

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2022

Исследование радиационных дефектов в металлическом молибдене и тантале методом EXAFS <i>В. А. Андрианов, К. А. Бедельбекова, А. Л. Ерзинкян, А. Л. Тригуб</i>	3
Магнитосопротивление пленок Co_2FeAl на А-плоскости сапфира <i>Л. А. Фомин, И. В. Маликов, В. А. Березин</i>	11
Влияние фазового сдвига импульса внешнего магнитного поля при напылении покрытий методом электрического взрыва проводника <i>Г. П. Гололобов, А. Н. Власов, М. В. Дубков, Д. В. Суворов, Е. В. Сливкин, М. С. Тыщенко</i>	16
Макрозаполнение магнитоэкситонного уровня в режиме квантового эффекта Холла <i>Б. Д. Кайсин</i>	21
Образование частиц в зоне коронного разряда <i>В. А. Загайнов, В. В. Максименко, Н. П. Калашников, И. Е. Аграновский, В. Д. Чаусов, Д. К. Загайнов</i>	27
Селективное распыление стали Еврофер дейтериевой плазмой <i>А. В. Голубева, Б. И. Хрипунов, В. Х. Алимов, Н. П. Бобыр, Д. А. Терентьев, Е. В. Кукуева</i>	34
Особенности обработки кластерными ионами аргона поликристаллических пленок AlN на подложках из ситалла и Si <i>И. В. Николаев, Н. Г. Коробейщиков, П. В. Гейдт, Н. А. Чириков, В. И. Струнин</i>	46
Измерение индекса кристалличности высокочистого кварца на различных этапах обогащения и исследование его структуры методами рентгеноструктурного анализа и дифракции обратно рассеянных электронов <i>М. Д. Зимин, А. П. Жабоедов, С. С. Колесников, А. И. Непомнящих</i>	51
Характеризация зернистой структуры эпитаксиального слоя низкотемпературного GaAs на подложке Si(100) методами электронной микроскопии <i>В. А. Сазонов, Н. И. Боргардт, В. Н. Кукин, И. П. Казаков</i>	57
Пространственное распределение вторичных ионов для монокристаллических и аморфных мишеней <i>К. А. Толпин, В. Е. Юрасова</i>	65
Ионизационно-рекомбинационный процесс как средство индикации степени фокусировки пучка заряженных частиц или ионизирующего излучения <i>С. В. Блажевич, А. В. Носков</i>	71
Новые полупроводниковые адсорбенты – твердые растворы соединений типа $A^{II}B^{VI}$ <i>И. А. Кировская</i>	76
Методика аттестации трековых мембран с использованием компьютерного зрения <i>Н. В. Кузнецов, С. А. Бедин</i>	84
Изучение адсорбции натрия в расплавах бинарной системы Pb–Na методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии <i>Б. С. Карамурзов, Х. Х. Калажиков, З. Х. Калажиков, М. Х. Понежев, В. А. Созаев, А. Х. Шерметов, Н. С. Реутская</i>	90
Повышение активности низкотемпературного окисления молекул оксида углерода на поверхности металлооксидной системы Au/Al ₂ O ₃ /Mo(110) за счет туннелирования заряда сквозь оксидную пленку <i>Т. Т. Магкоев</i>	96
Поглощение нейтронов в слоистой структуре <i>Ю. В. Никитенко</i>	104
Суперзеркало для антинейтронов <i>Ю. В. Никитенко, А. Е. Суханов</i>	109

Contents

No. 7, 2022

Study of Radiation Defects in Metal Molybdenum and Tantalum by the EXAFS Method <i>V. A. Andrianov, K. A. Bedelbekova, A. L. Erzhinkyan, A. L. Trigub</i>	3
Magnetoresistance of Co ₂ FeAl Films on A-Sapphire Plane <i>L. A. Fomin, I. V. Malikov, V. A. Berezin</i>	11
Effect of Phase Shift Pulse of External Magnetic Field at Coating Deposition by Electric Explosion <i>G. P. Gololobov, A. N. Vlasov, M. V. Dubkov, D. V. Suvorov, E. V. Slivkin, M. S. Tishchenko</i>	16
Macrofilling the Magnetoexciton Level in the Quantum Hall Effect Regime <i>B. D. Kaysin</i>	21
Particle Generation in the Corona Discharge <i>V. A. Zagaynov, V. V. Maksimenko, N. P. Kalashnikov, I. E. Agranovski, V. D. Chausov, D. K. Zagaynov</i>	27
Selective Sputtering of Eurofer Steel by Deuterium Plasma <i>A. V. Golubeva, B. I. Khripunov, V. Kh. Alimov, N. P. Bobyr, D. A. Terentyev, E. V. Kukueva</i>	34
Features of Processing of Polycrystalline AlN Films on Glass-Ceramics and Si Substrates with Argon Cluster Ions <i>I. V. Nikolaev, N. G. Korobeishchikov, P. V. Geydt, N. A. Chirikov, V. I. Strunin</i>	46
Measurement of the Crystallinity Index of High-Purity Quartz at Various Stages of Separation and Study of Its Structure by X-Ray Diffraction and Electron Backscatter Diffraction <i>M. D. Zimin, A. P. Zhaboedov, S. S. Kolesnikov, A. I. Nepomnyashchikh</i>	51
Electron Microscopy Study of Grain Structure of Low Temperature GaAs Epitaxial Layer Grown on Si(100) Substrate <i>V. A. Sazonov, N. I. Borgardt, V. N. Kukin, I. P. Kazakov</i>	57
Spatial Distribution of Secondary Ions from Single Crystal and Amorphous Targets <i>K. A. Tolpin, V. E. Yurasova</i>	65
Ionization-Recombination Process as a Means of Indicating the Degree of Focusing of a Beam of Charged Particles or Ionizing Radiation <i>S. V. Blazhevich, A. V. Noskov</i>	71
New Semiconductor Adsorbents – Solid Solutions of A ^{II} B ^{VI} Type Compounds <i>I. A. Kirovskaya</i>	76
Method for Certification of Track Membranes Using Computer Vision <i>N. V. Kuznetsov, S. A. Bedin</i>	84
Study of Sodium Adsorption in Melts of the Pb–Na Binary System by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Methods <i>B. S. Karamurzov, Kh. Kh. Kalazhokov, Z. Kh. Kalazhokov, M. Kh. Ponegev, V. A. Sozaev, A. Kh. Shermetov, N. S. Reutskaya</i>	90
Increasing the Efficiency of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide on the Surface of Au/Al ₂ O ₃ /Mo(110) Metal/Oxide System via the Charge Tunneling through the Oxide Layer <i>T. T. Magkoev</i>	96
Neutron Absorption in a Layered Structure <i>Yu. V. Nikitenko</i>	104
Supermirror for Antineutrons <i>Yu. V. Nikitenko, A. E. Sukhanov</i>	109

УДК 538.97:539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ МОЛИБДЕНЕ И ТАНТАЛЕ МЕТОДОМ EXAFS

© 2022 г. В. А. Андрианов^a, *, К. А. Бедельбекова^b, А. Л. Ерзинкян^a, А. Л. Тригуб^c^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики, Москва, 119991 Россия^bИнститут ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан^cНИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

*e-mail: andrva22@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 27.09.2021 г.

Радиационные дефекты, возникающие при высокодозной имплантации ионов ^{57}Fe в матрицы тугоплавких металлов Мо и Та, изучены методом EXAFS-спектроскопии в области K -края поглощения Fe. Концентрация атомов Fe, рассчитанная по программе SRIM, на глубине ≈ 300 нм составляла 2.5 ат. %, концентрация радиационных дефектов превышала 100 сна. Определены положения атомов Fe в образцах после имплантации и после дополнительного отжига при 700°C . В Мо атомы Fe преимущественно локализируются в позициях замещения в кристаллической ОЦК-решетке. Анализ спектров EXAFS показывает, что в первой координационной сфере Fe присутствуют в среднем 1.4 атомных вакансий, что соответствует концентрации вакансий около 24 ат. %. В матрице Та атомы Fe локализованы более сложным образом. Для анализа данных были проведены расчеты модельных EXAFS-спектров для типичных атомных конфигураций Fe в матрице Та, возникающих в результате облучения. Учет релаксации кристаллического окружения атомов Fe был выполнен методом функционала электронной плотности. Сравнение экспериментальных спектров с расчетными показал, что атомы Fe локализируются в Та в нескольких позициях, включая позиции внедрения и замещения. Отжиг ведет к изменению координации и частичной сегрегации атомов Fe. Данные EXAFS согласуются с ранее опубликованными данными мессбауэровской спектроскопии. Продемонстрировано, что метод EXAFS позволяет более точно определить конфигурации дефектов, возникающих при облучении.

Ключевые слова: EXAFS-спектроскопия, Мо, Та, Fe, имплантация, SRIM, радиационные дефекты, теория функционала электронной плотности, позиции внедрения, позиции замещения, вакансии.

DOI: 10.31857/S1028096022070020

ВВЕДЕНИЕ

Физика радиационных повреждений важна при эксплуатации существующих ядерных реакторов и при создании новых ядерных и термоядерных устройств. Материалы, находящиеся в активных зонах, должны быть устойчивы к воздействию интенсивных потоков не только нейтронов, но также протонов и α -частиц. Основным материалом, который планируется использовать в передней стенке термоядерного реактора, — это вольфрам. Другими тугоплавкими материалами, которые могут быть также использованы в различных ядерных устройствах, являются металлические Мо и Та и сплавы на их основе. Оба металла имеют кристаллические ОЦК-решетки, обладают коррозионностойкими свойствами и характеризуются высокими температурами плавления — 2620 и 2996°C соответственно.

Как известно, первичными радиационными дефектами являются вакансии и внедренные атомы. При облучении при комнатной или более высокой температуре происходит сегрегация точечных дефектов, образование дислокаций и дислокационных петель, а также вакансионных кластеров и полостей; возможны также процессы фазообразования [1]. Дислокации и объемные дефекты могут быть исследованы с помощью электронных микроскопов. Однако при изучении точечных дефектов и дефектов малых размеров недостаточно разрешения и избирательности электронной спектроскопии. В этом случае могут быть использованы локальные методы, такие как эффект Мессбауэра и EXAFS-спектроскопия (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — протяженная тонкая структура поглощения рентгеновских лучей). В настоящей работе метод EXAFS был при-

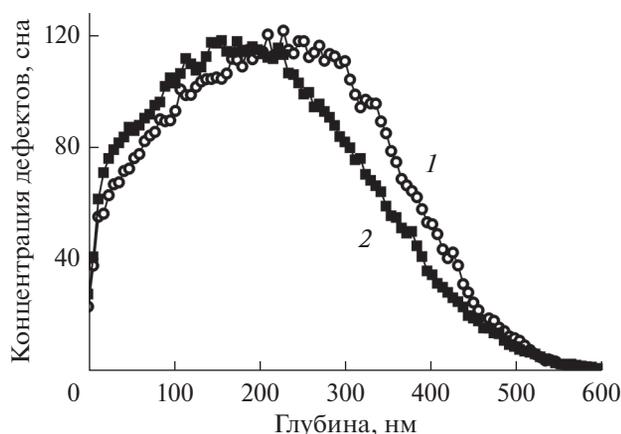


Рис. 1. Концентрация дефектов после имплантации ^{57}Fe в Мо (1) и Та (2) как функция глубины. Расчеты по программе SRIM; энергии смещения для атомов Мо ($E_d = 60$ эВ) и для Та ($E_d = 90$ эВ).

менен для изучения радиационных повреждений в металлических Мо и Та, подвергнутых высокодозному облучению.

Для создания радиационных дефектов образцы Мо и Та были облучены ускоренными ионами изотопа $^{57}\text{Fe}^+$. Облучение на ускорителях является стандартным методом создания радиационных дефектов. Это метод позволяет за относительно короткое время создавать необходимую дозу облучения и варьировать тип и энергию облучаемых ионов. В настоящей работе концентрация имплантированных ионов ^{57}Fe в поверхностном слое составила около 2.5 ат. %. Толщина имплантированного слоя, рассчитанная по программе SRIM [2], составляла 600 нм, концентрацию дефектов оценивали по количеству смещений на атом (сна) матрицы, которая принимала значения до 120 сна.

Синхротронный метод EXAFS при регистрации поглощения рентгеновских лучей вблизи K -края поглощения атомов Fe дает непосредственную информацию о ближайшем окружении имплантированных атомов. Данные EXAFS и мессбауэровской спектроскопии, полученные на тех же образцах [3], должны давать согласованную и более полную информацию о локализации атомов Fe в матрицах Мо и Та в условиях высокодозного облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые образцы представляли собой металлические фольги Мо и Та толщиной 20 мкм и площадью 10×10 мм². Фольги получали путем многократной холодной прокатки исходных массивных образцов. Рекристаллизационный отжиг проводили в вакууме 5×10^{-6} мм рт. ст. в течение

2 ч при температурах 800–1000°C. Чистота исходных Мо и Та была не хуже 99.9%.

Облучение ионами $^{57}\text{Fe}^+$ с энергией 1 МэВ проводили на ускорителе тяжелых ионов в Институте ядерной физики (г. Алматы, Республика Казахстан). Ионы ^{57}Fe инжектировались из металлического железного диска, обогащенного до 95% изотопом ^{57}Fe . Плотность ионного тока поддерживали в интервале 50–100 нА/см². Флюенс ионного потока для всех образцов составил 5×10^{16} ион/см². Образцы облучали при комнатной температуре.

Профиль концентрации имплантированных атомов Fe и количество первичных дефектов (вакансий и выбитых атомов матрицы) рассчитывали с помощью программы SRIM [2]. Для обеих матриц общая толщина имплантированного слоя составляла примерно 600 нм; максимальная концентрация атомов $^{57}\text{Fe} \approx 2.5$ ат. % на глубине 270–300 нм. Концентрация первичных дефектов была максимальной на глубине примерно 200 нм и составляла для Мо и для Та ≈ 120 сна (рис. 1). Столь большие величины означают предельно сильное воздействие облучения на вещество.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER в геометрии Брэгга–Брентано. В образцах присутствовала только исходная ОЦК-фаза, дополнительные фазы не обнаружены [3]. Параметр решетки, полученный с облученной стороны для Мо $a_{\text{обл}} = 3.142$ Å, был несколько меньше стандартных значений $a_{\text{ст}} = 3.147$ Å, а для Та $a_{\text{обл}} = 3.304$ Å немного превышал стандартное значение $a_{\text{ст}} = 3.299$ Å. Наблюдалось уменьшение размеров кристаллического зерна на облученной поверхности по сравнению с тыльной стороной фольги: в молибдене размер зерна уменьшился от 96 до 59 нм, т.е. в 1.6 раза, а в тантале более существенно – от 62 до 28 нм, т.е. в 2.2 раза.

EXAFS-спектры были измерены в Синхротронном центре Курчатовского института (Москва) [4]. В работе были исследованы по два образца каждой матрицы: цифрой 1 обозначали образцы, полученные непосредственно после облучения ионами ^{57}Fe (Мо-1 и Та-1), цифрой 2 – половина исходных образцов: после облучения они были отожжены в вакууме при температуре 700°C в течение 2 ч (Мо-2 и Та-2). Известно [5], что при этой температуре заметную подвижность имеют межузельные атомы и вакансии, однако подвижность собственно атомов Мо, Та и Fe мала, и рекристаллизация структуры не происходит. В [5] указано, что при этой температуре ожидается выход межузельных атомов на границы зерен и сегрегация вакансий в кластеры и полости.

Измерения образцов Мо и Та методом EXAFS были проведены в флуоресцентном режиме в об-

ласти энергии *K*-края поглощения Fe. Таким образом, были получены данные о координационном окружении имплантированных атомов Fe. Ранее те же образцы были использованы для мессбауэровских исследований [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры EXAFS

На рис. 2а приведены спектры EXAFS атомов Fe, имплантированных в Mo. Кривая 1 соответствует исходному образцу Mo-1, кривая 2 – образцу Mo-2, который был дополнительно отожжен при температуре 700°C. Из сравнения данных рис. 2а видно, что отжиг не вызывает существенных изменений в спектрах EXAFS и, следовательно, в локализации атомов Fe. В случае отожженного образца пики EXAFS становятся более узкими и имеют большую амплитуду. Это указывает на уменьшение дефектов в кристалле в результате отжига.

На рис. 2б изображено распределение атомов по координационным сферам для идеальной ОЦК-решетки Mo. По оси *Y* отложено отношение числа атомов в *i*-й координационной сфере N_i к квадрату радиуса этой сферы R_i^2 . Амплитуда пиков EXAFS пропорциональна этой величине [6]. Из сравнения рис. 2а и 2б видно, что положение атомов в ОЦК-решетке Mo близко к максимумам экспериментальных спектров EXAFS. Это означает, что атомы Fe преимущественно занимают позиции замещения в Mo.

Кривая 3 на рис. 2а показывает результат математической обработки экспериментальных данных для образца Mo-1 в модели ОЦК-решетки в

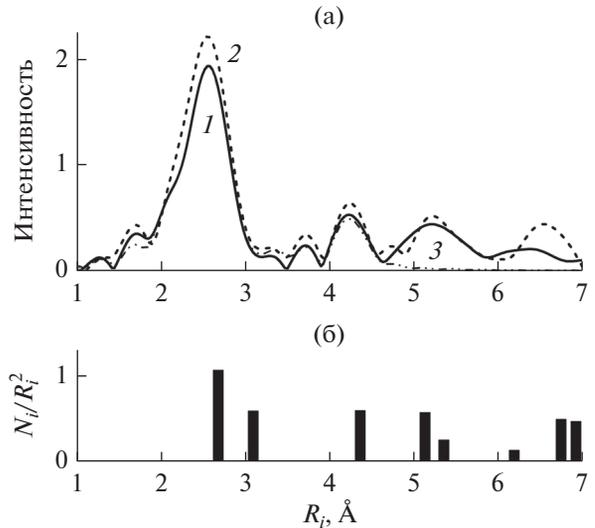


Рис. 2. Спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Mo: а – экспериментальные данные для образцов Mo-1 (1), Mo-2 (2), расчет (3); б – распределение атомов по координационным сферам в идеальной ОЦК-решетке Mo.

пределах трех координационных сфер. Расчетная кривая проходит близко к кривой Mo-1 и позволяет более точно определить расстояния между атомами Fe и окружающими атомами, а также число атомов в ближайших координационных сферах. Аналогичная обработка была выполнена и для данных Mo-2. Результаты обработки данных для образцов Mo-1 и Mo-2 приведены в табл. 1.

Из обработки спектров EXAFS образца Mo-1 следует, что атомы Fe занимают позиции замеще-

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных спектров EXAFS образцов Mo-1 и Mo-2

Атомы в <i>i</i> -й координационной сфере Fe	$R_i, \text{Å}$	Координационное число N_i	N_{th}	ΔN_i
Mo-1, после облучения				
<i>i</i> = 1, Mo	2.70	5.8	8	1.9
<i>i</i> = 1, Fe	2.59	0.3		
<i>i</i> = 2, Mo	3.08	4.6	6	1.4
<i>i</i> = 3, Mo	4.43	8.7	2	3.3
Mo-2, после отжига				
<i>i</i> = 1, Mo	2.71	4.6	8	2.6
<i>i</i> = 1, Fe	2.45	0.8		
<i>i</i> = 2, Mo	3.10	3.1	6	2.9
<i>i</i> = 3, Mo	4.43	9.6	12	2.4

Примечание: *i* – номер координационной сферы, R_i – расстояние от атома Fe до соседних атомов в *i*-й сфере, N_i – число атомов в *i*-й координационной сфере Fe, N_{th} – теоретическое значение для числа атомов в *i*-й координационной сфере, ΔN_i – число вакансий в *i*-й координационной сфере.

