} \left[ep(u_1^+)^3 + \frac{1}{2}enu_1^-u_2^-(u_1^- + u_2^-) \right] - \frac{(R_{12,3})^2}{\rho_{11}},$$

$$R_{12,3} = (\rho_{11})^2 [ep(u_1^+)^2 - enu_1^-u_2^-],$$

где ρ_{11} , $\rho_{11,33}$, $R_{12,3}$ – измеряемые компоненты удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла, e – заряд электрона, n и p – концентрация электронов и дырок соответственно, u_1^- , u_2^- , u_1^+ – диагональные компонен-

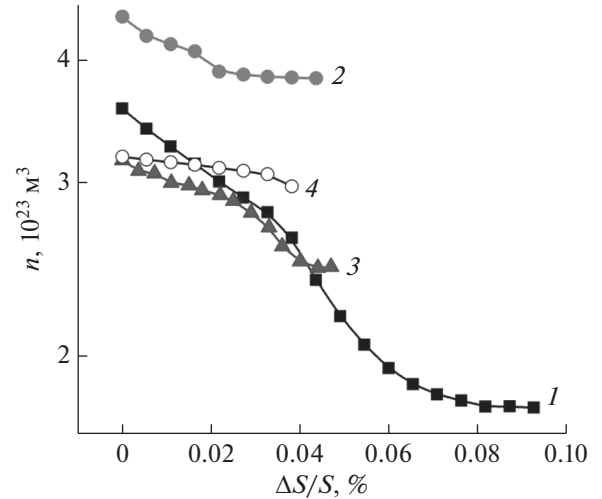


Рис. 3. Зависимость от деформации плоскостного растяжения концентрации носителей заряда пленок толщиной 1 мкм при 77 К: монокристаллической Вi (1); мелкоблочной Вi (2); крупноблочной Вi (3); $\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ (4).

ты тензоров подвижности электронов и дырок при выборе координатных осей вдоль осей симметрии соответствующего эллипсоида поверхности Ферми в висмуте. Результаты расчета концентрации носителей заряда представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, концентрация носителей заряда уменьшается при увеличении деформации плоскостного растяжения.

На основе полученных значений концентрации носителей заряда были определены положения энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня химического потенциала в предположении, что закон дисперсии L -электронов соответствует модели Лэкса:

$$n = \frac{2(2m_{e1}^*m_{e2}^*m_{e3}^*)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} (kT)^{3/2} L_0^{3/2}(\mu_e, \beta),$$

где

$$L_0^{3/2}(\mu, \beta) = \int_0^\infty \frac{\exp(\varepsilon - \mu)}{(\exp(\varepsilon - \mu) + 1)^2} (\varepsilon^2\beta + \varepsilon)^{3/2} d\varepsilon,$$

$\varepsilon = E/kT$, $\mu_e = E_F/kT$, $\beta = kT/E_g$, E – энергия, E_F – уровень химического потенциала электронов, E_g – ширина запрещенной зоны, m_{ei}^* – компоненты тензора эффективной массы электронов в системе координат осей симметрии поверхности Ферми электронов, где $i = 1, 2, 3$.

Закон дисперсии T -дырок был аппроксимирован простой квадратичной моделью:

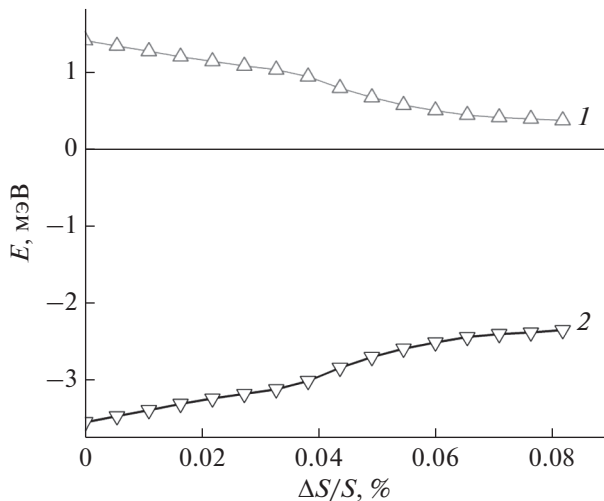


Рис. 4. Положение потолка валентной зоны (1) и дна зоны проводимости (2) монокристаллической пленки висмута толщиной 1 мкм при 77 К в зависимости от деформации плоскостного растяжения.

$$p = \frac{2(2m_{e1}^*m_{e2}^*m_{e3}^*)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3}(kT)^{3/2} F_{1/2}(\mu_p),$$

где

$$F_{1/2}(\mu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp(\varepsilon - \mu) + 1} d\varepsilon,$$

m_{pi}^* – компоненты тензора эффективной массы дырок в системе координат осей симметрии поверхности Ферми дырок, $i = 1, 2, 3$. За компоненты эффективных масс брали соответствующие значения для массивных монокристаллов.

Результаты расчета положения экстремумов на примере монокристаллической пленки висмута представлены рис. 4. Как и концентрация носителей заряда, энергетическое перекрытие уменьшается при увеличении деформации плоскостного растяжения. Аналогичные зависимости концентрации и положения экстремумов от плоскостной деформации были получены в [13, 14] при исследовании пленок на подложках с различным температурным расширением, а также в [4, 15] согласно результатам моделирования из первых принципов зонной структуры пленок, на подложках с несоответствием постоянных решеток. Тем не менее, дискретный набор подложек, пригодных для исследования деформации за счет различия температурного расширения или рассогласования постоянных решеток, не позволил обнаружить обозначенные выше точки перегиба на зависимостях гальваномагнитных и электрических свойств от деформации, а также соответствующих зависимостей концентрации и положения энергетических экстремумов.