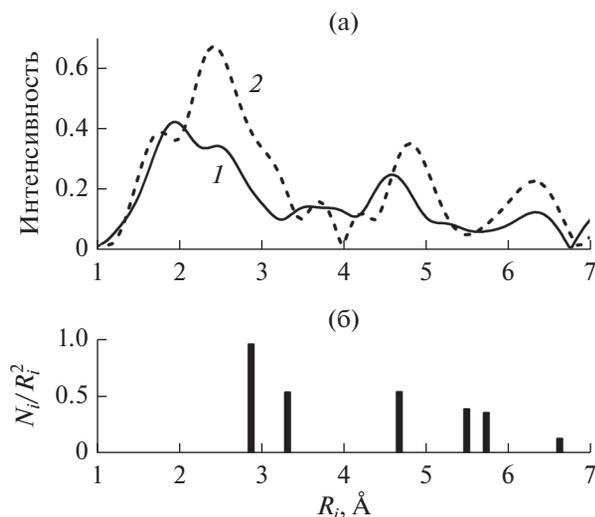


Рис. 3. Спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Ta: а – экспериментальные данные для образцов Та-1 (1), Та-2 (2); б – распределение атомов по координационным сферам в идеальной ОЦК-решетке Та.

ния в ОЦК-решетке Mo: в первой координационной сфере вокруг атомов Fe расположены в среднем 5.9 атомов Mo и 0.3 атома Fe, и 1.9 позиции вакантны. Это соответствует концентрации Fe ≈ 3.7 ат. % и концентрации вакансий 24 ат. %. Во второй координационной сфере концентрация вакансий почти такая же – 23 ат. %. Концентрация Fe близка к данным SRIM ≈ 2.5 ат. %, а концентрация вакансий существенно меньше данных SRIM (≈ 100 сна). Эти данные подтверждают положение о том, что результаты расчетов по программе SRIM числа выбитых атомов матрицы и образовавшихся вакансий следует рассматривать лишь как начальное приближение [7]. Локальный перегрев и последующая рекристаллизация в области трека, рекомбинация дефектов, их уход на границы зерен и целый ряд других процессов приводят к существенному уменьшению концентрации радиационных дефектов и в результате к сохранению исходной ОЦК-фазы [3, 7].

Обработка данных EXAFS для образца Mo-2 (табл. 1) также свидетельствует о том, что атомы Fe занимают позиции замещения, однако отжиг приводит к заметному увеличению среднего количества соседних атомов Fe в ближайшем окружении, что свидетельствует о частичной сегрегации Fe. Кроме того, среднее количество вакансий в первой, второй и третьей координационных сферах увеличивается до 30%. Это может указывать на образование кластеров, содержащих несколько атомов Fe и вакансий в ближайшем окружении.

Данные EXAFS для Mo согласуются с данными мессбауэровских экспериментов [3], в которых было показано, что 90% атомов Fe занимают

позиции замещения и имеют синглетный спектр. Следует отметить, что 10% интенсивности мессбауэровского спектра описывали квадрупольным дублетом. Данные EXAFS свидетельствуют о том, что атомы Fe локализуются только в позициях замещения, поэтому можно предположить, что мессбауэровский дублет также относится к позициям замещения, однако в сильно несимметричном окружении.

На рис. 3а приведены экспериментальные спектры EXAFS для атомов Fe, имплантированных в Ta. Кривая 1 соответствует исходному образцу Та-1, кривая 2 – образцу Та-2, который был дополнительно отожжен при температуре 700°C. Из рисунка видно, что отжиг вызывает заметные изменения спектров EXAFS и, следовательно, локализацию атомов Fe. На рис. 3б изображено распределение атомов по координационным сферам в идеальной ОЦК-решетке Та. Из сравнения спектров EXAFS Fe (рис. 3а) и позиций атомов в решетке Та (рис. 3б) видно, что локализация атомов Fe не соответствует позициям замещения. Отметим, что экспериментальные данные в области первой и второй координационных сфер свидетельствуют о том, что атомы Та располагаются заметно ближе к атомам Fe, чем в невозмущенной (идеальной) решетке.

Анализ данных EXAFS

Для анализа экспериментальных данных были проведены расчеты спектров EXAFS для типичных атомных конфигураций Fe в матрице Ta, возникающих в результате облучения: атом Fe в позиции замещения, смешанная гантель Fe–Ta в позиции внедрения, одна и две вакансии в ближайшем окружении Fe, сегрегация атомов Fe и ряд других конфигураций. В расчетах учитывали, что атомный радиус Fe существенно меньше ($R_0(\text{Fe}) = 1.22 \text{ \AA}$), чем радиусы атомов Mo и Ta: $R_0(\text{Mo}) = 1.36 \text{ \AA}$, $R_0(\text{Ta}) = 1.43 \text{ \AA}$ [8]. Поэтому матрица Ta, и в меньшей степени Mo, сжимается вокруг атомов Fe. Релаксация (деформация) локального окружения происходит и в тех случаях, когда вблизи атомов Fe локализуются радиационные дефекты, такие как вакансии и атомы внедрения. Расчеты положений атомов были выполнены на основе теории функционала электронной плотности с использованием пакета программ QUANTUM ESPRESSO [9]. Оптимизацию кристаллической структуры проводили в суперячейке, содержащей $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек Ta, с использованием алгоритма Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno [10].

Еще один момент, который следует учитывать при анализе экспериментальных данных EXAFS, – это дополнительный сдвиг максимумов спектра в сторону меньших расстояний R из-за фазового

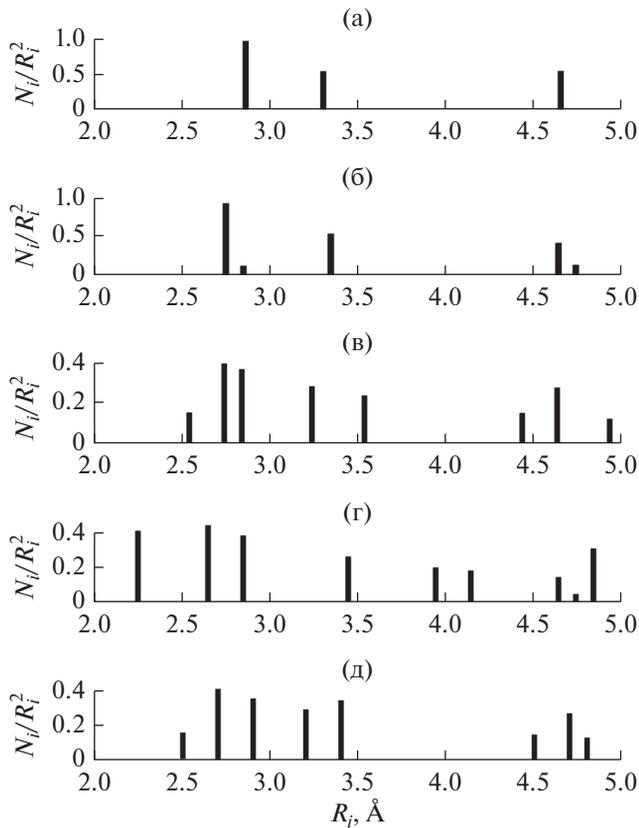


Рис. 4. Положения атомов Та вокруг атома Fe для различных типов дефектов с учетом релаксации кристаллической решетки: а – идеальная ОЦК-решетка Та; б – позиция замещения Fe в Та; в – позиция замещения с одной вакансией; г – позиция внедрения, гантель Fe–Та вдоль направления $\langle 111 \rangle$; д – два ближайших атома Fe в позициях замещения.

сдвига при рассеянии электронной волны на соседних атомах. Расчеты EXAFS-спектров были выполнены по программе FEFF8 в приближении потенциала muffin-tin в рамках теории полного многократного рассеяния [11]. В расчетах использовали положения атомов Та в деформированной решетке, полученные на основе теории функционала электронной плотности. Учет структурного разупорядочения проведен путем заданием фактора Дебая–Уоллера, равного 0.01 \AA^2 . Кроме того, был проведен расчет спектров EXAFS для типичных фаз системы Fe–Та: α -Fe, Fe₂Та и Fe₇Та₆.

На рис. 4 показаны распределения атомов по координационным сферам вокруг атома Fe для различных типов дефектов. На рис. 4а приведены данные для идеальной решетки Та. Деформация решетки в случае Fe в позиции замещения учтена на рис. 4б: видно, что линии первой и третьей координационных сфер расщепляются. Введение одной вакансии в первую координационную сферу атомов Fe в позиции замещения еще больше расщепляет и сдвигает линии (рис. 5в). Наиболее

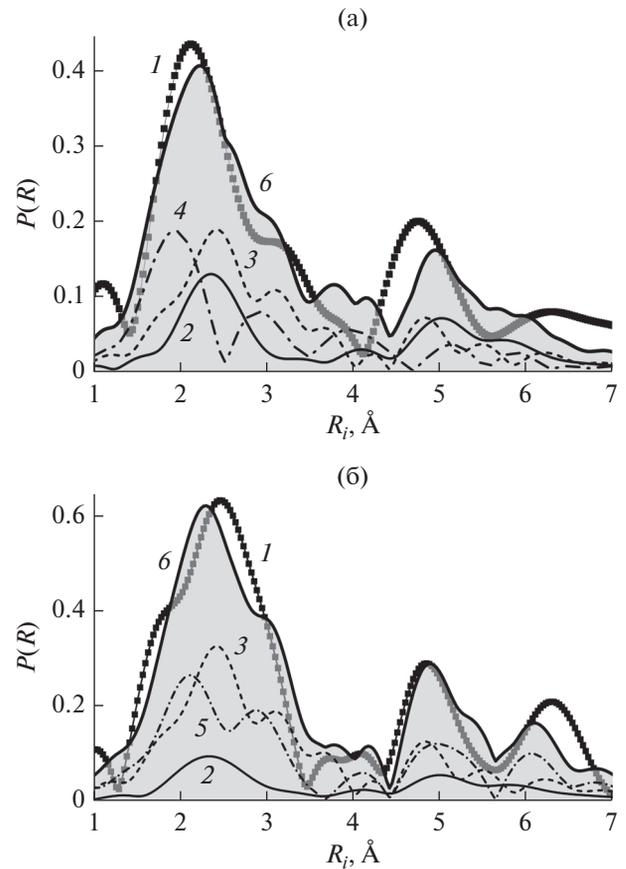


Рис. 5. Разложение экспериментальных спектров EXAFS образца Та-1 непосредственно после облучения (а) и образца Та-2 после облучения и отжига при 700°C (б) на три расчетных спектра: 1 – экспериментальные данные; 2 – атомы Fe в позициях замещения; 3 – одна вакансия вблизи атома Fe в позициях замещения; 4 – атомы Fe в позициях внедрения вдоль диагонали $\langle 111 \rangle$; 5 – два соседних атома Fe в позициях замещения; 6 – суммарная расчетная кривая.

сильные изменения окружения происходят, если атомы Fe занимают позиции внедрения, образуя смещенную гантель Fe–Та вдоль направления $\langle 111 \rangle$ (рис. 5г). В этом случае атомы Fe наиболее сильно приближаются к атомам Та до расстояния 2.25 \AA . На рис. 4д показано окружение атома Fe в позиции замещения, когда в ближайшей сфере находится атом Fe.

Сравнение экспериментальных спектров EXAFS с расчетными показало, что ни один из расчетных спектров не может удовлетворительно описать экспериментальные данные для Та. Также не было обнаружено образование фаз системы Fe–Та. Следовательно, оба спектра, и Та-1 и Та-2, соответствуют нескольким дефектным атомным конфигурациям.

На рис. 5 приведено разложение экспериментальных спектров EXAFS на три расчетных спектра. Подгонка спектров была проведена методом

Таблица 2. Характерная энергия точечных дефектов и энергия локализации атома Fe в матрице Mo по данным [12]

№	Энергия образования дефектов	$E(\text{Mo})$, эВ
1	Энергия образования вакансии	2.59
2	Минимальная энергия образования позиции внедрения, гантель Mo–Mo вдоль направления $\langle 111 \rangle$	7.37
3	Энергия локализации атома Fe в позиции замещения	1.0
4	Энергия локализации атомов Fe в позиции внедрения в виде гантели Fe–Mo вдоль направления $\langle 111 \rangle$	3.8
5	Энергия локализации атомов Fe в позиции внедрения в виде гантели Fe–Mo вдоль направления $\langle 110 \rangle$	3.6
6	Энергия связи Fe с вакансией, $E_{\text{Fe}-V}$	0.4
7	Энергия связи Fe с ближайшим атомом Fe в позициях замещения, $E_{\text{Fe}-\text{Fe}}$	0.2

наименьших квадратов без учета ошибок. Спектр Та-1, полученный непосредственно после облучения (рис. 5а), содержит следующие вклады: позиция замещения (кривая 2), позиция замещения с вакансией в ближайшем окружении (кривая 3) и позиция внедрения Fe–Ta вдоль диагонали $\langle 111 \rangle$ (кривая 4).

Спектр Та-2 после облучения и отжига (рис. 5б) также содержит позиции: замещения (кривая 2) и замещения с вакансией (кривая 3), однако вместо позиции внедрения присутствует позиция замещения с ближайшим соседним атомом Fe (кривая 5). Иными словами, при отжиге происходит частичная сегрегация атомов Fe. Суммарные расчетные кривые на рис. 5а, 5б описывают общие особенности экспериментальных данных, однако точного совпадения не происходит. С учетом этого приведенное разложение на компоненты носит скорее качественный характер. Отсутствие более точного описания эксперимента, по видимому, связано с тем, что множественные нарушения кристаллической решетки нельзя описать только ослаблением фактора Дебая–Уоллера до величины 0.01 \AA^2 .

Полученные данные согласуются с теоретическими расчетами для примесных атомов Fe в матрице Mo [12]. Близкие значения энергии образования дефектов и энергии связи были также получены для матрицы W [8]. К сожалению, непосредственные расчеты для матрицы Ta неизвестны. В табл. 2 приведены данные расчетов для матрицы Mo [12]. Можно ожидать, что атомы Fe в матрице Ta имеют энергию, близкую к данным табл. 2.

Для молибдена в [12] даны следующие значения энергии: энергия образования вакансии +2.59 эВ, минимальная энергия образования позиции внедрения +7.37 эВ, которая соответствует гантели Mo–Mo, ориентированной вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Энергия локализации атома Fe в позиции замещения также положительна и равна +1 эВ, что коррелирует с нерастворимостью Fe в Mo. Энергия образования позиции внедрения для атомов Fe в виде гантели Fe–Mo составляет +3.8 эВ вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и +3.6 эВ вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Атомы Fe в Mo имеют положительную энергию связи с вакансией ($E_{\text{Fe}-V} = +0.4 \text{ эВ}$) и положительную энергию связи с соседним атомом Fe в позициях замещения ($E_{\text{Fe}-\text{Fe}} = +0.2 \text{ эВ}$). Положительная энергия связи соответствует энергетически выгодной конфигурации.

В облученном образце Та-1 данные EXAFS о локализации Fe в позициях замещения, внедрения и вблизи вакансии (рис. 5а) согласуются с данными расчетов в табл. 2. При отжиге при температуре $T = 700^\circ\text{C}$ внедренные атомы и вакансии приобретают заметную подвижность, в то же время атомы Та остаются практически неподвижными. В результате в спектре EXAFS, полученном после отжига (рис. 5б), позиции внедрения исчезают, и остаются позиции замещения и позиции вблизи вакансии. Кроме того, наблюдается частичная сегрегация атомов Fe с образованием кластеров из двух соседних атомов Fe.

Мессбауэровский спектр ^{57}Fe , имплантированного в Та, состоял из уширенного синглета (83% интенсивности) и квадрупольного дублета

(17% интенсивности), отвечающего атомам Fe, локализованным в поверхностном слое [3]. Предполагалось, что синглетные состояния соответствуют как позициям замещения, так и позициям внедрения. Данные EXAFS подтверждают это предположение и дают более подробную информацию о локализации атомов Fe до и после отжига.

Для детального анализа температурного поведения радиационных дефектов в Mo и Ta можно предложить измерения EXAFS-спектров при изохронном отжиге облученных образцов. Для анализа данных желательнее провести теоретическое рассмотрение методами молекулярной динамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имплантиация атомов ^{57}Fe в матрицы тугоплавких металлов Mo и Ta изучена методом EXAFS-спектроскопии в области K -края поглощения Fe. Согласно расчетам SRIM при выбранных параметрах облучения (энергия ионов ^{57}Fe 1 МэВ и флюенс 5×10^{16} ион/см²) имплантация Fe происходила на глубину около 600 нм, при этом создавался предельно сильный уровень радиационных повреждений – более 100 сна. Однако экспериментальные данные указывают на сохранение исходной ОЦК-фазы. Это означает, что имплантация ионов Fe сопровождалась формированием тепловых импульсов, которые вызывали локальный перегрев материала вдоль треков и последующую рекристаллизацию, в значительной степени уменьшающую число радиационных дефектов, что позволяло сохранить исходную ОЦК-фазу.

Результаты, полученные методом EXAFS, согласуются с мессбауэровскими данными. В Mo атомы Fe преимущественно локализируются в позициях замещения. Анализ спектров EXAFS показывает, что в первой координационной сфере Fe локализовано в среднем 1.4 атомных вакансий, что соответствует концентрации вакансий около 24 ат. %.

В матрице Ta атомы Fe локализованы более сложным образом. Для анализа экспериментальных данных были проведены расчеты модельных спектров EXAFS для типичных атомных конфигураций Fe в матрице Ta, возникающих в результате облучения. Учет релаксации кристаллического окружения атомов Fe был выполнен методом функционала электронной плотности. Сравнение экспериментальных спектров с расчетными показал, что атомы Fe локализируются в Ta в нескольких позициях. В исходном образце, облученного которого проводили при комнатной температуре, атомы Fe находились в позициях замещения, внедрения и позициях замещения с вакансией в ближайшем окружении. После отжига образца при 700°C в течение 2 ч локализация Fe в матрице

Ta изменялась: позиции внедрения исчезали, сохранялись позиции замещения и позиции вблизи вакансии, и образовывались позиции с двумя соседними атомами Fe. Таким образом, продемонстрировано, что метод EXAFS позволяет более точно определить конфигурации дефектов, которые возникают при облучении.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках научных программ Института ядерной физики им. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” и Института ядерной физики Республики Казахстан. Теоретические расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов МЦК НИЦ “Курчатовский институт” (<http://computing.nrcki.ru>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вас Г.С.* Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.
2. Program SRIM. <http://www.srim.org/>.
3. *Andrianov V.A., Bedelbekova K.A., Ozernoy A.N., Vereshchak M.F., Manakova I.A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2020. V. 475. P. 71. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.035>
4. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
5. *Downey M.E., Eyre B.L.* // Philosoph. Mag. 1965. V. 11. № 109. P. 53. <http://doi.org/10.1080/14786436508211924/>
6. *Фетусов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Ред. Асланов Л.А. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
7. *Nordlund K., Zinkle St.J., Sand A.E., Granberg F., Averback R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S.L., Simeone D.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 450. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.027>
8. *Yan W.-Li, Zhou H.-Bo, Jin Sh., Zhang Y., Lu G.-H.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 456. P. 260. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.045>
9. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
10. *Fletcher R.* Practical Methods of Optimization (2nd ed.) New York: John Wiley & Sons, 2017. 456 p.
11. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120>
12. *Yang K.J., Liu Y.-L., Liu Zh.-Li, Yao Q., Shao P., Zhang X., Han Q.-F., Ma Y.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 527. P. 151805. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151805>

Study of Radiation Defects in Metal Molybdenum and Tantalum by the EXAFS Method

V. A. Andrianov¹ *, K. A. Bedelbekova², A. L. Erzinkyan¹, A. L. Trigub³

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

²Institute of Nuclear Physics of the Republic of Kazakhstan, Almaty, 050032 Kazakhstan

³National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

*e-mail: andrva22@mail.ru

Radiation defects arising from high-dose implantation of $^{57}\text{Fe}^+$ ions into matrices of refractory metals Mo and Ta were studied by EXAFS spectroscopy in the region of the Fe *K* absorption edge. The concentration of Fe atoms, calculated using the SRIM program, at a depth of ≈ 300 nm was 2.5 at. %, the concentration of radiation defects exceeded 100 dpa. The positions of Fe atoms in the samples after implantation and after additional annealing at 700°C were determined. In Mo, Fe atoms were predominantly localized in substitutional positions in the bcc lattice. An analysis of the EXAFS spectra showed that, on average, 1.4 atomic vacancies were in the first coordination sphere of Fe, which corresponded to a vacancy concentration of about 24 at. %. In the Ta matrix, Fe atoms were localized in a more complex manner. To analyze the data, we calculated the model EXAFS spectra for typical atomic configurations of Fe atoms in the Ta matrix arising as a result of irradiation. The relaxation of the crystal environment of Fe atoms was taken into account by the electron density functional method. Comparison of the experimental spectra with the calculated ones showed that Fe atoms were localized in Ta in several positions, including interstitial and substitutional positions. Annealing leads to a change in coordination and partial segregation of Fe atoms. The EXAFS data are consistent with previously published Mössbauer spectroscopy data. It has been demonstrated that the EXAFS method makes it possible to more accurately determine the configurations of defects arising from irradiation.

Keywords: EXAFS spectroscopy, Mo, Ta, Fe, implantation, SRIM, radiation defects, electron density functional theory, interstitial positions, substitution positions, vacancies.

УДК 537.67

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПЛЕНОК Co_2FeAl НА А-ПЛОСКОСТИ САПФИРА

© 2022 г. Л. А. Фомин^а, *, И. В. Маликов^а, **, В. А. Березин^а^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: fomin@iptm.ru

**e-mail: malikov@iptm.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 12.01.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2022 г.

Методом импульсного лазерного испарения в сверхвысоком вакууме на А-плоскости сапфира с подслоем 10 нм эпитаксиально-выращенного при температуре 450°C вольфрама (110) получены пленки Co_2FeAl (CFA) с одноосной магнитной анизотропией. Ориентация кристаллографических осей в выращенных пленках такая же, как и для роста пленок Fe (110) на той же подложке. Для некоторых пленок обнаружена инверсная зависимость анизотропного магнитосопротивления, что может свидетельствовать о реализации состояния половинного металла. Для других пленок из той же серии инверсная зависимость не наблюдается, так как случайные факторы, такие как искажения параметров решетки, напряжения в ней и различные структурные дефекты, могут приводить к потере свойств половинного металла.

Ключевые слова: спиновый половинный металл, сплав Гейслера, эпитаксиальные пленки, инверсное анизотропное магнитосопротивление.

DOI: 10.31857/S1028096022070044

ВВЕДЕНИЕ

Существование половинных металлов (ПМ), подразумевающих 100%-поляризацию спинов на поверхности Ферми было предсказано в начале 1980-х годов [1]. Их использование может потенциально повысить плотность спин-поляризованного тока в структурах с такими материалами, что должно привести к значительному увеличению магниторезистивных эффектов, используемых в прикладных задачах. Первые попытки реализовать ПМ на основе двойных соединений с предсказанными свойствами половинного металла (таких как Fe_3O_4 , CrO_2) оказались малоуспешными. Сплавы Гейслера рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные материалы для этого [2]. Основная идея таких исследований — увеличить спиновую поляризацию и реализовать электронную структуру ПМ. Для некоторых сплавов (в приборах на их основе) было достигнуто значительное увеличение магниторезистивных эффектов: для сплава $\text{Co}_2\text{FeGa}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ эффект гигантского магнитосопротивления (GMR) составил 285% при температуре 10 К и 82% при комнатной температуре [3], а для сплава Co_2MnSi эффект туннельного магнитосопротивления (TMR)

составил 1995% при 4.2 К и 354% при комнатной температуре [4].

Пленки различных сплавов Гейслера толщиной от монослойных до 100 нм выращивались при температурах 20–600°C на неориентированных подложках (например, окисленном кремнии) и на монокристаллических (кремний, GaAs (100) [5], MgO(100) и т.д.). Среди используемых подложек также имеется и А-плоскость монокристаллического сапфира Al_2O_3 (1 1 $\bar{2}$ 0). На ориентированных подложках достигаются свойства, близкие к свойствам объемных сплавов Гейслера.

Кобальтсодержащие сплавы Гейслера хорошо изучены, к ним относится, например, Co_2FeAl (CFA). С его использованием продемонстрировано гигантское магнетосопротивление в магнитных туннельных переходах [6].

Рост пленок CFA как потенциального половинного металла и его транспортные свойства рассматривались в различных работах, в частности, его выращивали на подложках MgO, в том числе и с использованием различных подслоев, например, с подслоем хрома [7]. Пленки на ориентированных подложках, например, А-плоскости монокристаллического сапфира Al_2O_3 (1 1 $\bar{2}$ 0)

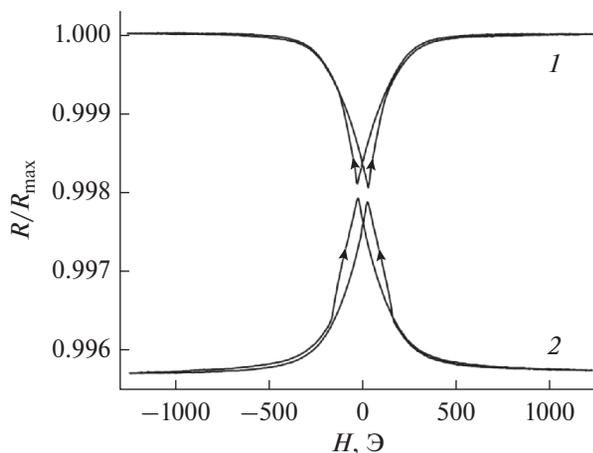


Рис. 1. Характерные зависимости продольного (1) и поперечного (2) магнитосопротивления пленок CFA, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем W.

[8], проявляют свойства близкие к свойствам объемных сплавов Гейслера.

Как было показано ранее [11], высокосовершенные пленки Fe(100) можно получить на А-плоскости сапфира с подслоем Мо или W. Монокристаллический сапфир в свою очередь является отличным материалом для использования в качестве подложки для получения пленок с большими, а иногда и рекордными для пленок длинами свободного пробега, свидетельствующими об их высоком совершенстве [12].

Для CFA характерна решетка $L2_1$. Также возможно существование и неупорядоченных фаз. Расчеты показывают, что данное вещество является половинным металлом с параметром решетки, $a = 0.570$ нм и температурами Кюри 1050, 840 и 890 К для структур с решетками $L2_1$, $B2$ и $A2$ соответственно [9].

Таким образом, целью настоящей работы было получение пленок CFA с одноосной магнитной анизотропией на А-плоскости сапфира с использованием зарекомендовавшей себя ранее методики роста на подслое тугоплавкого металла (W), а также исследование магнитосопротивления таких пленок для проверки достижения ими свойств половинного металла.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки сплава Гейслера CFA толщиной 100 нм были выращены методом импульсного лазерного испарения в сверхвысоком вакууме с базовым вакуумом 10^{-10} Торр на А-плоскости монокристаллического сапфира при $T = 270^\circ\text{C}$ с подслоем эпитаксиально выращенного при 450°C вольфрама с ориентацией (011) и толщиной 10 нм. Был реализован подход, использованный ранее

при получении эпитаксиальных пленок железа высокого качества [13], для которых подслоем W (Мо) задает “правильную” ориентацию роста пленок. Указанный в работе [10] экспериментально найденный параметр решетки используемого сплава Гейслера $a_0 = 0.573$ нм практически в точности равен удвоенному значению параметра решетки для Fe ($a = 0.2866$ нм). Такие значения параметров решеток должны также обеспечить и подобие эпитаксиального роста пленок в рассматриваемом случае.

Для магнитотранспортных измерений были изготовлены структуры в виде мостиков размером 200×900 мкм напылением через маску. Сопротивление мостиков измерялось по четырехточечной схеме как функция внешнего магнитного поля, разворачиваемого от -5000 до 5000 Э.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сопротивления пленок в магнитном поле, лежащем в плоскости пленки и направленном параллельно (перпендикулярно или под углом) к продольной оси мостика CFA дает характерные для анизотропного магнитосопротивления магнитопольевые зависимости сопротивления для пленок CFA, выращенных на А-плоскости сапфира с подслоем W(110). Пример таких магнитопольевых зависимостей (продольное и поперечное магнетосопротивление) приведен на рис. 1. При этом величина магнитного поля в максимуме или минимуме такой зависимости может быть отождествлена с величиной коэрцитивной силы H_c (в зависимости от величины угла между направлением протекающего тока и направлением магнитного поля), т.е. для заданного кристаллографического направления пленки. По результатам измерения кривых магнитосопротивления была построена угловая зависимость H_c .

Экспериментальное исследование магнитосопротивления пленок CFA, выращенных на А-плоскости сапфира, показали, что имеет место четко выраженная одноосная ростовая анизотропия (рис. 2). Ориентация осей полностью соответствует характерной ориентации для роста пленок железа на поверхности А-сапфира с подслоем Мо [14], т.е. направление $[1 \bar{1} 1]$ Co_2FeAl направлено перпендикулярно $[0001]$ сапфира. Кроме того для пленок Fe на А-плоскости сапфира с подслоем Мо характерна эпитаксия Fe(110) с направлением $[100]$, лежащем в плоскости пленки и направленном под углом около 35° относительно направления $[0001]$ сапфира [14]. Ранее мы уже отмечали, что CFA имеет удвоенный параметр решетки по сравнению с Fe.

Как видно из рис. 2, для H_c полученных пленок имеется только одно выделенное направление, т.е. имеет место одноосная магнитная анизотропия. Причем, согласно рисунку, это выделенное

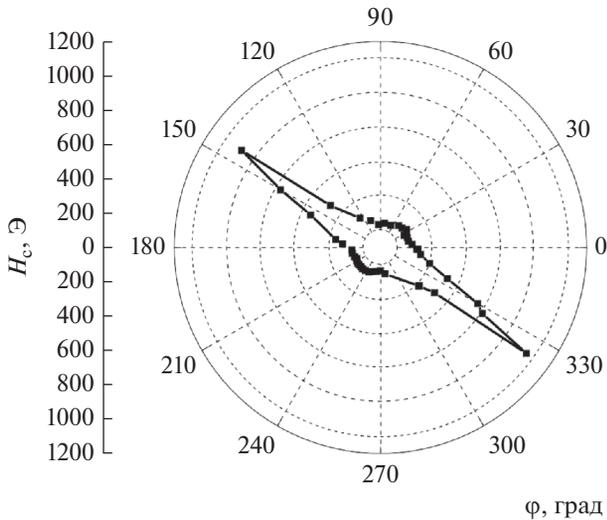


Рис. 2. Зависимость H_c мостика от угла между направлением магнитного поля лежащего в плоскости образца и направлением тока (длинной оси мостика).

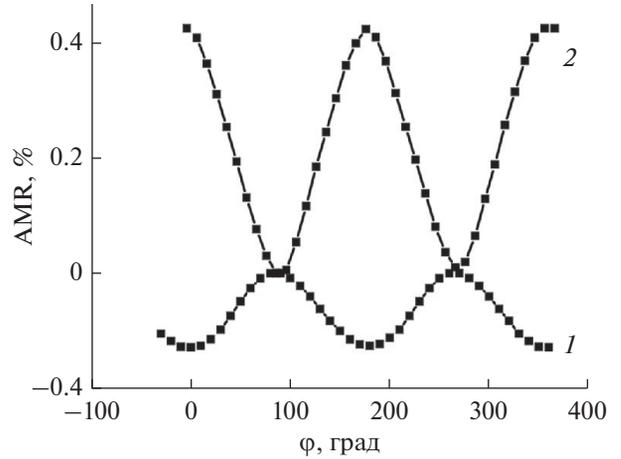


Рис. 3. Зависимость анизотропного магнитосопротивления (AMR) выращенных пленок CFA от угла между направлениями магнитного поля и тока в пленке: 1 – AMR отрицательно, 2 – AMR положительно.

направление совпадает с направлением $[1 \bar{1} 0]$ для подслоя W, однозначно задающего параллельное ему направление роста для Fe $[1 \bar{1} 0]$, а с учетом подобия решеток CFA и Fe, и для пленки CFA должно быть то же самое однозначно определяемое кристаллографическое направление роста. т.е. направление $[111]$ Co₂FeAl перпендикулярно направлению $[0001]$ сапфира. Таким образом, направление $[100]$ находится в плоскости пленки под углом 35° относительно направления $[0001]$ сапфира. Для CFA ось легкого намагничивания, что соответствует направлению $[1 \bar{1} 0]$ CFA, направлена под углом $\sim 35^\circ$ к направлению базового среза подложки. Ось трудного намагничивания направлена при этом по направлению $[001]$ CFA. Как это было установлено ранее [10] для CFA ось легкого намагничивания соответствует именно направлению $[110]$. Такая однозначная магнитная анизотропия пленок CFA должна свидетельствовать и об их хорошем и однозначном кристаллографическом сопряжении с подслоем W и подложкой A-сапфира.

Обнаруженный характер магнитной анизотропии для пленок сплавов Гейслера, выращенных на A-плоскости сапфира, существенно отличается от результатов других исследований [15, 16]. Как было показано в этих и других работах, при выращивании пленок различных сплавов Гейслера (например, Co₂FeSi) на чистой подложке A-сапфира без использования подслоя какого-либо металла наблюдается рост текстурированных пленок типа (110) с 6-осной анизотропией кристаллографических и магнитных свойств в плоскости пленки, чего в нашем случае не наблюдается.

Использовавшиеся ранее тонкие подслои из Au, Cr, V [15–17], как отмечалось неоднократно,

улучшают текстуру пленок, но полностью не убирают многоосную анизотропию в плоскости пленок. В нашем случае многоосной анизотропии в плоскости пленки не наблюдается. Поэтому предположение об использовании подслоя тугоплавкого металла для улучшения однородности свойств в плоскости пленки сплава CFA(110) было верным.

Кроме того, для некоторых пленок CFA обнаружена инверсная зависимость поперечного и продольного магнитосопротивления (рис. 3), что, согласно работе [4], может свидетельствовать о реализации в таких пленках состояния половинного металла. Для другой части пленок инверсная зависимость магнитосопротивления не наблюдается.

Недавно была развита новая теоретическая модель, которая проанализировала эффект анизотропного магнитосопротивления (AMR) для различных ферромагнитных материалов [18, 19]. Величина AMR определяется как $AMR = [(R(\phi) - R_{\perp})/R_{\perp}] \times 100\%$. В рамках новой модели s-d-рассеяние электронов, являющееся причиной AMR, происходит главным образом из состояния $s\uparrow$ в состояние $d\uparrow$ или из $s\downarrow$ в $d\downarrow$ в половинных металлах, что приводит к отрицательному знаку соотношений AMR, т. е. электрическое сопротивление в параллельном состоянии, где \mathbf{M} и \mathbf{I} намагниченность и электрический ток, соответственно, $(\mathbf{M} \parallel \mathbf{I})$ меньше, чем в перпендикулярных условиях $(\mathbf{M} \perp \mathbf{I})$. В случае же положительного значения AMR преобладает s-d-рассеяние с переворотом спина. Угловая зависимость AMR-эффекта имеет вид:

$$AMR^i(\phi_i) = C_0^i + C_2^i \cos(2\phi_i) + C_4^i \cos(4\phi_i) \dots, \quad (1)$$

где φ – угол между направлением тока и намагниченностью образца, i – индекс кристаллографического направления, вдоль которого течет ток. В отличие от обычных ферромагнитных $3d$ -металлов, в половинных металлах коэффициенты разложения C_j^i значительно зависят от кристаллографического направления.

Таким образом, согласно теоретическим представлениям, измерения AMR дают информацию о состоянии половинного металла в исследуемой пленке без каких-либо дополнительных исследований и манипуляций, связанных с микроструктурированием.

Для двух разных пленок были построены зависимости AMR от угла φ между направлением тока и магнитного поля $H = 5000$ Э. Как видно из рис. 3, для кривой 1 величина AMR отрицательна и составляет 0.13% при комнатной температуре, что вполне соответствует результатам других работ как для CFA [20], так и для иных кобальтсодержащих сплавов Гейслера [21, 22].

В соответствии с первопринципными расчетами электронной структуры для сплавов Гейслера на основе кобальта, общий спиновый момент таких соединений в основном подчиняется правилу Слетера–Полинга с полным числом валентных электронов N_v . В работе [20] были проанализированы знак и величина AMR-эффекта для эпитаксиальных пленок сплавов Co_2MnZ и Co_2FeZ в зависимости от N_v . Было найдено, что знак AMR-эффекта является отрицательным, когда N_v находится в интервале 28.2 и 30.3 и становится положительным в случае, когда N_v становится меньше 28.2 или больше 30.3. Для сплава Co_2FeAl $N_v = 29$, что попадает в данный интервал. Для эпитаксиальных пленок CFA, выращенных на подложках $\text{MgO}(001)$, был обнаружен отрицательный AMR-эффект величиной около 0.1% при температуре 300 К.

В нашем случае для пленок CFA также наблюдается отрицательная величина AMR, сравнимая с результатами других работ. Это может свидетельствовать о реализации в пленках состояния половинного металла. Для другой части выращенных нами CFA-пленок в аналогичных условиях AMR имеет положительное значение, что (на первый взгляд) является не очень понятным. Однако, в работе [23] были исследованы изменения AMR эпитаксиальных тонких пленок $\text{Co}_x(\text{Mn}_{0.44}\text{Ga}_{0.56})_{100-x}$ в зависимости от направления тока к оси кристалла и от содержания Co_x . Было найдено, что знак AMR менялся в соответствии с направлением тока. Для $\mathbf{I} \parallel \text{Co}_2\text{MnGa}[100]$ он был положительным, а для $\mathbf{I} \parallel \text{Co}_2\text{MnGa}[110]$ – отрицательным. Величины AMR для обоих случаев были максимальными при значении $x = 50$ ат. %. Результаты расчетов, основанных на теории s – d -рассеяния, с информацией о плотности состояний, полученной из первопринципных

расчетов, соответствовали экспериментальным данным. Таким образом, результаты работы показали, что изменения знака и амплитуды AMR пленок Co_2MnGa можно объяснить s – d -рассеянием, зависящим от направления тока к кристаллографическим осям кристалла.