Точки перегиба, наблюдаемые на зависимостях гальваномагнитных и электрических свойств, а также зависимостях параметров носителей заряда и зонной структуры, могут быть связаны со сложной структурой валентной зоны пленок висмута и системы висмут–сурьма и, соответственно, недостаточностью двухзонного приближения для описания энергетической структуры спектра носителей заряда в условиях деформации плоскостного растяжения. Для привлечения трехзонной модели авторы предлагают использовать в расчете дополнительные эффекты, например, термоэдс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены результаты исследования гальваномагнитных и электрических свойств тонких пленок в условиях плоскостной деформации, создаваемой новым методом за счет механической купольной деформации подложки. В результате деформации плоскостного растяжения уменьшается концентрация носителей заряда, что согласуется с данными, полученными при исследовании пленок, деформированных другими методами. Обнаружены точки перегиба на зависимостях гальваномагнитных и электрических свойств и параметров носителей заряда в пленках, что может свидетельствовать о сложной структуре валентной зоны пленок исследованных составов. Показана недостаточность использования двухзонной модели для описания энергетического спектра носителей заряда в пленках висмута и системы висмут–сурьма в условиях плоскостной деформации. Для привлечения трехзонной модели авторы предлагают использовать в расчете дополнительные эффекты, например термоэдс.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект FSNZ-2020-0026) и РФФИ (грант № 18-32-00430).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухараев А.А., Звездин А.К., Пятаков А.П., Фетисов Ю.К. // Успехи физических наук. 2018. Т. 188. № 12. С. 1288. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.01.038279>
2. Горев Р.В., Удалов О.Г. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 9. С. 1614. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.09.48099.02N>
3. Ермолаева О.Л., Гусев Н.С., Скорородов Е.В., Рогов В.В., Удалов О.Г. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 9. С. 1623. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.09.48100.03N>
4. Jin F, Gu M., Ma C., Guo E.-J., Zhu J., Qu L., Zhang Z., Zhang K., Xu L., Chen B., Chen F., Gao G.-Y., Rondi-

- nelli J.M., Wu W.* // Nano Lett. 2020. V. 20. № 2. P. 1131.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b04506>
5. *Akturk E., Akturk O.U., Ciraci S.* // Phys.Rev. B. 2016. V. 94. № 1. 014115.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.014115>
 6. *Xi X., Ma C., Liu Z., Chen Z., Ku W., Berger H., Martin C., Tanner D.B., Carr G.L.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. № 15. P. 155701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.155701>
 7. *Won S.S., Seo H., Kawahara M., Glinsek S., Lee J., Kim Y., Jeong C.K., Kingon A.I., Kim S.H.* // Nano Energy. 2019. V. 55. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.068>
 8. *Wang H., Khaikhatay F., Jian J., Huang J., Fan M., Wang H.* // Mater. Res. Bull. 2019. V. 110. P. 120.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.10.016>
 9. *Suslov A.V., Grabov M.V., Komarov V.A., Demidov E.V., Senkevich S.V., Suslov M.V.* // J. Phys. 2019. V. 857. P. 012006.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1281/1/012084>
 10. *Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В.* // Изв. Росс. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 105.
 11. *Грабов В.М., Герега В.А., Демидов Е.В., Комаров В.А., Старицын М.В., Суслов А.В., Суслов М.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. нейтрон. исслед. 2020. № 9. С. 55.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020090058>
 12. *Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В.* // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44631.17>
 13. *Суслов А.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Сенкевич С.В., Суслов М.В.* // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 5. С. 616.
<https://doi.org/10.21883/00000000000>
 14. *Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Сенкевич С.В., Суслов А.В., Суслов М.В.* // Университетский научный журн. 2017. № 35. С. 48.
 15. *Hirahara T., Fukui N., Shirasawa T., Yamada M., Aitani M., Miyazaki H., Matsunami M., Kimura S., Takahashi T., Hasegawa S., Kobayashi K.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 22. P. 227401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.227401>

Galvanomagnetic Properties of Bismuth–Antimony Films under Conditions of Planar Tensile Strain

V. M. Grabov¹, E. V. Demidov¹, V. A. Komarov¹, S. V. Senkevich², A. V. Suslov^{1, *}

¹ *Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia*

² *Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: a.v_suslov@mail.ru*

The results of a study of the resistivity, magnetoresistance, and Hall coefficient of thin films of bismuth and the bismuth–antimony system on a borosilicate glass substrate under plane tensile strain are presented. The deformation was created by a specially developed method that allows changing its magnitude directly during the measurement of the film properties. The films were obtained by thermal evaporation in a vacuum. Varying the technological modes made it possible to obtain films of various structures: from small-blocks to single-crystal. Based on the experimental results, within the framework of the two-band approximation, the concentrations of charge carriers and the positions of the energy extrema of the valence and conduction bands relative to the chemical potential level were calculated. It is shown that the two-band approximation is insufficient for describing the properties of films of the studied compositions under plane tensile strain.

Keywords: thin films, bismuth, antimony, glass, galvanomagnetic properties, deformation, tensile strain, two-band approximation.