Кроме того, на реализацию совершенной структуры половинного металла могут оказывать влияние случайные факторы, такие как искажения параметров решетки, напряжения в ней и различные структурные дефекты, которые приводят к потере свойств половинного металла. Так, в работе [24] для четверных кобальтсодержащих сплавов теоретически было показано, что как искажения решетки, так и дефекты, такие как дефицит атомов Co, могут приводить к переходу от половинного металла к состоянию обычного металла. Известно, что при гетероэпитаксиальном росте пленок зачастую проявляются как тетрагональные искажения кристаллической решетки в растущей пленке, (что может приводить к значительным искажениям зонной структуры [25]), так и выявляемые косвенными методами неоднородности свойств пленок для кристаллографически равнозначных направлений, например, магнитных свойств [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для пленок CFA, выращенных методом импульсного лазерного испарения на A -плоскости сапфира с подслоем W проявляется одноосная ростовая магнитная анизотропия. Ориентация осей полностью соответствует таковой, характерной для роста пленок железа на поверхности A -сапфира с подслоем Mo . Для ряда пленок обнаружена инверсная зависимость поперечного и продольного магнитосопротивления, что может свидетельствовать о реализации состояния половинного металла. Для другой части пленок такая инверсная зависимость не наблюдается, так как случайные факторы, такие как искажения параметров решетки, напряжения в ней и различные структурные дефекты, приводят к потере свойств половинного металла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Государственной программы № 007-00220-18-00.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groot R.A. de, Mueller F.M., Engen P.G. van, Buschow K.H.J. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 25. P. 2024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
2. Comtesse D. Dissertation: First-principles investigation of magnetic and electronic transport properties of tran-

- sition metal alloys. Universitat Duisburg-Essen. 2014. P. 247.
3. Jung J.W., Sakuraba Y., Sasaki T.T., Miura Y., Hono K. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. № 10. P. 102408. <https://doi.org/10.1063/1.4943640>
 4. Liu H.X., Honda Y., Taira T., Matsuda K.I., Arita M., Uemura T., Yamamoto M. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 13. P. 132418. <https://doi.org/10.1063/1.4755773>
 5. Wanga W.H., Przybylski M., Kucha W., Chelarua L.I., Wanga J., Lua Y.F., Barthele J., Kirschner J. // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 286. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.09.089>
 6. Wang W., Liu E., Kodzuka M., Sukegawa H., Wojcik M., Jedryka E., Wu G.H., Inomata K., Mitani S., Hono K. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 14. P. 140402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.140402>
 7. Okamura S., Miyazaki A., Sugimoto S., Tezuka N., Inomata K. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 23. P. 232503. <https://doi.org/10.1063/1.1944893>
 8. Schneider H., Herbolt Ch., Jakob G., Adrian H., Wurmehl S., Felser C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 6. P. 1548. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/6/S06>
 9. Siakeng L., Rai D.P., Mikhailov G.M. // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6. № 38. P. 10341. <https://doi.org/10.1039/c8tc02530d>
 10. Gabor M.S., Petrisor T., Jr., Tiusan C., Hehn M., Petrisor T. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 13. P. 134413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134413>
 11. Malikov I.V., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Mikhailov G.M. // Proc. SPIE. 2008. V. 7025. P. 70250U. <https://doi.org/10.1117/12.802420>
 12. Mikhailov G.M., Malikov I.V., Chernykh A.V., Petrashev V.T. // Thin Solid Films. 1997. V. 293. № 1–2. P. 315. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08953-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08953-5)
 13. Mikhailov G.M., Fomin L.A., Vinnichenko V.Yu., Malikov I.V., Chernykh A.V. // Sol. St. Phenom. 2011. V. 168–169. P. 300. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.300>
 14. May U., Calarco R., Hauch J.O., Kittur H., Fonine M., Rudiger U., Guntherodt G. // Surf. Sci. 2001. V. 489. № 1–3. P. 144. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01172-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01172-4)
 15. Gross K., Szary P., Petravic O., Brusing F., Westerholt K., Zabel H. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 5. P. 054456. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054456>
 16. Belmeguenai M., Zighem F., Roussigné Y., Chérif S-M., Moch P., Westerholt K., Woltersdorf G., Bayreuther G. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 2. P. 024419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.024419>
 17. Geiersbach U., Bergmann A., Westerholt K. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 240. P. 546. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)01091-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)01091-X)
 18. Kokado S., Tsunoda M., Harigaya K., Sakuma A. // J. Phys. Soc. Jpn. 2012. V. 81. № 2. P. 024705. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.024705>
 19. Kokado S., Tsunoda M. // J. Phys. Soc. Jpn. 2019. V. 88. № 3. P. 034706. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.034706>
 20. Sakuraba Y., Kokado S., Hirayama Y., Furubayashi T., Sukegawa H., Li S., Takahashi Y.K., Hono K. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 17. P. 172407. <https://doi.org/10.1063/1.4874851>
 21. Yako H., Kubota T., Takanashi K. // IEEE Trans. Mag. 2015. V. 51. № 11. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.2015.7156904>
 22. Yang F.J., Sakuraba Y., Kokado S., Kota Y., Sakuma A., Takanashi K. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 2. P. 020409(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.020409>
 23. Sato T., Kokado S., Tsujikawa M., Ogawa T., Kosaka S., Shirai M., Tsunoda M. // Appl. Phys. Express. 2019. V. 12. № 10. P. 103005. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab42b4>
 24. Khan E., Johnson D.D., Suresh K. G., Alam A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. № 18. P. 184102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.184102>
 25. Zhang X.M., Wang W.H., Liu E.K., Liu G.D., Liu Z.Y., Wu G.H. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. № 7. P. 071901. <https://doi.org/10.1063/1.3625946>
 26. Hirohata A., Kurebayashi H., Okamura S., Kikuchi M., Masaki T., Nozak T., Tezuka N., Inomata K. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 10. P. 103714. <https://doi.org/10.3379/jmsjmag.29.124>

Magnetoresistance of Co₂FeAl Films on A-Sapphire Plane

L. A. Fomin^{1, *}, I. V. Malikov^{1, **}, V. A. Berezin¹

¹Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials Russian Academy of Science, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

*e-mail: fomin@iptm.ru

**e-mail: malikov@iptm.ru

Co₂FeAl (CFA) films with uniaxial magnetic anisotropy were obtained by pulsed laser evaporation in ultra-high vacuum on the A-plane of sapphire with a 10 nm seed layer of epitaxially grown W(110) at 450°C. The orientation of the crystallographic axes in the grown films is the same as for the growth of Fe(110) films on the same substrate. For some films, an inverse dependence of the anisotropic magnetoresistance was found, which may indicate the realization of the half metallic state. For other films from the same series, an inverse dependence is not observed, since random factors, such as distortions of the lattice parameters, stresses in it, and various structural defects, can lead to the loss of the properties of the half metal.

Keywords: spin half-metal, Heusler alloy, epitaxial films, inverse anisotropic magnetoresistance.

УДК 621.793.79

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СДВИГА ИМПУЛЬСА ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА

© 2022 г. Г. П. Гололобов^{a, *}, А. Н. Власов^a, М. В. Дубков^a,
Д. В. Суворов^a, Е. В. Сливкин^{a, **}, М. С. Тыщенко^a

^aРязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина,
Рязань, 390005 Россия

*e-mail: gololobov.gennady@yandex.ru

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

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 23.09.2021 г.

Рассматриваются особенности напыления медного покрытия на никелевую подложку методом электрического взрыва фольги во внешнем импульсном магнитном поле. Проведены исследования влияния фазового сдвига импульса внешнего магнитного поля относительно момента взрыва на морфологию получаемого покрытия. Напыление проводили на модернизированной экспериментальной установке “ИНГИР-Мега-15” при пяти различных условиях: взрыв происходил за 100 мкс до наложения импульса магнитного поля; одновременно с наложением импульса магнитного поля; на середине переднего фронта импульса; на максимуме импульса и на середине заднего фронта импульса. Установлено влияние фазового сдвига импульса магнитного поля относительно момента взрыва на скорость процессов формирования и распада плазменного облака. Показано, что наложение магнитного поля в момент, соответствующий фазе парогазового конденсата, способствует более равномерному распределению капель меди по подложке и изменению их формы.

Ключевые слова: электрический взрыв проводника, магнитное поле, покрытие, островковая структура, степень заполнения.

DOI: 10.31857/S1028096022070056

ВВЕДЕНИЕ

Среди всего многообразия технологий нанесения покрытий на основе металлов и сплавов особенного внимания заслуживает метод электрического взрыва проводника (ЭВП). Многогранность и необычность этого явления стимулируют его детальные исследования и использование в ряде практических применений. Процессы, происходящие при ЭВП, включают, как правило, фазовые переходы металл–жидкость–пары металла в начальной стадии; формирование металлической плазмы при дальнейшем нагреве; образование мелких частиц при разлете продуктов взрыва и их остывании. Условия осуществления электрического взрыва весьма разнообразны, как и получаемые при этом эффекты [1–7]. Все это обуславливает ряд достоинств метода при использовании его для нанесения целого спектра тонких пленок и покрытий. К преимуществам метода можно отнести низкие энергозатраты, а также возможность получения высококачественных беспористых покрытий, с высокой адгезией (на

уровне когезии) к подложке и разнообразными функциональными свойствами. Метод позволяет формировать покрытия с различной структурой.

К недостаткам метода можно отнести значительные механические (до 1000 атм.) и термические (до 10^6 К) нагрузки на подложку, слабую управляемость процесса, значительный разброс получаемого покрытия по толщине и высокий уровень шероховатости. Свести к минимуму перечисленные недостатки во многом возможно за счет изменения условий и параметров взрывного процесса.

Специфической областью экспериментов по ЭВП является электрический взрыв в магнитном поле. Подобные явления изучены мало. Известны лишь несколько публикаций по данной тематике [8–10]. В [8] проанализирован характер влияния импульсного магнитного поля на дисперсный состав частиц парогазового конденсата и морфологические особенности образованного ими медного покрытия на никелевой основе. Получены количественные данные о взаимосвязи

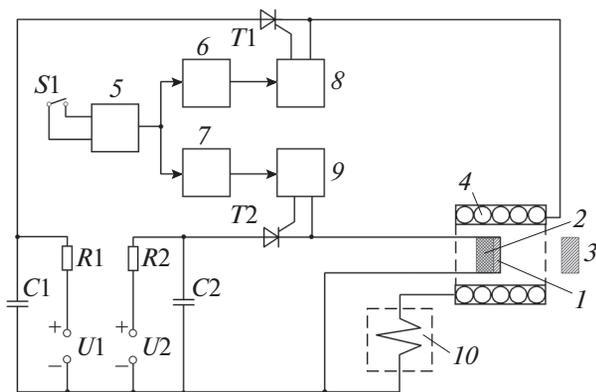


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *C1* – первая конденсаторная батарея (1 Ф); *C2* – вторая конденсаторная батарея (0.18 Ф); $U_1 = 400$ В; $U_2 = 340$ В; *R1* и *R2* – балластные сопротивления; *T1* и *T2* – тиристоры; *S1* – кнопка запуска генератора одиночного импульса; *1* – взрываема медная фольга; *2* – диэлектрический экран; *3* – никелевая подложка; *4* – индуктор с помещенной внутрь взрываема фольгой; *5* – генератор одиночного импульса; *6* и *7* – линии задержки (от 0 до 1 мс); *8* и *9* драйверы тиристоров; *10* – прерыватель тока (взрываеемые проволочки).

величины магнитного поля с формой и размерами островков напыленного покрытия.

Настоящая работа является продолжением описанных выше исследований и направлена на изучение влияния фазового сдвига импульса внешнего магнитного поля относительно момента взрыва на морфологические особенности медного покрытия, напыляемого методом ЭВП на никелевую подложку.

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по ЭВП проводили на экспериментальной установке “ИНГИР-Мега-15” [11]. Ее модифицированная для настоящего исследования схема приведена на рис. 1. Установка имеет два источника питания с емкостными накопителями: *C1*, использованный для питания соленоида, и *C2*, нужный для подачи напряжения на взрываема фольгу. Процесс запускали с помощью кнопки *S1*. Ток индуктора *4* прерывался с помощью устройства *10*. Длительность колоколообразного импульса магнитного поля индуктора на полувысоте составляла около 800 мкс, индукция магнитного поля 5 Тл. Длительность переднего фронта импульса тока, протекающего через взрываема фольгу, – около 40 мкс, заднего – 30 мкс. Амплитуда тока составляла 12 кА. Экран *2* способствовал сосредоточению продуктов электрического взрыва фольги *1* на подложке *3*.

Напыление проводили в воздушной атмосфере на подложки из никелевых пластин квадратной формы размером 2×2 см. Конечную полировку поверхности подложек осуществляли с использованием алмазной пасты НОМ 0.5/0. Размеры взрываеемых фольг из электротехнической меди были сопоставимы с размерами пластин подложек. Расстояние между взрываема фольгой и подложкой варьировалось в диапазоне 3–5 см.

Экспериментальные образцы исследовали в Региональном центре зондовой микроскопии коллективного пользования РГРТУ с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610LV (Япония), укомплектованного энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA X-MAX производства Oxford Instruments (Великобритания) для проведения элементного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Напыление продуктов электрического взрыва осуществляли при различных фазах импульса магнитного поля соленоида по отношению к моменту электрического взрыва: *1* – за 100 мкс до наложения импульса магнитного поля; *2* – одновременно с наложением импульса магнитного поля; *3* – на середине переднего фронта импульса; *4* – на максимуме импульса; *5* – на середине заднего фронта импульса. Проводили синхронизацию переднего фронта импульса внешнего магнитного поля. Основные стадии, сопровождающие ЭВП, включали нагрев проводника, переход в жидкую фазу, разрушение и образованием плазмы, распад плазмы и конденсация парогазового конденсата.

Три типичные временные характеристики, показывающие соотношение фаз импульсов тока через взрываема проводник и внешнего магнитного поля, представлены осциллограммами (рис. 2). Они характеризуют случаи *1*, *4* и *5* (рис. 2а, 2б и 2в соответственно).

Следует отметить что, случаи *2–5* характеризуются достаточно крутым (не более 40 мкс) задним фронтом (период образования и распада плазмы) импульса тока через взрываема проводник. В этих случаях обрыв тока происходит в момент действия магнитного поля. В соответствии с [9] при действии внешнего магнитного поля определенного направления ЭВП отличается быстро расширяющейся плазменной оболочкой малой плотности. Таким образом, зафиксирован эффект “подавления” и ускорения распада плазмы под влиянием внешнего магнитного поля.

Случай *1*, наоборот, характеризуется растягиванием заднего фронта импульса тока на уровне 0.15–0.2 его максимальной амплитуды. То есть растущее магнитное поле, появляющееся в мо-

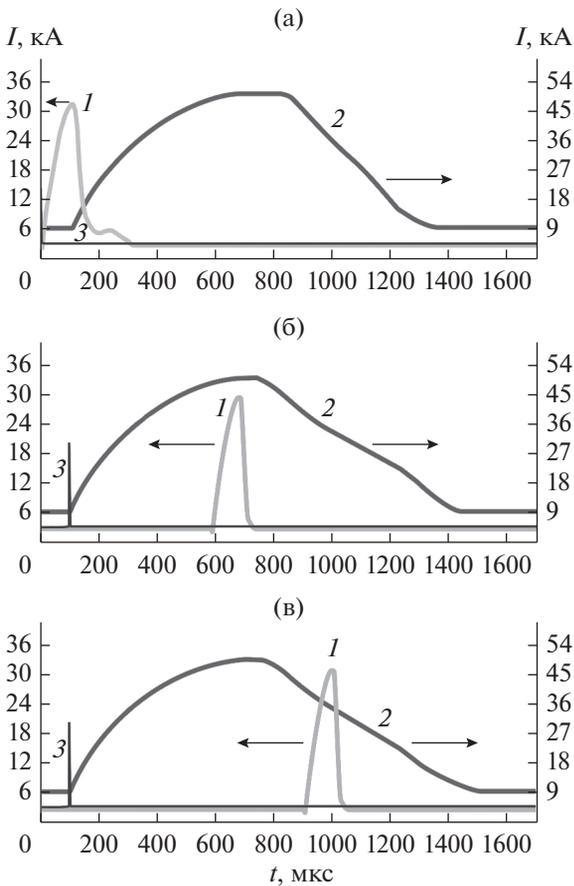


Рис. 2. Осциллограммы взрыва проводника (1) и импульса тока соленоида (2), формирующего внешнее магнитное поле, при различном фазовом сдвиге относительно взрыва: а – взрыв за 100 мкс до наложения импульса магнитного поля; б – на максимуме импульса; в – на середине заднего фронта импульса магнитного поля. Для контроля начала отсчета введен синхроимпульс (3).

мент разрушения проводника с образованием плазмы, способствует продлению активных процессов формирования и распада плазменного облака.

Многочисленные эксперименты, представленные в [4, 8, 12–16], свидетельствуют о том, что разлетающиеся продукты ЭВП характеризуются широким распределением по размерам. Но в основном, как было отмечено в [4], их можно разделить на две большие группы. К первой группе можно отнести неиспарившиеся частицы вещества (капли), возникшие при разрушении исходного проводника из жидкой фазы и сохраняющие свой размер при разлете. Это хаотично расположенные образования неправильной формы с латеральными размерами в диапазоне от единиц до десятков микрометров. Ко второй группе относятся равномерно распределяемые по поверхности подложки частицы с размерами порядка десятков–сотен нанометров, сформировавшиеся в процессе конденсации разлетающегося пара.

В ходе проведенных исследований поверхности образцов никелевой подложки с напылением влияние фазового сдвига импульса внешнего магнитного поля на структурно-морфологические особенности продуктов ЭВП удалось зарегистрировать при формировании частиц второго типа. Наиболее существенным это влияние оказалось в случаях 1 и 5.

Проведение ЭВП в первом случае в условиях наложения магнитного поля на парогазовой конденсат увеличивает вероятность коагуляции наночастиц в области перемешивания продуктов взрыва. Можно предположить, что при растущем магнитном поле за счет дополнительного выделения тепла переохлаждение паров уменьшается, и центры конденсации начинают расти [4]. Осажденные продукты ЭВП на этапе сращивания образуют островковую структуру (рис. 3а). Здесь описание в терминах отдельных островков-зародышей становится затруднительным. Степень заполнения подложки получается максимальной, на уровне 20%.

Проведение ЭВП в пятом случае, в условиях спадающего магнитного поля, позволило выявить несколько характерных особенностей. Формиру-

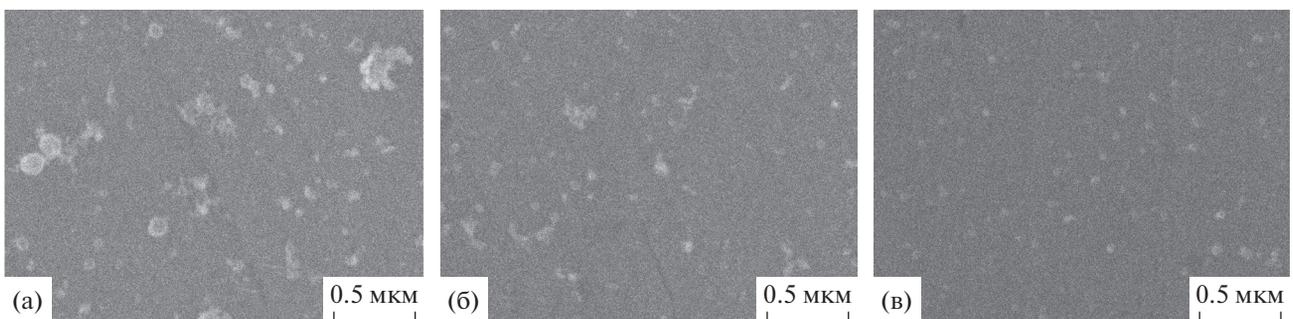


Рис. 3. РЭМ-изображение типичных участков поверхности образцов подложек, полученных при ЭВП за 100 мкс до наложения импульса магнитного поля (а), на максимуме импульса внешнего магнитного поля (б) и середине заднего фронта импульса (в). Светлые пятна – осажденные на поверхности частицы.

ющиеся в процессе конденсации разлетающегося пара частицы приобретают правильную форму, близкую к сферической (рис. 3в). Наблюдается уменьшение разброса латеральных размеров до 50–100 нм. Также они более равномерно распределяются по поверхности. Это может быть связано с направлением действия вихревого электрического поля на спаде импульса и с его взаимодействием с возникающим при этом индукционным разрядом [9]. Разряд поддерживает магнитное поле и дополнительно прогревает зону электрического взрыва, что в свою очередь увеличивает энергию частиц, способствует более равномерному их распределению в облаке и препятствует их коалесценции.

РЭМ-изображение, представленное на рис. 3б, является типичным для случаев 2–4. Здесь присутствуют как отдельные частицы, так и их агломерации. Каких-либо структурно-морфологических различий осажденного на поверхности конденсата (формы, размера, плотности расположения частиц и других различий) в этих трех рассмотренных случаях выявить не удалось.

Методика набора статистических данных по латеральным размерам частиц и оценки поверхностной плотности их расположения, рассмотренная в [17, 18], позволила определить степень заполнения подложки частицами меди. Таким образом, в первом случае она составляет 20%, во втором, третьем и четвертом случаях — около 7% и в пятом случае 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлен ряд особенностей нанесения медного покрытия методом электрического взрыва проводника при воздействии внешнего импульсного магнитного поля. Определено влияние фазового сдвига импульса магнитного поля относительно момента взрыва на скорость процессов формирования и распада плазменного облака, а также на морфологические особенности нанесенного медного покрытия.

Установлено, что наибольшая степень заполнения подложки, порядка 20%, достигается в случае взрыва проводника за 100 мкс до наложения импульса магнитного поля. В этом случае наблюдается широкий разброс латеральных размеров частиц (в пределах 0.05–1 мкм) и существенная неравномерность их распределения.

Наиболее равномерное распределение продуктов напыления по поверхности подложки достигается в случае взрыва проводника на середине заднего фронта импульса магнитного поля. В этом случае разброс латеральных размеров уменьшается до 50–100 нм, однако степень заполнения подложки снижается до уровня порядка 5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sedoi V.S., Ivanov Yu.F.* // Nanotech. 2008. V. 19. № 14. P. 145710. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145710>
2. *Котов Ю.А.* // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24.
3. *Бурцев В.А.* Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.
4. *Гаврилов В.Н., Литвинов Е.А.* // Письма в ЖТФ. 1993. № 2. С. 18.
5. *Grigoriev A.N., Karnaukhov E.I., Pavlenko A.V., Sedoi V.S.* // J. Appl. Mech. Technic. Phys. 2015. V. 56. № 1. P. 136. <https://doi.org/10.1134/S0021894415010204>
6. *Shelkovenko T.A., Pikuz S.A., Tilikin I.N., Mingaleev A.R., Romanova V.M., Hammer D.A.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 20. P. 205902. <https://doi.org/10.1063/5.0019330>
7. *Shelkovenko T.A., Pikuz S.A., Tilikin I.N., Mingaleev A.R., Aloyan L., Hammer D.A.* // Plasma Phys. Rep. 2018. V. 44. № 2. P. 236. <https://doi.org/10.1134/S1063780X18020113>
8. *Гололобов Г.П., Власов А.Н., Дубков М.В., Буробин М.А., Суворов Д.В., Сливкин Е.В., Арефьев А.С.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 29. <https://doi.org/10.7868/S0207352818060069>
9. *Адамьян Ю.Э., Василевский В.М., Колгатин С.Н., Шнеерсон Г.А.* // ЖТФ. 1999. № 5. С. 121.
10. *Адамьян Ю.Э., Василевский В.М., Кривошеев С.И., Колгатин С.Н., Шнеерсон Г.А., Шутов В.Л.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 23. С. 43.
11. *Власов А.Н., Черкасова Ю.В., Буробин М.А.* // Вестн. Рязан. гос. радиотех. ун-та. 2017. № 60. С. 154. <https://doi.org/10.21667/1995-4565-2017-60-2-154-162>
12. *Красулин Ю.Л., Петров Ю.П., Гревцев Н.В.* // Электронная техника. Микроэлектроника. 1968. № 4. С. 6.
13. *Волков Н.Б., Майер А.Е., Седой В.С., Фенько Е.Л., Яловец А.П.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 4. С. 77.
14. *Adamian Yu.E., Kolgatin S.N., Shneerson G.A., Glazyrin I.V., Diyankov O.V., Koshelev S.V., Slesareva A.N.* // Pulsed Power Plasma Sci. 2001. V. 1. P. 81. <https://doi.org/10.1109/PPPS.2001.01001999>
15. *Wang K., Shi Z., Shi Y., Zhao Z.* // AIP Advances. 2017. V. 7. P. 095002. <https://doi.org/10.1063/1.4998298>
16. *Lerner M.I., Pervikov A.V., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V., Lozhkomev A.S., Psakhie S.G.* // Powder Technol. 2016. V. 288. P. 371. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.037>
17. *Карабанов С.М., Верлов Н.А., Суворов Д.В., Гололобов Г.П., Сливкин Е.В.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 14. С. 56.
18. *Арефьев А.С., Гололобов Г.П., Трегулов В.Р., Уточкин И.Г., Киреева О.В.* // Вестн. Рязан. гос. радиотех. ун-та. 2003. № 12. С. 66.

Effect of Phase Shift Pulse of External Magnetic Field at Coating Deposition by Electric Explosion

G. P. Gololobov^{1, *}, A. N. Vlasov¹, M. V. Dubkov¹, D. V. Suvorov¹, E. V. Slivkin^{1, **}, M. S. Tishchenko¹

¹Ryazan State Radio Engineering University named after V.F. Utkin, Ryazan, 390005 Russia

*e-mail: gololobov.gennady@yandex.ru

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

We consider the features of the deposition of a copper coating on a nickel substrate by the method of electric explosion of a foil in an external pulsed magnetic field. Investigations of the influence of the phase shift of the external magnetic field pulse with respect to the moment of explosion on the morphology of the resulting coating have been carried out. The deposition was carried out on the modernized experimental unit "INGIR-Mega-15" under five different conditions: the explosion occurred 100 μ s before the superposition of the magnetic field pulse; it happened simultaneously with the superposition of the magnetic field pulse; at the middle of the leading edge of the pulse, at the maximum of the pulse, and at the middle of the rear edge of the pulse. The effect of the magnetic field pulse phase shift relative to the moment of explosion on the rate of the formation and decay of the plasma cloud has been established. It is shown that the application of a magnetic field at the moment corresponding to the phase of the vapor-gas condensate promotes a more uniform distribution of copper drops over the wafer and a change in their shape.

Keywords: electric explosion of a conductor, magnetic field, coating, island structure, degree of filling.

УДК 538.915

МАКРОЗАПОЛНЕНИЕ МАГНИТОЭКСИТОННОГО УРОВНЯ В РЕЖИМЕ КВАНТОВОГО ЭФФЕКТА ХОЛЛА

© 2022 г. Б. Д. Кайсин^{a, b, *}^aИнститут физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия^bМосковский физико-технический институт,
Долгопрудный, Московская область, 141700 Россия

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

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

В сильновзаимодействующих двумерных электронных системах обнаружено формирование уровня долгоживущих спиновых магнитоэкситонов. Измерения проведены методом резонансного неупругого рассеяния света на образцах ZnO/MgZnO в режиме квантового эффекта Холла. Детектирование макрозаполнения долгоживущего уровня возбуждений выполнено по гигантской антистоксовой компоненте неупругого рассеяния света на спиновом экситоне в условиях фазового ферромагнитного перехода при вырождении спиновых подуровней и факторе заполнения 2. При температуре порядка 0.35 К интенсивность этой спектральной линии более чем на 11 порядков превышает интенсивность, ожидаемую вследствие термоактивации спиновых экситонов. Вывод о формировании уровня долгоживущих возбуждений был сделан на основе анализа зависимостей интенсивности антистоксовой компоненты рассеяния от мощности накачки и температуры исследуемой системы. Формирование долгоживущего уровня возбуждений предположительно является следствием изменения дисперсионного закона спиновых экситонов в условиях фазового перехода.

Ключевые слова: двумерная электронная жидкость, сильновзаимодействующие системы, ZnO/MgZnO, долгоживущие возбуждения, ротонный минимум, нестационарный конденсат, ферромагнитная неустойчивость, спиновые возбуждения, антистоксова компонента рассеяния, неупругое рассеяние света.

DOI: 10.31857/S1028096022070081

ВВЕДЕНИЕ

Изучение коллективных эффектов, вызванных межчастичным взаимодействием, является одной из наиболее актуальных и емких задач в современной физике конденсированного состояния вещества. Межчастичное взаимодействие оказывает значительное влияние на основное состояние сильнокоррелированных двумерных электронных систем и приводит к формированию нетривиальных явлений, таких как дробный квантовый эффект Холла [1–3], Стонеровская неустойчивость [4], Вигнеровская кристаллизация [5]. До недавнего времени наиболее обширный спектр коллективных эффектов был изучен в двумерных электронных системах на основе GaAs, обладающих рекордной степенью чистоты. Одним из примеров таких эффектов является формирование так называемого нестационарного конденсата магнитоэкситонов при факторе заполнения уровней Ландау $\nu = 2$ [6, 7]. Нестационарный конденсат формируется из частиц в основном

(термодинамически равновесном) состоянии при приложении внешнего возмущения и обусловлен макрозаполнением магнитоэкситонами ротонного минимума в дисперсии циклотронного спин-флип возбуждения.

Прогресс в изготовлении гетеропереходов на основе оксида цинка методом молекулярно-пучковой эпитаксии позволил получить двумерные электронные системы с уникальными параметрами и свойствами [8, 9]. Так в гетероструктурах ZnO/MgZnO параметр взаимодействия r_s (радиус Вигнера–Зейтса) оказывается в 7.5 раз больше такового в гетероструктурах GaAs/AlGaAs при аналогичных концентрациях электронов в двумерных электронных системах. Данный факт в сочетании с хорошей подвижностью электронов в двумерной системе делает структуру ZnO/MgZnO перспективными с точки зрения изучения свойств вызванных межчастичным взаимодействием. Ранее в таких системах наблюдали формирование ферромагнитной фазы [10–12] при целочислен-

ных факторах заполнения в режиме квантового эффекта Холла. Как было показано в работах [13, 14], этот эффект при $\nu = 2$ вызван исчезновением многочастичной энергетической щели над основным состоянием, обусловленной коллективным возбуждением с самой низкой энергией — циклотронным спин-флип экситоном с проекцией спина $S_z = -1$ (ось z направлена перпендикулярно росту двумерного канала). Энергия этого возбуждения складывается из одночастичных циклотронной и зеемановской энергий и члена, обусловленного межчастичным взаимодействием, который отвечает за его дисперсию. В длинноволновом пределе дисперсия такого возбуждения отрицательна, может быть описана квадратичной функцией, имеющей минимум в окрестности импульса $q l_b \sim 1$ (l_b — магнитная длина). Спонтанное нарушение спинового упорядочения происходит, когда минимум дисперсии циклотронного спин-флип экситона опускается ниже энергии одночастичной щели равной в данном случае разнице циклотронной и зеемановской энергий. Соотношение между одночастичными и многочастичными вкладами в энергетическую щель над основным состоянием при $\nu = 2$ зависит от концентрации электронов n_s в двумерной электронной системе. При n_s ниже критической (меньше $1.8 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) отрицательный многочастичный вклад в энергетическую щель превосходит одночастичный [15]. В результате система при факторе заполнения $\nu = 2$ имеет ферромагнитное спиновое упорядочение. При концентрациях n_s выше критической одночастичный вклад в формирование щели доминирует над многочастичным, и система находится в парамагнитном упорядочении. Однако в этом случае условий фазового перехода удается добиться, если наклонить систему относительно направления магнитного поля и тем самым уменьшить одночастичный вклад в щель [15]. При изменении спинового упорядочения основного состояния также изменяется спектр возбуждений. Так в работах [15, 16] было показано, что в ферромагнитной фазе в спектре неупругого рассеяния света появляется линия, соответствующая спиновому экситону, которая отсутствовала при парамагнитном упорядочении спиновой подсистемы. Спиновый экситон представляет собой волну, образованную переходом электронов внутри одного уровня Ландау с переворотом спина. В длинноволновом пределе энергия этого возбуждения соответствует зеемановской [17, 18], а при факторе заполнения $\nu = 1$ оно имеет положительную квадратичную дисперсию.

Настоящая статья посвящена изучению еще одного нетривиального эффекта, проявляющегося в условиях фазового перехода. При ферромагнитном упорядочении на факторе заполнения $\nu = 2$ наблюдается аномально сильная по интен-

сивности антистоксова компонента неупругого рассеяния света на спиновом экситоне. Ниже показано, что причиной формирования этой линии служит макрозаполнение магнитоэкситонами долгоживущего уровня спинового экситона.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Измерения были проведены на высококачественных гетероструктурах ZnO/MgZnO, выращенных методом молекулярно пучковой эпитаксии. Были исследованы два образца: S427 с концентрацией электронов в двумерном канале $n_s = 2.8 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и S448 с $n_s = 4.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Подвижность электронов в обоих образцах превышала $2 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Оптические измерения были выполнены методом резонансного неупругого рассеяния света по двухсветовой схеме. Преимуществом данной схемы является то, что второй световод служит фильтром от паразитного неупругого рассеяния света световода накачки.

С целью поиска резонансных условий для спектральных линий неупругого рассеяния света оптическое возбуждение системы осуществляли перестраиваемым по длине волны лазерным источником в диапазоне 365–368 нм. Максимальная плотность мощности накачки составляла $0.5 \text{ мВт}/\text{см}^2$, что исключало возможность перегрева электронной системы [19]. Низкотемпературные эксперименты выполнены в криостате с откачкой паров He^3 в магнитных полях до 15 Тл и при температуре от 0.35 до 1.6 К, регистрация которой была осуществлена с помощью рутениевого терморезистора. Перегрев двумерной электронной системы относительно температуры жидкого He^3 в оптических экспериментах может быть установлен по уширению спектральных линий неупругого рассеяния света и линий двумерной фотолюминесценции. Для точности интерпретации результатов измерений отсутствие уширения линий было под тщательным контролем. Для изменения угла наклона между направлением магнитного поля и двумерной электронной системой образец крепили на вращающийся столик. Угол наклона контролировали по спектрам двумерной фотолюминесценции с точностью $\sim 0.5^\circ$. Оптическое детектирование спектров неупругого рассеяния света и люминесценции осуществляли спектрометром с линейной дисперсией $5 \text{ \AA}/\text{мм}$ и камерой (прибором с зарядовой связью).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 16 приведен спектр неупругого рассеяния на спиновом экситоне при угле наклона 31° , соответствующем ферромагнитному переходу при факторе заполнения $\nu = 2$. Помимо спек-

тральной линии стоксовой компоненты рассеяния на нем присутствует антистоксова компонента. Убедиться в том, что линия, расположенная на стороне отрицательных энергий спектра неупругого рассеяния света, действительно является антистоксовой компонентой рассеяния на спиновом экситоне можно, изучив величину Рамановского сдвига в широком диапазоне магнитных полей и при различных углах наклона (рис. 1а). Во всех этих случаях данная величина по абсолютному значению равна зеемановской энергии расщепления спиновых подуровней с $g = 1.97$, что также соответствует энергии спинового экситона [15, 17, 18].

Спектр на рис. 1б получен при температуре порядка 0.35 К и имеет аномально высокую по интенсивности антистоксову компоненту рассеяния на спиновом экситоне. Действительно, при столь низкой температуре отношение интенсивностей $I_{\text{аст}}/I_{\text{ст}}$ антистоксовой компоненты рассеяния к стоксовой вследствие термоактивации возбуждений должно составлять порядка $\sim \exp(-E_z/kT) \sim 10^{-11}$, однако из спектра видно, что это отношение составляет примерно 1/3. Стоит отметить, что в зависимости от длины волны лазера накачки резонансные условия для обеих компонент могут изменяться, вследствие чего будет меняться отношение их интенсивностей, однако в среднем оно соответствует случаю, представленному на рис. 1б. Столь значительное увеличение сигнала антистоксового рассеяния должно быть вызвано изменениями в структуре основного состояния и спектре возбуждений в условиях фазового перехода, таким изменением может быть возникновение уровня долгоживущих возбуждений в условиях ферромагнитного упорядочения спиновой подсистемы. В этом случае накопление большого количества магнитоэкситонов на этом уровне может привести к столь сильному увеличению сигнала антистоксовой компоненты рассеяния.

На рис. 2 представлены спектры неупругого рассеяния света на спиновом экситоне с антистоксовой стороны при четырех различных углах наклона и магнитных полях, соответствующих $\nu = 2$. Представленные на рис. 2 данные получены на образце S427, для которого углы наклона больше 27° соответствуют условиям фазового перехода. При меньших углах спиновая подсистема двумерной электронной системы имеет парамагнитное упорядочение, и интенсивность антистоксовой компоненты значительно падает, что свидетельствует о доминировании парамагнитных доменов над ферромагнитными при $\nu = 2$ в рассматриваемой области углов [15].

Вычисленная интенсивность антистоксовой компоненты рассеяния при факторах заполнения 1 и 2 в зависимости от угла наклона представлена

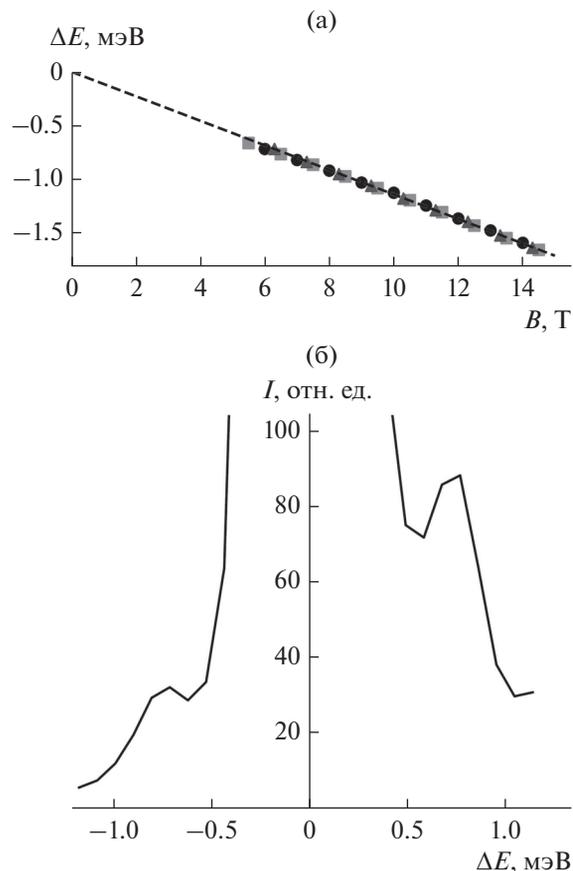


Рис. 1. (а) Экспериментальная зависимость величины Рамановского сдвига ΔE антистоксовой компоненты спинового экситона от магнитного поля (образец S427) при различных углах наклона относительно направления магнитного поля: \bullet — 22° ; \blacksquare — 27° ; \blacktriangle — 44° . Пунктирной линией показана отрицательная зеемановская энергия расщепления спиновых подуровней $-E_z$ с $g = 1.97$. (б) Спектр неупругого рассеяния света на спиновом экситоне (образец S427) при температуре 0.35 К и $\nu = 2$ в условиях ферромагнитного перехода. Антистоксова и стоксова компоненты рассеяния соответствуют пикам в отрицательной и положительной областях спектра соответственно.

на вставке рис. 2. Видно, что интенсивность антистоксовой компоненты значительно уменьшается при переходе от $\nu = 2$ к $\nu = 1$, хотя интенсивности стоксовых компонент в условиях ферромагнитного упорядочения при обоих факторах заполнения сопоставимы по величине [15, 16]. Такой результат может быть вызван модификацией дисперсии возбуждения при переходе от фактора заполнения $\nu = 2$ к $\nu = 1$. Подобным изменением может служить возникновение минимума дисперсии при $\nu = 2$ в условиях фазового перехода, что может значительно увеличить время жизни магнитоэкситонов [20].

Еще одно убедительное доказательство того, что наблюдаемая антистоксова компонента рассеяния на спиновом экситоне не может прояв-

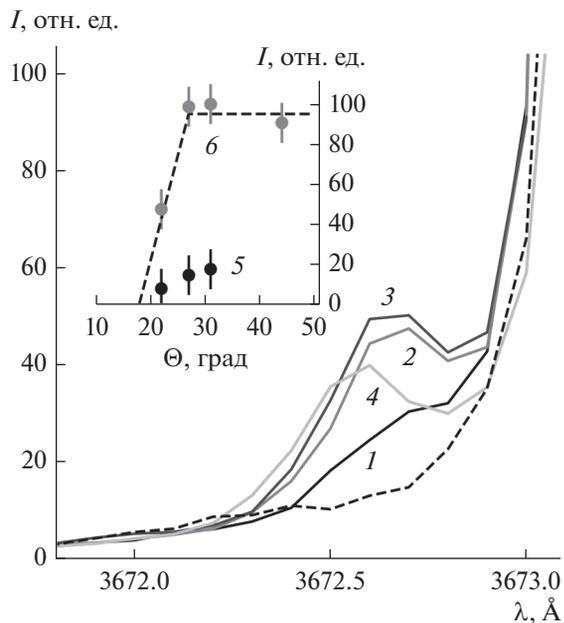


Рис. 2. Спектры антистоксовой компоненты рассеяния на спиновом экситоне при различных углах наклона относительно направления магнитного поля и $\nu = 2$ (образец S427). Пунктирной линией показан спектр упруго отраженного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 3673.5 \text{ \AA}$. На вставке представлены зависимости интенсивности антистоксовых компонент от угла наклона θ относительно направления магнитного поля при факторах заполнения 1 (5) и 2 (6).

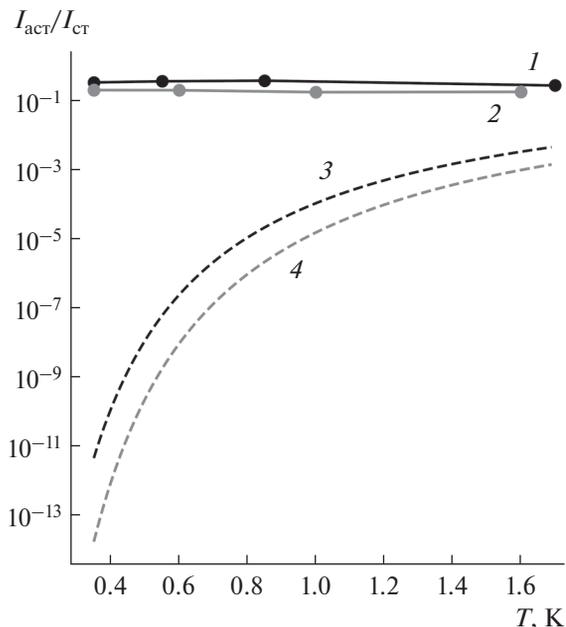


Рис. 3. Температурные зависимости отношения интенсивности антистоксовой компоненты рассеяния на спиновом экситоне $I_{\text{аст}}$ к стоксовой $I_{\text{ст}}$ при углах наклона относительно направления магнитного поля 31° (1) и 44° (2), соответствующих ферромагнитному упорядочению при факторе заполнения 2 (образец S427). Пунктирными линиями (3) и (4) соответственно показаны зависимости, ожидаемые в случае термоактивации возбуждений спинового экситона.

ляться вследствие термоактивации возбуждений, было получено при анализе зависимости отношения интенсивностей $I_{\text{аст}}/I_{\text{ст}}$ от температуры. Представленная на рис. 3 зависимость получена экспериментально при факторе заполнения $\nu = 2$ и углах наклона, соответствующих ферромагнитной фазе. Пунктирными линиями отображены зависимости при значениях углов, рассчитанных из предположения о термоактивации возбуждений на уровень спинового экситона. Из графика видно, что не только абсолютное значение величины $I_{\text{аст}}/I_{\text{ст}}$ значительно отличается от результатов расчета, но и качественное поведение имеет существенно иной характер. Экспериментальные данные показывают, что отношение $I_{\text{аст}}/I_{\text{ст}}$ практически не зависит от температуры, в то время как результаты расчета предсказывают резкий рост с увеличением T .

Перейдем к вопросу о накоплении долгоживущих возбуждений на уровне спинового экситона, которые и образуют макрозаполнение. Данный факт может быть установлен из анализа зависимости интенсивности антистоксовой компоненты рассеяния от мощности накачки. Очевидно, что в рассматриваемом случае $I_{\text{аст}}$ пропорциональна мощности накачки W и числу накопленных магнитоэкситонов N , которое также является

функцией W , т.е. $I_{\text{аст}} \sim WN(W)$, следовательно, зависимость $I_{\text{аст}}(W)$ должна иметь сверхлинейный характер. На рис. 4 представлены эти зависимости для двух исследуемых образцов в двойном логарифмическом масштабе при ферромагнитном упорядочении спиновой подсистемы и $\nu = 2$. Пунктирными линиями для сравнения изображены линейная и квадратичная зависимости. Также на рис. 4 приводится аналогичная зависимость для стоксовой компоненты. Из графика видно, что последняя имеет характер возрастания близкий к линейному (показатель степени $k \sim 1$). Однако интенсивности антистоксовых компонент рассеяния имеют зависимость близкую к квадратичной ($k \sim 2$). Данный экспериментальный результат может свидетельствовать о формировании в условиях фазового перехода макрозаполнения уровня долгоживущих спиновых возбуждений. Этот результат вызывает интерес с точки зрения исследования формирования нестационарного конденсата, поскольку накопление большого количества магнитоэкситонов на долгоживущих уровнях может привести к формированию ансамбля высококогерентных коллективных возбуждений, которые в свою очередь и образуют конденсат.

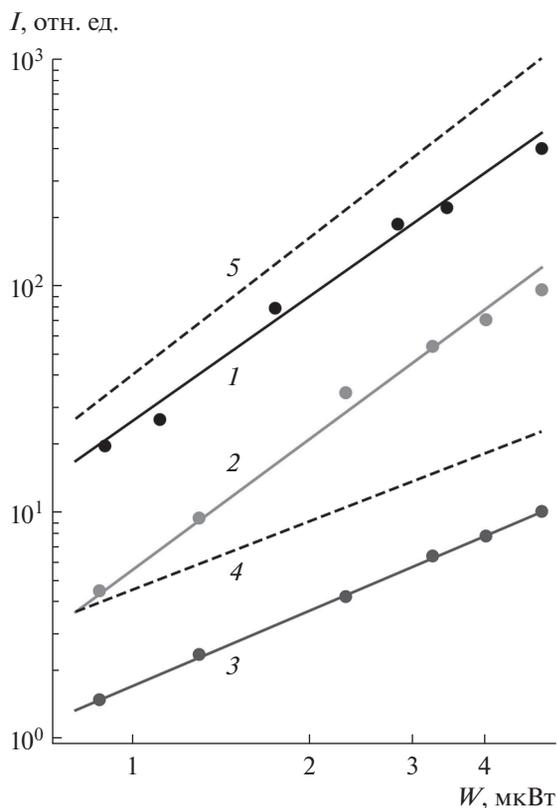


Рис. 4. Зависимости интенсивности линий неупругого рассеяния света на спиновом экситоне для антистоксовой (образцы S448 (1) и S427 (2)) и стоксовой компонент (образец S427 (3)) рассеяния от мощности накачки при факторе заполнения 2 в двойном логарифмическом масштабе. Для сравнения пунктирными линиями приведены линейная (4) и квадратичная (5) зависимости. Показатель степени k составляет ~ 1.82 (1); ~ 1.91 (2); ~ 1.1 (3). Существенным является только функциональная зависимость от мощности, но не абсолютное значение интенсивности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сильно взаимодействующих двумерных электронных системах на основе ZnO/MgZnO методом неупругого рассеяния света обнаружена аномально высокая интенсивность спектральной линии антистоксовой компоненты рассеяния на спиновом экситоне. Эта особенность проявляется в условиях ферромагнитного упорядочения спиновой подсистемы при факторе заполнения $\nu = 2$, при этом в условиях парамагнитного упорядочения эта линия отсутствует. По температурной зависимости интенсивности данной линии было показано, что она не может формироваться вследствие термоактивации возбуждений спинового экситона. С другой стороны, по зависимости интенсивности антистоксовой спектральной линии от мощности накачки показано, что ее происхождение может быть вызвано формированием ансамбля долгоживущих коллективных возбуж-

дений в ферромагнитной фазе при факторе заполнения $\nu = 2$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-32-90203).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsui D.C., Stormer H.L., Gossard A.C. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. № 22. P. 1559. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1559>
2. Stormer H.L., Chang A.M., Tsui D.C., Hwang J.C.M., Gossard A.C., Weigman W. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 24. P. 1953. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.1953>
3. Chang A.M., Berglund P., Tsui D.C., Stormer H.L., Hwang J.C.M. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. № 10. P. 997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.997>
4. Stoner E.C. // Rep. Prog. Phys. 1947. V. 11. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/304>
5. Wigner E. // Phys. Rev. 1934. V. 46. № 11. P. 1002. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.1002>
6. Kulik L.V., Gorbunov A.V., Zhuravlev A.S., Timofeev V.B., Dickmann S., Kukushkin I.V. // Sci. Rep. 2015. V. 4. P. 10354. <https://doi.org/10.1038/srep10354>
7. Kulik L.V., Zhuravlev A.S., Dickmann S., Gorbunov A.V., Timofeev V.B., Kukushkin I.V., Schmult S. // Nature Commun. 2016. V. 7. P. 13499. <https://doi.org/10.1038/ncomms13499>
8. Kozuka Y., Tsukazaki A., Kawasaki M. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 1. P. 011303. <https://doi.org/10.1063/1.4853535>
9. Falson J., Kozuka Y., Uchida M., Smet J.H., Arima T., Tsukazaki A., Kawasaki M. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 26598. <https://doi.org/10.1038/srep26598>
10. Tsukazaki A., Ohtomo A., Kawasaki M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 233308. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.233308>
11. Kozuka Y., Tsukazaki A., Maryenko D. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 075302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075302>
12. Maryenko D., Falson J., Kozuka Y., Tsukazaki A., Kawasaki M. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 245303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.245303>
13. Van'kov A.B., Kaysin B.D., Kukushkin I.V. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 121412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.121412>
14. Dickmann S., Kaysin B.D. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 235317. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.235317>
15. Vankov A.B., Kaysin B.D., Kukushkin I.V. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 235401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235401>

16. Ваньков А.Б., Кайсин Б.Д., Кукушкин И.В. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. С. 110.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X18020078>
17. Kallin C., Halperin B.I. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 5655.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.5655>
18. Dohers M., von Klitzing K., Weimann G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 5453.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.5453>
19. Кулик Л.В., Курничев В.Е. // УФН. 2006. Т. 176. С. 365. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0176.200604b.0365>
20. Dickmann S. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 166801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.166801>

Macrofilling the Magnetoexciton Level in the Quantum Hall Effect Regime

B. D. Kaysin^{1, 2, *}

¹*Institute of Solid-State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700 Russia*

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

The formation of long-lived spin magnetoexcitons has been found in strongly interacting two-dimensional electronic systems. The measurements were carried out using the method of resonant inelastic light scattering on ZnO/MgZnO samples in the quantum Hall effect regime. Macrofilling of the long-lived excitation level was detected on the base of the giant anti-Stokes component of inelastic light scattering on a spin exciton under conditions of a ferromagnetic phase transition at the filling factor 2. At a temperature of about 0.35 K, the intensity of this spectral line is more than 11 orders of magnitude higher than the intensity expected due to thermal activation of spin excitons. The conclusion about existence of the long-lived excitations was made based on analysis of the anti-Stokes scattering data obtained at different pump power and temperature of the system. The formation of long-lived excitations is presumably a consequence of a modification in the spin excitons dispersion law under the phase transition conditions.

Keywords: two-dimensional electron liquid, strong-interacting systems, ZnO/MgZnO, long-lived excitations, roton minimum, nonstationary condensate, ferromagnetic instability, spin excitations, anti-Stokes scattering component, inelastic light scattering.

УДК 537.523.3

ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ В ЗОНЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА

© 2022 г. В. А. Загайнов^{a, *}, В. В. Максименко^{a, **}, Н. П. Калашников^a,
И. Е. Аграновский^c, В. Д. Чаусов^{a, d}, Д. К. Загайнов^{b, d}

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

^cSchool of Engineering and Built Environment, Griffith University,
Brisbane, QLD, 4111 Australia

^dИнститут энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119334 Россия

*e-mail: vzagaynov@yandex.ru

**e-mail: wmaksim@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Получена экспериментальная информация об образовании частиц в области коронного разряда. Измерено распределение этих частиц по размеру в зависимости от параметров разряда. Показано, что спектры размеров частиц практически не зависят от полярности коронирующего острия, а определяются только разностью потенциалов и силой тока. В качестве объектов были исследованы различные материалы: железо, медь, серебро, молибден, вольфрам, графит. Измерения проведены при нормальных условиях в различных газовых средах: в воздухе, азоте, аргоне. Создана теоретическая модель взаимодействия плазмы коронного разряда с поверхностью металла. Вырывание атомов из узлов кристаллической решетки предположительно происходит в результате коллективных возбуждений электронного газа металлов. Основа этой теоретической модели – резонансное возбуждение плазмона в поверхностном слое металла при неупругом рассеянии заряженных частиц коронного разряда на электронах металлического образца. С помощью электростатического метода изображений показано, что кулоновское взаимодействие волны отрицательной зарядовой плотности на поверхности с приповерхностным ионом кристаллической решетки способно вырвать ион из металла. Сделана оценка сечения взаимодействия этого процесса. Эти результаты качественно согласуются с данными эксперимента, что подтверждает пригодность выбранной модели взаимодействия.

Ключевые слова: коронный разряд, наночастицы, аэрозольный спектрометр, металлическая поверхность, поверхностные плазмоны, неупругое рассеяние.

DOI: 10.31857/S1028096022070184

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, связанные с электрическими разрядами [1], находят свое применение в современных технологиях, поскольку с их помощью можно создавать наноразмерные элементы. В то же время из-за необходимости создавать объекты еще меньшего размера приходится применять и коронный разряд, так как в этом случае можно получить элементы размерами единиц и долей нанометров [2–4]. Однако до сих пор нет полного понимания того, как именно происходит переход вещества электродов в газообразное состояние [5–7]. Выяснить природу этого явления проще всего на коронном разряде из-за его относительно небольшой энергии.

При протекании коронного разряда атомы и молекулы вещества, из которого изготовлены электроды, оказываются в газовой среде. Это распыление надежно регистрируется спектрометром. Если предположить, что происходит классическое испарение из-за нагревания локальной области контакта плазмы с твердой поверхностью, то из-за теплопроводности материала эта локальная область не сможет достигнуть необходимой для испарения температуры. До сих пор это явление не было описано в литературе, хотя на существование такого испарения указывает появление углубления в месте соприкосновения шнура плазмы с поверхностью электрода. Механизм такого испарения или распыления поверх-

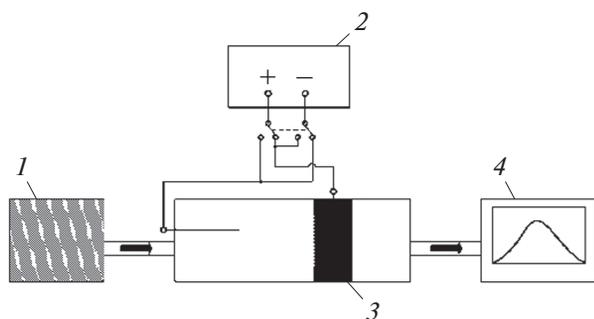


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – источник газа-носителя; 2 – источник высокого напряжения; 3 – герметизированная стеклянная трубка, коронирующий и *o*-образный электроды; 4 – диффузионный аэрозольный спектрометр, измеряющий распределение по размеру частиц.

ности остается неизвестным, хотя на его существование уже обращали внимание [8].

В настоящей работе экспериментально исследовано образование и характеристики частиц в коронном разряде при атмосферном давлении. Предложена теоретическая модель испарения или распыления металла. Показано, что причиной аномальной эмиссии атомов могут быть сильные локальные электромагнитные поля поверхностных плазмонов металла, возбуждаемых потоком электронов или ионов коронного разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. В состав экспериментальной установки входит герметизированная стеклянная трубка, в которой помещены два электрода. К электродам прикладывается высокое напряжение — до 10 кВ. Один из электродов (коронирующий или активный) был заострен: он имел выступ с очень малым радиусом кривизны, вокруг которого возникало электрическое поле с высокой напряженностью. Второй электрод, выполненный в форме кольца, материал которого не принимал участия в процессе образования частиц, был изготовлен из произвольного металла. Через трубку был пропущен поток (0.5 л/мин) воздуха, азота или аргона при нормальном давлении. Затем этот поток проходил через диффузионный аэрозольный спектрометр (“ДАС 2702”) [7, 8] для исследования дисперсного состава. “ДАС” позволяет регистрировать размер частиц в диапазоне 3–5 мкм и их концентрацию до 10^5 см^{-3} .

Коронный разряд возникает при напряжении 3–10 кВ в зависимости от газа-носителя и материала электрода. При напряжении свыше 10 кВ коронный разряд переходит в искровой, это зависит и от геометрии электродов. При возникновении коронного разряда образуются частицы, раз-

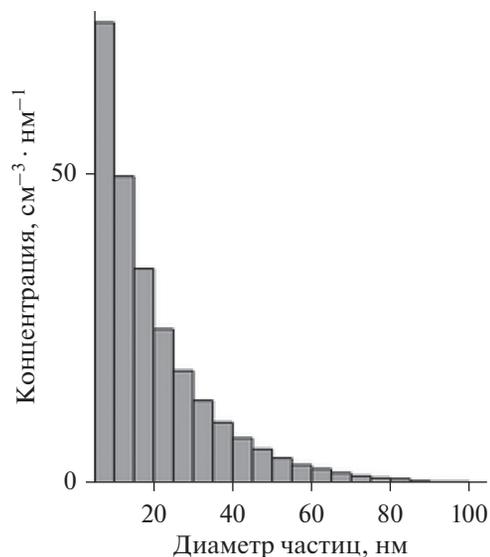


Рис. 2. Распределение по размеру частиц, образовавшихся в коронном разряде между электродами, изготовленными из железа. Газом-носителем является воздух при нормальном давлении, ток коронного разряда 8 мкА, напряжение между электродами 10 кВ.

меры которых находятся в пределах 3–100 нм, средний размер частиц 15–20 нм в зависимости от прикладываемого напряжения и возникающего тока. Концентрация и размеры образующихся частиц пропорциональны силе тока в коронном разряде. Ток коронного разряда изменяется в пределах 1–10 мкА. Характерные параметры распределения по размеру образующихся частиц принципиально не изменяются при смене полярности разряда.

Типичный спектр размеров частиц, возникающих в зоне коронного разряда в экспериментальных условиях, описанных выше, представлено на рис. 2. Подобные распределения были получены для случаев, когда активный электрод был выполнен из серебра, железа, молибдена, вольфрама или графита. Из-за ограниченной чувствительности спектрометра регистрация частиц размером 3 нм была осуществлена с эффективностью 50%, а более мелкие частицы вообще не были зарегистрированы. Поэтому на гистограмме распределения частиц по размеру часть шкалы 0–3 нм в настоящее время недоступна. При увеличении разности напряжений и соответствующем увеличении тока увеличивается размер частиц и их концентрация. Исследования показали, что распределение частиц по размеру не зависит ни от материала электродов, ни от газа-носителя, т.е. оно носит универсальный характер и определяется только напряжением между электродами и силой тока.

По силе тока коронного разряда можно определить верхнюю границу потока атомов металла из кристалла-электрода в объем трубки, где затем

из этих атомов и молекул образуются частицы, регистрируемые спектрометром. По концентрации частиц и их распределению по размеру можно найти количество вещества электрода, которое участвовало в образовании частиц. Сопоставление этих величин показывает, что эффективность конденсации составляет 10^{-2} – 10^{-3} , что означает, что каждый из 100–1000 атомов (или молекул) участвует в образовании частиц или что только небольшая доля ионов и электронов вызывает выбивание атомов или молекул электродов из кристаллической решетки.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Предлагаемая теоретическая модель процессов, происходящих во время коронного разряда, объясняет, почему вырывание иона из вещества электрода происходит при сравнительно невысокой энергии заряженных частиц (порядка нескольких эВ), а также экспериментально наблюдаемую причину независимости явления от знака заряда этих частиц.

Некоторые механизмы потери энергии заряженной частицей, проходящей через конденсированную среду, рассмотрены, например, в [9]. В основе предлагаемой модели лежат особенности взаимодействия падающей заряженной частицы с коллективными электронными возбуждениями в металлическом образце [10–12]. При описании электродинамических свойств металла была использована стандартная модель “желе”, согласно которой ионная решетка заменена однородным положительным “фоном”, а электроны находятся в этом потенциальном поле. Кулоновское взаимодействие электронов проводимости в металле приводит к появлению в нем коллективных возбуждений. В неограниченном металле эти колебания называются объемными плазмонами. Их частота (так называемая классическая плазменная частота неограниченного электронного газа) равна:

$$\omega_0 = \sqrt{4\pi n_0 e^2 / m},$$

где n_0 – плотность электронов проводимости, m и e – масса и заряд электрона. Для реальных металлов ω_0 составила порядка 10^{15} – 10^{16} с $^{-1}$ (граница видимого и УФ-света). На плоской поверхности идеального металла в вакууме частота колебаний немного меньше:

$$\omega_s = \omega_0 / \sqrt{2}.$$

Эти колебания называются поверхностными плазмонами, поскольку колебания электронной плотности локализованы строго на поверхности образца. Обсуждение свойств поверхностных плазмонов можно найти в [13–17].

В случае тонкой металлической пленки толщиной l , которая в дальнейшем будет служить моделью поверхностного слоя металла, собственные возбуждения носят характер продольных волн, распространяющихся вдоль поверхности, с законом дисперсии [14]:

$$\omega_{\pm}^2 = \omega_s^2 (1 \pm \exp(-kl)), \quad (1)$$

где k – волновое число. Знак плюс соответствует асинфазным колебаниям электронной плотности на обеих поверхностях пленки, минус – синфазным. В зависимости от волнового вектора частота плазмона охватывает широкий диапазон вплоть до УФ. При низких частотах плазмон сильно затухает.

На идеально гладкой плоской поверхности металла возбуждение коллективных мод плоской электромагнитной волной запрещено из-за невозможности одновременного выполнения закона сохранения энергии и импульса. В случае шероховатой металлической поверхности при конечном радиусе ее кривизны, а также в тонкой пленке этот запрет снимается, и в этом случае говорят о смешанных продольно-поперечных модах, называемых плазмон-поляритонами. Запрет снимается при возбуждении поверхностных плазмонов заряженными частицами в неупругом канале рассеяния.

В основу рассматриваемой модели положена следующая схема событий. Падающая заряженная частица (ион или электрон) теряет энергию при неупругом рассеянии в электронном газе металла. Потеря энергии происходит как за счет одноэлектронных возбуждений, так и за счет коллективных. В рассматриваемом случае интерес представляют исключительно коллективные возбуждения. Сечение рассеяния резонансно возрастает, если переданная частицей энергия равна энергии возбуждаемого плазмона, которая, в свою очередь, может быть разной в зависимости от длины волны в соответствии с законом дисперсии плазмона. Как показано ниже, кулоновской силы взаимодействия приповерхностного иона решетки с флуктуацией электронной плотности, наведенной плазмой на поверхности, вполне достаточно для его вырывания из металла. Рассмотрим возбуждение плазмона заряженной частицей при ее неупругом рассеянии.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

Вычислим сечение неупругого рассеяния быстрой заряженной частицы на поверхностном слое металла, моделью которого является тонкая металлическая пленка. Предположим, что толщина пленки – это расстояние, на котором плотность электронов изменяется от нулевой (в вакууме) до

величины, соответствующей внутренней плотности электронов сплошного металла. Сечение неупругого рассеяния связывается с мнимой частью поляризуемости пленки во внешнем поле специфического вида. Она может быть вычислена вблизи частот поверхностных плазмонов в пленке с использованием стандартных приближений теории многоэлектронных систем.

В первом приближении Борна теории возмущений, где используется система единиц с $\hbar = 1$, вероятность неупругого рассеяния W заряженной частицы [17, 18] имеет вид:

$$W = 2\pi \sum_s |\langle \mathbf{p}_f, s | U | \mathbf{p}_i, 0 \rangle|^2 \delta(\omega_{if} - \omega_s),$$

где $U(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}_1 \delta\rho(\mathbf{r}_1) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^{-1}$; $\mathbf{p} = (2\pi\Omega)^{-3/2} \times \exp(i\mathbf{p}\mathbf{r})$; $\delta\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность; Ω – нормировочный объем; суммирование ведется по всем возбужденным состояниям электронного газа s). Для определенности далее в качестве налетающей частицы использован электрон. Тогда переданная энергия $\omega_{if} = (p_i^2 - p_f^2)/2m$.

Разделив W на плотность потока падающих электронов и умножив на плотность конечных состояний $\Omega d\mathbf{p}_f / (2\pi)^3 = \Omega m dE_f d\mathbf{n}_f / (2\pi)^3$, получим для дифференциального сечения рассеяния следующее выражение:

$$\frac{d^2\sigma_{ee'}}{dE_f d\mathbf{n}_f} = \frac{4e^4 m^2 p_f}{q^4 p_i} \sum_s |\langle s | \rho_q | 0 \rangle|^2 \delta(\omega_{if} - \omega_s), \quad (2)$$

где \mathbf{q} – переданный импульс, \mathbf{n}_f – единичный вектор в направлении рассеявшегося электрона, $\rho_q = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Как известно, мнимая часть фурье-образа динамической поляризуемости металлического образца имеет следующее спектральное представление лемановского типа [17, 19]:

$$\text{Im}\alpha(\omega) = \pi \sum_s |\langle s | v | 0 \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_s), \quad (3)$$

где v – произвольное внешнее поле, $\omega_s = E_s - E_0$ – энергии возбуждения электронного газа образца и $\delta \rightarrow +0$. Из сравнения выражений (2) и (3) следует, что

$$\frac{d^2\sigma_{ee'}}{dE_f d\mathbf{n}_f} = \frac{4e^4 p_f}{\pi q^4 v_i} \text{Im}\alpha_q(\omega_{if}),$$

где $\alpha_q(\omega)$ – динамическая поляризуемость образца во внешнем поле вида

$$v = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (4)$$

Дифференцирование тождества

$$q^2 = p_i^2 + p_f^2 - 2p_i p_f \cos\theta,$$

где θ – угол рассеяния, дает

$$q dq = p_i p_f \sin\theta d\theta.$$

В результате

$$\frac{d^2\sigma_{e'e}}{d\omega_{if} dq} = \frac{8e^4}{q^3 v_i^2} \text{Im}\alpha_q(\omega_{if}). \quad (5)$$

Переданный импульс q меняется от $q_{\min} = p_i - p_f$ до $q_{\max} = p_i + p_f$. При $p_i, p_f \gg p_i - p_f$ $q_{\min} \approx \omega_{if}/v_i$ и $q_{\max} \approx 2p_i$. В случае ионов характеристики электрона заменяются соответствующими характеристиками ионов, и в выражении (5) появляется множитель Z^2 , где Ze – заряд иона.

Поляризуемость металлического образца в произвольном внешнем поле $v(\mathbf{r})$ определяется следующим образом:

$$\alpha = \int v(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Как показано в [13, 17], при частотах, много больших частот одноэлектронных переходов в металле, индуцированная электронная плотность $\delta\rho$ выражается через так называемое эффективное поле внутри образца $V(\mathbf{r})$:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{n_0 e^2}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\eta(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \right). \quad (6)$$

Последнее удовлетворяет уравнению

$$\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \right) V(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - \frac{n_0 e^2}{m\omega^2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} (z_1) V(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (7)$$

где $\eta(z) = \theta\left(z + \frac{l}{2}\right) - \theta\left(z - \frac{l}{2}\right)$ – безразмерная плотность электронов поверхностного слоя металла, который моделируется пленкой толщиной l .

После перехода в фурье-представление

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int V_k(z) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{k},$$

где \mathbf{k} – двумерный вектор в плоскости (x, y) , для $F_k(z)$, связанного с $V_k(z)$ соотношением

$$V_k(z) = (2\pi)^2 F_k(z) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'),$$

получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right) F_k(z) = \exp(iq_z z) - \\ - \frac{\omega_0^2}{2\omega^2} \left[\exp\left(-k\left|z + \frac{l}{2}\right|\right) F_k\left(-\frac{l}{2}\right) + \right. \\ \left. + \exp\left(-k\left|z - \frac{l}{2}\right|\right) F_k\left(\frac{l}{2}\right) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где (q_z, \mathbf{k}) – компоненты вектора \mathbf{q} падающего электрона. Из (8) следует, что

$$\begin{aligned} F_k\left(\frac{l}{2}\right) &= \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_-^2} \cos\left(\frac{q_z l}{2}\right) + \frac{i\omega^2}{\omega^2 - \omega_+^2} \sin\left(\frac{q_z l}{2}\right), \\ F_k\left(-\frac{l}{2}\right) &= \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_-^2} \cos\left(\frac{q_z l}{2}\right) - \frac{i\omega^2}{\omega^2 - \omega_+^2} \sin\left(\frac{q_z l}{2}\right), \end{aligned}$$

где ω_{\pm} определяются выражением (1). Полюса $F_k(z)$ соответствуют поверхностным плазмонам.

В результате вблизи плазмонных частот для мнимой части поляризуемости, приходящейся на единицу площади пленки, получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \text{Im}\alpha(\omega_f) &= \frac{n_0 q_z e^2}{2m} \times \\ &\times \sin 2q_z l \left[\frac{\delta(\omega_f - \omega_-)}{\omega_-} - \frac{\delta(\omega_f - \omega_+)}{\omega_+} \right]. \end{aligned}$$

Рассмотрим простейший вариант, когда налетающая заряженная частица падает нормально к поверхности пленки. В этом случае из симметрии задачи переданный импульс может иметь только z -составляющую. Приходящееся на единицу площади пленки полное сечение неупругого рассеяния может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{\sigma}{S} = \frac{e^2 \omega_0^2}{\pi v_i^2 p_i} \left(\frac{1}{\omega_-} \int_{\omega_-}^{\omega_-/2\varepsilon_i} f(x) dx - \frac{1}{\omega_+} \int_{\omega_+}^{\omega_+/2\varepsilon_i} f(x) dx \right), \quad (9)$$

где

$$f(x) = \frac{1}{x^2} \sin(2p_i x).$$

Окончательно:

$$\frac{\sigma}{S} = \frac{1}{\pi} \frac{r_e \omega_0}{v_i} \left(\frac{c}{v_i} \right)^2 (\Phi^- - \Phi^+),$$

где

$$\begin{aligned} \Phi^{\mp} &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 \mp \exp(-kl)}} \left(2\mu \xi ci(4\mu \xi) - \frac{\sin(4\mu \xi)}{2} - \right. \\ &\left. - 2\mu \xi ci(\xi^{\mp}) + 2\mu \xi \frac{\sin \xi^{\mp}}{\xi^{\mp}} \right), \end{aligned}$$

$\mu = \varepsilon_i / \omega_0$, $\xi = \omega_0 l / c$, $\xi^{\mp} = \omega^{\mp} l / c = \omega_s l \times \sqrt{1 \mp \exp(-kl)} / c$, $r_e = e^2 / mc^2$ – классический ра-

диус электрона и $ci(x)$ – интегральный косинус. Таким образом, сечение неупругого рассеяния есть функция параметра kl . При фиксированной величине l оно зависит от длины волны возбуждаемого плазмона, которая в соответствии с (1) может меняться в широких пределах.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ С ПОЛЕМ ПЛАЗМОНА

Теперь необходимо вычислить силу взаимодействия наведенного плазмоном отрицательно заряда на поверхности с ионом кристаллической решетки, расположенным вблизи поверхности металла. Эта сила равна

$$F = q_0 \int \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

где q_0 – заряд иона, \mathbf{r} – его радиус-вектор и $\delta \rho$ определяется выражением (6). Напомним, что $\delta \rho$ определяется эффективным полем V , удовлетворяющим уравнению (7), где $v = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ и \mathbf{q} – импульс, переданный налетающей частицей. Налетающая заряженная частица, подобно камню, падающему в воду, генерирует расходящуюся по поверхности металла цилиндрическую волну электронной плотности, “вырывающую” приповерхностный ион. Это обстоятельство учитывается выбором v в соответствии с выражением (4). Предложенный метод расчета, несмотря на его прозрачность, довольно трудоемок. Упростим задачу.

Как известно [9], в рамках законов электростатики индуцированные ионом с зарядом $q_0 = Ze$ заряды на поверхности металла можно заменить единственным зарядом-изображением:

$$q = -\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} q_0.$$

Тогда сила притяжения иона и заряда-изображения:

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{q_0^2}{l^2}, \quad (10)$$

где l – расстояние от иона до поверхности металла. Как это характерно для классического приближения, формула (10) учитывает многое, в том числе и влияние поверхностного плазмона. Действительно, если воспользоваться выражением

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}, \quad (11)$$

для диэлектрической проницаемости металла в высокочастотной области, то увидим, что сила

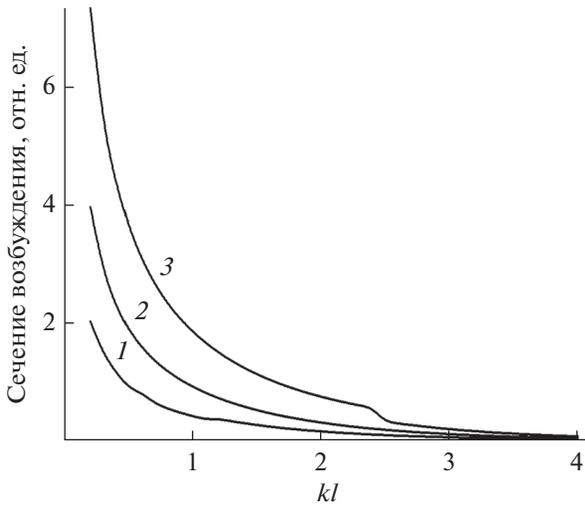


Рис. 3. Зависимость полного сечения возбуждения поверхностного плазмона от параметра kl , полученная при $\mu = 5$ для $\xi = 0.05$ (1), 0.1 (2) и 0.2 (3).

взаимодействия резонансно возрастает вблизи частоты ω_s :

$$F = \frac{1}{4} \frac{q_0^2}{l^2} \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_s^2}. \quad (12)$$

С учетом ширины резонанса получим:

$$F = \frac{1}{4} \frac{q_0^2}{l^2} \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_s^2 (1 - g)}. \quad (13)$$

Как было показано выше, сечение неупругого рассеяния максимальное, если сброшенная частицей энергия ω_f совпадает с частотой поверхностного плазмона. В этом случае сила взаимодействия определяется выражением:

$$F = \frac{1}{4} \frac{q_0^2}{l^2} \frac{\omega_0^2}{\omega_f^2 - \omega_s^2 (1 - g)} = \frac{1}{4} \frac{q_0^2}{l^2} \frac{\omega_0^2}{g \omega_s^2}.$$

Частота ω_s в последней формуле немного отличается от ω_{\pm} , но для качественных расчетов это вполне допустимо.

Элементарная трактовка движения свободных электронов дает для безразмерной ширины резонанса g следующую оценку [20]:

$$g = \frac{1}{\omega \tau},$$

где τ — характерное время свободного пробега электрона. Чем меньше τ , тем хуже проявляет себя резонанс.

Рассмотрим самый неблагоприятный сценарий, когда расстояние электрона от поверхности l меньше средней длины свободного пробега электрона в металле λ и ширина резонанса определя-

ется столкновениями электрона с поверхностью. В этом случае

$$g = v_F / (\omega_s l),$$

где v_F — скорость Ферми электрона. Электроны, расположенные на расстояниях больших l от границы, можно не рассматривать. Это оправдывает используемое моделирование поверхностного слоя с помощью металлической пленки толщины l . Сила взаимодействия нечувствительна к знаку бомбардирующей поверхность металла заряженных частиц.

Энергия взаимодействия

$$U = \int_l^{\infty} F(l) dl = \frac{q_0^2 \omega_s}{2v_F},$$

вовсе не зависит от l . При $v_F \sim 10^6$ м/с и вблизи плазмонных частот энергия U порядка десятков эВ. Этого вполне достаточно для вылета иона за пределы металла. Таким образом, достаточно возбудить плазмон за счет неупругого рассеяния налетающей частицы, далее все происходит согласно модели. Энергии взаимодействия иона решетки с флуктуацией электронной плотности на границе металла с избытком хватает для отрыва иона.

Зависимость сечения возбуждения плазмона от параметра $kl = 2\pi l/\lambda$ или от обратной длины волны плазмона при $\mu = 5$ для $\xi = 0.05, 0.1$ и 0.2 представлена на рис. 3. С ростом параметра kl сечение возбуждения плазмона снижается; при $kl \sim 1$ оно еще довольно велико; при значениях $kl \ll 1$ плазмон сильно затухает за счет распада на одночастичные электронно-дырочные возбуждения. Другими словами, существует область частот (или длин волн) плазмона, отвечающая условию $kl \approx 1$, при которых и плазмон эффективно возбуждается, и его затухание невелико.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как можно заметить, сечение рассеяния зависит только от величины заряда падающей частицы и не зависит от ее массы. Параметр ξ при l в диапазоне 0.01–0.1 мкм и $\omega_0 \approx 10^{16}$ с⁻¹ меняется от единицы до десяти. Следовательно, $\sigma/S \sim 10^{-1} - 10^{-2}$. Из определения сечения рассеяния следует, что число N рассеянных электронов или ионов связано с числом падающих N_0 соотношением $N = N_0 \sigma/S$. Каждый акт рассеяния заряженной частицы с вероятностью, определяемой сечением рассеяния, сопровождается рождением плазмона. В свою очередь, рождение плазмона, как следует из приведенных оценочных выражений, эквивалентно вылету атома из металла. Следовательно, величина N определяет число “испарившихся” атомов. Как нетрудно увидеть, на каждые $10^2 - 10^3$ налетающих заряженных частиц прихо-

дится примерно один вылетающий атом. Таким образом, предложенная модель адекватно описывает представленные в работе экспериментальные результаты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-50007, Микромир).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Megyria D., Kohuta A., Geretovszky Z.* // *J. Aerosol Sci.* 2021. V. 154. P. 105758.
2. *Warburg E.* // *Ueber die Spitzenentladung* Wied. Ann. 1899. V. 67. P. 69.
3. *Niedbalski J.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2003. V. 74. Iss. 7. P. 3520.
4. *Li M.-W., Hu Zh., Wang X.-Zh. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. Iss. 1. P. 283.
5. *Chang J.-S., Lawless P.A., Yamamoto T.* // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1991. V. 19. № 6.
6. *Goldman M., Goldman A., Sigmond R.S.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 9. P. 1353.
7. *Petrov A.A., Amirov R.H., Samoylov I.S.* // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2009. V. 37. № 7.
8. *Kurnayev V.A., Protasov Yu.S., Tsvetkov I.V.*, Introduction to Beam Electronics: Training Manual / Ed. Kurnayev V.A. М.: МЭФПИ, 2008.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // *Электродинамика сплошных сред.* М.: Наука, 1982. С. 620.
10. *Климов В.В.* // *Наноплазмоника.* Москва: Физматлит, 2009. С. 480.
11. *Майер С.А.* // *Плазмоника.* М.: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2011. С. 296.
12. *Борен К, Хафмен Л.* // *Поглощение и рассеяние света малыми частицами.* М.: Мир, 1986. С. 660.
13. *Lushnikov A.A., Simonov A.J.* // *Z. Physik.* 1974. V. 270. P. 17.
14. *Lushnikov A.A., Maksimenko V.V., Simonov A.J.* // *Solid State Commun.* 1976. V. 20. P. 545.
15. *Lushnikov A.A., Maksimenko V.V., Simonov A.J.* // *Z. Physik.* B. 1977. V. 27. P. 321.
16. *Maksimenko V.V., Simonov A.J., Lushnikov A.A.* // *Phys. Stat. Sol. B.* 1977. V. 82. P. 685.
17. *Lushnikov A.A., Maksimenko V.V., Simonov A.J.* *Electromagnetic Surface Modes in Small Metallic Particles / Electromagnetic Surface Modes /* Ed. Boardman A.D. Chichester: J. Wiley, 1982, P. 305.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // *Квантовая механика. Нерелятивистская теория.* М.: Наука, 1974. С. 752.
19. *Migdal A.B.* // *Theory of Finite Fermi System and Application to Atomic Nuclei.* New York: J. Wiley, 1967. P. 318.
20. *Куммель Ч.* // *Введение в физику твердого тела.* М.: Наука, 1978. С. 791.

Particle Generation in the Corona Discharge

V. A. Zagaynov^{1, *}, V. V. Maksimenko^{1, **}, N. P. Kalashnikov¹, I. E. Agranovski³,
V. D. Chausov^{1, 4}, D. K. Zagaynov^{2, 4}

¹National Research Nuclear University MPhI, Moscow, 115409 Russia

²National Research Technology University MISIS, Moscow, 119049 Russia

³School of Engineering and Built Environment, Griffith University, Brisbane, QLD, 4111 Australia

⁴V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, 119334 Russia

*e-mail: vzagaynov@yandex.ru

**e-mail: vmaksim@mail.ru

Experimental data on the particle generation in the corona discharge space were obtained. The size distribution of these particles was measured as a function of the discharge parameters. The particle size spectra were shown to practically not depend on the polarity of the active electrode, but were determined only by the potential difference and current strength. Various materials were studied as objects: iron, copper, silver, molybdenum, tungsten, and graphite. The measurements were carried out under normal conditions in various gaseous media: in air, nitrogen, and argon. A theoretical model of the interaction of corona discharge plasma with a metal surface was developed. The extraction of atoms from crystal lattice was supposed to occur as a result of collective excitations of the metal electron gas. The model was based on the resonant excitation of a plasmon in the surface layer of a metal during inelastic scattering of charged particles of a corona discharge on the electrons of a metal sample. Using the electrostatic imaging method, it was shown that the Coulomb interaction of a negative charge density wave on the surface with a near-surface ion of the crystal lattice was capable of tearing the ion out of the metal. The interaction cross section of this process was estimated. These results are in qualitative agreement with the experimental data, which confirms the validity of the chosen interaction model.

Keywords: corona discharge, nanoparticles, aerosol spectrometer, metal surface, surface plasmons, inelastic scattering.

УДК 538.9

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ СТАЛИ ЕВРОФЕР ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2022 г. А. В. Голубева^{а, *}, Б. И. Хрипунов^а, В. Х. Алимов^б,
Н. П. Бобырь^а, Д. А. Терентьев^с, Е. В. Кукуева^а

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

^бИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071 Россия

^сInstitute for Nuclear Materials Science, Belgian Nuclear Research Centre SCK CEN,
B-2400, Mol, Belgium

*e-mail: av_golubeva@nrcki.ru

Поступила в редакцию 27.09.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 20.11.2021 г.

Исследовано селективное распыление низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали Еврофер при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ при температуре образцов 550 К в диапазоне доз облучения $(3-70) \times 10^{24}$ 1/м², а также в температурном диапазоне 350–730 К при фиксированной дозе облучения 3×10^{25} 1/м². Получены данные о коэффициенте распыления и о формировании сложного рельефа на поверхности стали Еврофер при ионном облучении. Элементный состав приповерхностного слоя был исследован методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и резерфордовского обратного рассеяния. Обнаружено обогащение поверхностного слоя вольфрамом, тем большее, чем выше доза ионного облучения. При максимальной дозе облучения концентрация вольфрама на поверхности, усредненная по площади анализирующего пучка 1.7 мм², выросла примерно в 13 раз и достигла значения около 6 ат. % (около 14 мас. %).

Ключевые слова: низкоактивируемая ферритно-мартенситная сталь, Еврофер, селективное распыление, рельеф поверхности, вольфрам, обогащение.

DOI: 10.31857/S1028096022070068

ВВЕДЕНИЕ

В качестве конструкционных материалов промышленных термоядерных установок рассматривают аустенитные стали, композиты на основе карбида кремния, сплавы ванадия и ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом наведенной активности при облучении термоядерными нейтронами (низкоактивируемые). Недостатком аустенитных сталей является их активация при облучении нейтронами в термоядерных установках. Сплавы ванадия захватывают больше водорода в сравнении со всеми другими перечисленными материалами. При их использовании в термоядерных установках в них будут накапливаться высокие концентрации радиоактивного трития, что является существенным недостатком этих материалов. Поэтому из перечисленных материалов низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали в настоящий момент являются фаворитами, несмотря на то, что это магнитные материалы и их размещение в магнитном поле

токамака может быть сопряжено с некоторыми проблемами. Однако эти материалы пригодны для использования в термоядерных установках с непрерывным режимом работы.

Внутреннюю поверхность стальной стенки термоядерных реакторов, обращенную к плазме, защищают от воздействия плазмы путем облицовки более устойчивыми материалами – в первую очередь бериллием и вольфрамом. Однако в ряде работ предложено использовать низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали без защитной облицовки в областях, на которые приходится относительно низкие потоки плазмы и энергии [1, 2]. Кроме того, плазменному облучению в реакторе будут подвергаться и удаленные от плазмы конструктивные элементы из низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали в результате вторичных разрядов или срывов плазмы, а также в случае повреждения защитных покрытий.

Низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали разработаны для применения в условиях

нейтронного облучения, т.е. в ядерных и термо-ядерных установках. Базовый элемент этих материалов – железо. Также эти стали содержат 8–12 мас. % Cr, 1–2 мас. % W и ряд добавок, содержание которых составляет доли мас. %. Пороговые энергии распыления и коэффициенты распыления компонентов стали различны при облучении плазмой [3]. Железо и хром в процессе облучения будут распыляться значительно быстрее, чем вольфрам, поэтому поверхностный слой низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали будет обогащаться вольфрамом. Этот феномен называется селективным распылением. Селективное распыление будет приводить к изменению физико-механических свойств поверхностного слоя, а также к изменению параметров накопления и проникновения изотопов водорода, попадающих на поверхность.

Вопрос селективного распыления низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей в настоящее время очень актуален. Исследования в этой области были начаты с селективного распыления бинарных систем W–Fe [4, 5]. Было обнаружено, что при облучении низкоэнергетическими ионами коэффициенты распыления таких систем уменьшаются с ростом дозы облучения, по мере обогащения поверхностного слоя вольфрамом. Затем было изучено селективное распыление низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей Еврофер [6, 7], F82H [6, 8], CLAM [9], Русфер [10]. Если энергия облучающих ионов больше пороговой энергии распыления железа и меньше пороговой энергии распыления вольфрама, можно наблюдать обогащение поверхностного слоя вольфрамом. В ряде случаев, как, например, в [8], на распыляемой поверхности образуется сложный рельеф. Образование рельефа происходит в некотором диапазоне плотности потока, доз ионного облучения и температуры образцов. Существует несколько публикаций, в которых рассмотрено селективное распыление стали Еврофер. В табл. 1 представлены основные параметры и результаты проведенных ранее экспериментов по распылению стали Еврофер.

В [2] исследован коэффициент распыления стали Еврофер при облучении дейтериевой плазмой. Энергия дейтронов составляла 90, 140, 190 эВ. Коэффициент распыления стали Еврофер при температуре 180°C в десять раз ниже, чем коэффициент распыления чистого железа. Однако при температуре 500°C разница нивелируется.

В работе [6] образцы стали Еврофер облучали дейтериевой плазмой, преимущественно состоявшей из ионов D_3^+ . Энергия ионов составляла 100 эВ (33.3 эВ/ион), доза облучения в пересчете на атомы дейтерия – 10^{23} – 10^{25} м⁻². Облучение проведено в диапазоне температур 350–780 К. При этой энергии ионов модификация поверхно-

сти при максимальной дозе облучения ограничена образованием незначительного количества сегрегаций преимущественно на границах зерен. Данных, подтверждающих обогащение поверхности стали Еврофер вольфрамом, в работе не приведено.

В работе [11] образцы стали Еврофер облучали низкоэнергетической дейтериевой плазмой с энергией ~40 эВ. В пересчете на атомы дейтерия поток составлял $(2-6) \times 10^{23}$ м⁻² · с⁻¹, температура образцов при облучении – от 500 до 950 К, доза облучения – до 10^{27} 1/м². До температуры 620 К модификация поверхности была незначительной. При температурах ниже 770 К рельеф поверхности составляли остроконечные выступы. При температурах 790 К и выше на поверхности развивался “кораллообразный” рельеф, представляющий собой сетку углублений между выступающими областями материала образца. Энергодисперсионный анализ (ЭДС) показал обогащение вершин рельефа вольфрамом.

Влияние температуры на обогащение вольфрамом поверхности стали Еврофер при распылении было исследовано в [7]. В этой работе образцы облучали дейтронами с энергией 250 эВ при температурах 300–800 К до максимальной дозы 10^{23} м⁻². Обогащение поверхности вольфрамом при температуре 520 К было вдвое меньше, чем при комнатной температуре, а при температуре 800 К – не было зарегистрировано. Однако при потоке в четыре раза выше в [12] обогащение поверхности вольфрамом наблюдали и при 1050 К.

В [13] образцы стали Еврофер облучали при комнатной температуре ионами с энергией 200 эВ до дозы 10^{24} м⁻² в пересчете на атомы дейтерия. В этих условиях распыление зерен сплава происходило неравномерно. В ходе трех последовательных этапов облучения наблюдали снижение коэффициента распыления на 71%. Около 30% поверхности оставалось гладкими и было распылено заметно меньше, чем остальные 70% поверхности. Участки поверхности, подвергшиеся большему распылению, были сплошь покрыты остроконечными выростами высотой в несколько десятков нм. По данным резерфордского обратного рассеяния концентрация W на поверхности после облучения достигла 9 ат. %, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – около 20 ат. %, т.е. выросла в 60 раз.

В [14] образцы стали Еврофер облучали дозой 10^{23} 1/м² дейтронов с энергией 200 эВ при температурах 310 и 900 К. Было зарегистрировано обогащение поверхности вольфрамом при обеих температурах. Путем моделирования сравнивали обогащения вольфрамом и развития рельефа на снижение коэффициента распыления. Было установлено, что при прогреве модельных систем W–Fe при $T = 910$ К в течение 10 часов также про-

Таблица 1. Условия экспериментов по исследованию распыления стали Еврофер и краткие результаты

Работа, год, автор	Облучение, установка	Энергия, эВ	Поток в пересчете на атомы дейтерия, $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Доза в пересчете на атомы дейтерия, м^{-2}	Температура, К	Основные результаты
[2], 2014, Roth	Плазма PISCES-A $D^+ : D_2^+ : D_3^+ = 30 : 38 : 32$	90, 40, 190	$(2-6) \times 10^{21}*$	$3 \times 10^{23} - 6 \times 10^{25}$	353–773	При $T < 450$ К коэффициент распыления стали Еврофер в 10 раз ниже чем у Fe при максимальной дозе облучения. При 773 К различий нет
[6], 2016, Ashikawa	Плазма Pla-Q D_3^+	33.3	$10^{19} - 10^{20}$	$10^{23} - 10^{25}$	350–680	Модификация поверхности незначительна. Обогащение W отмечено, но не исследовано
[11], 2017, Balden	Плазма, PSI D^+	40	$(2-6) \times 10^{23}$	$\leq 10^{27}$	410–950	Рельеф поверхности – остроконечные пики при средних T, “кораллообразный” – при высоких T
[7], 2018, Koslowski	Ионы LEIS	250	2×10^{18}	10^{23}	300–800	При 500 К обогащение W вдвое меньше, чем при комнатной температуре. При 800 К нет обогащения W
[12], 2018, Strom	Ионы SIESTA	200	$(7-9) \times 10^{18}$	$10^{21} - 10^{24}$	300, 750, 900, 1050	При дозе $\geq 10^{23} \text{ м}^{-2}$ и комнатной температуре происходит обогащение поверхности W. Рост содержания W в слое несколько нм до 18 раз. Рельеф не изменился
[14], 2018, Mayer	Ионы, SIESTA	200	Не известен	10^{23}	310, 900	Обогащение при обеих температурах. При 910 К сегрегация вносит вклад в обогащение вольфрамом
[13], 2020, Arredondo	Ионы, SIESTA	200	Не известен	10^{24}	293	Неравномерное травление зерен. Рост пиков на 70% поверхности. Обогащение W до 15 ат. % (в 60 раз). Моделирование роста пиков

*Приведена плотность потока ионов плазмы.

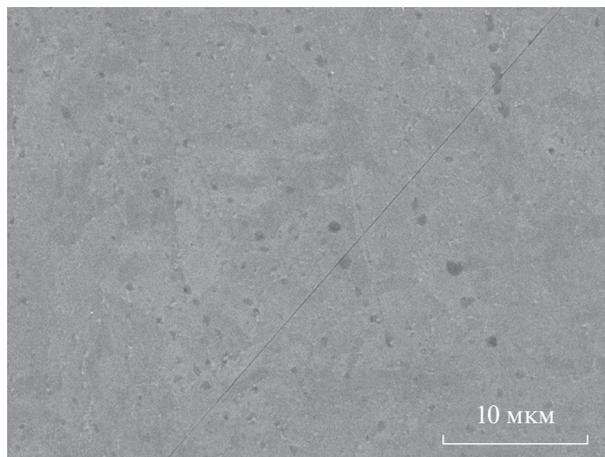


Рис. 1. Поверхность образца стали Еврофер после полировки и отжига в вакууме.

исходит обогащение поверхности вольфрамом вследствие сегрегации.

Таким образом, коэффициент распыления, степень обогащения поверхности вольфрамом, развивающийся рельеф существенно зависят от совокупности условий на поверхности при облучении: температуры поверхности, энергии ионов, дозы облучения, плотности потока. Параметры и краткие итоги ранее проводившихся экспериментов суммированы в табл. 1. Как видно из таблицы, распыление стали Еврофер в основном исследовано при энергиях бомбардирующих ионов или плазмы 30–40 и 200–250 эВ/ион.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей селективного распыления стали Еврофер при высокопоточном облучении низкоэнергетической дейтериевой плазмой с энергией 100 эВ.

МАТЕРИАЛЫ И ОБРАЗЦЫ

В работе исследованы образцы ферритно-мартенситной стали Еврофер со сниженной активацией Еврофер [15] (номер партии – 83699). В состав этого материала входят: железо (базовый элемент); 0.007 мас. % Ni; 0.15 мас. % С; 0.017 мас. % N; 0.19 мас. % V; 8.99 мас. % Cr; 0.44 мас. % Mn; 0.014 мас. % Ta; 1.1 мас. % W.

Образцы стали Еврофер размером 10 × 10 мм были вырезаны механически из листа толщиной 10 мм и механически отполированы с двух сторон до зеркального блеска при последовательном уменьшении размера абразивных частиц от 35 до 0.04 мкм. Толщина образцов после полировки составила 1 мм. После резки и полировки образцы были промыты в нескольких растворах в ультразвуковой ванне, после чего помещены в вакуум и прогреты при 773 К в течение 2 ч с целью релакса-

ции напряжений, образовавшихся при подготовке образцов. Эта процедура является стандартной при подготовке образцов низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали [16]. Согласно результатам микроскопии, на поверхности отполированных образцов отсутствовал заметный рельеф. Изображение поверхности подготовленного образца приведено на рис. 1.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В начале исследований каждый образец взвешивали. Затем образцы облучали дейтериевой плазмой. Пороговая энергия ионов дейтерия, достаточная для распыления материала, составляет ~50 эВ для железа [3], ~35 эВ для хрома [17] и ~230 эВ для вольфрама [3]. В настоящей работе, целью которой являлось исследование селективного распыления, проведено облучение ионами с энергией 100 эВ, которая достаточна для распыления основных компонентов стали Еврофер – железа и хрома – и не достаточна для распыления вольфрама. После облучения образцы вновь взвешивали, чтобы оценить коэффициент распыления по потере веса образца. Далее образцы были направлены на анализ поверхности и поперечного сечения приповерхностного слоя с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов. Содержание ряда элементов (Fe, Cr, W) определяли в нескольких областях образца методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Затем состав поверхностного слоя некоторых образцов определяли методом резерфордовского обратного рассеяния.

Облучение плазмой

Облучение образцов стали Еврофер низкотемпературной дейтериевой плазмой было осуществлено на установке “ЛЕНТА” (НИЦ “Курчатовский институт”). Эта установка представляет собой генератор стационарной плазмы, которая образуется в результате пучково-плазменного взаимодействия электронного пучка с газом в аксиальном магнитном поле (0.2 Тл). Основным компонентом плазмы на установке “ЛЕНТА” являются ионы D^+ , содержание ионов D_2^+ составляет менее 10%, содержание примеси O^+ заведомо меньше 1%.

Плазму создавали в виде плазменного цилиндра в области электронного пучка диаметром ~2 см, а образцы размещали сбоку от него таким образом, чтобы поток плазмы поступал на поверхность образца поперек магнитного поля.

В конструкции мишенного узла предусмотрено водяное охлаждение подложки, к которой крепятся образцы, и возможность подачи на нее электрического потенциала. Энергия ионов, по-

падающих на поверхность образцов, определяется разностью между потенциалом смещения, поданным на образец, и потенциалом плазмы. Последний по результатам зондовых измерений при температуре электронов ~ 4 эВ и плотности плазмы $\sim 10^{13}$ см $^{-3}$ составлял менее +10 В. Отрицательный потенциал смещения в экспериментах был выбран таким образом, чтобы энергия ионов плазмы на поверхности составила 100 эВ. Таким образом, энергия ионов дейтерия была достаточной для распыления основного компонента стали – Fe, и вдвое ниже пороговой энергии распыления тяжелого компонента стали – W. Поток ионов дейтерия на поверхность составлял $(3-7) \times 10^{21}$ 1/м $^2 \cdot$ с. Облучение осуществляли дозами $(3-70) \times 10^{24}$ 1/м 2 .

Температуру образцов измеряли с помощью термопары, закрепленной в держателе и контактирующей с обратной стороной образца. Температура образца при облучении определяется балансом энергии, приходящей на образец из плазмы, и величиной теплового потока, отводимого системой охлаждения держателя. Поэтому, варьируя условия облучения, можно в некоторых пределах регулировать температуру образцов. Диапазон регулирования температуры образца в данных экспериментах составил 300–750 К.

Микроскопия

Для исследования микроструктуры образцов использовали растровый электронно-ионный микроскоп Helios Nanolab 600i FEI ресурсного центра НИЦ “Курчатовский институт”. Этот микроскоп представляет собой комбинацию растрового электронного микроскопа и источника фокусированного ионного пучка, который может быть применен для послойного травления поверхности и для подготовки сечений образцов для последующего анализа. Разрешение при использовании пучка электронов с энергией 15 кэВ составляет 0.8 нм; при использовании пучка ионов с энергией 30 кэВ – 4.5 нм. Определение элементного состава поверхности осуществляли методом ЭДС. Метод заключается в регистрации рентгеновского излучения, которое испускают атомы, возбужденные путем облучения пучком электронов. Анализируя спектр, можно определить качественный и количественный состав материала.

Метод резерфордовского обратного рассеяния

Концентрация W в приповерхностном слое стали Еврофер была определена методом резерфордовского обратного рассеяния [18]. Облучение ионами ^4He с энергией 2.8 МэВ проведено на тандемном ускорителе NEC Pelletron accelerator (Национальный институт термоядерных техно-

логий, Япония). При облучении по нормали к образцу диаметр облучаемой области составлял примерно 1.5 мм. Отраженные частицы ^4He регистрировали под углом рассеяния 170° твердотельным кремниевым детектором с телесным углом 2.26 мср [19]. Спектры отраженных атомов ^4He (рис. 2) были преобразованы в профили распределения атомов W в стали по глубине при помощи программы SIMNRA [20]. В этой программе можно задавать послойный состав мишени. Варьируя толщину и состав слоев, добиваются оптимального совпадения модельного спектра отраженных атомов гелия с экспериментальным, таким образом получают информацию о распределении элементов по глубине образца. Разрешение по глубине составляло около 10 нм [2]. Чтобы выполнить моделирование экспериментально полученных спектров резерфордовского обратного рассеяния, в программу были введены слои, содержащие железо и вольфрам. Поскольку торможение атомов He в хrome, магнии и никеле (компонентах низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали) происходит практически также, как в железе [21], нет необходимости вводить эти элементы в слои мишени при моделировании. Тантал, содержащийся в стали Еврофер в количестве менее 0.2 мас. %, а также элементы с более низкими атомными номерами (C, N $_2$, Si) практически не влияют на форму спектра резерфордовского обратного рассеяния. Однако, чтобы описать правый край экспериментально измеренного спектра с помощью модельной кривой, необходимо ввести в несколько поверхностных слоев элемент легче железа. В нашем случае в поверхностные слои при моделировании был введен кислород, концентрация была задана так, что уменьшалась с увеличением глубины. Нужно отметить, что концентрация W, полученная при совпадении экспериментальных и модельных спектров резерфордовского обратного рассеяния, была рассчитана в предположении, что поверхность образца гладкая и распределение вольфрама по ней равномерное. Поэтому полученная методом резерфордовского обратного рассеяния концентрация вольфрама на поверхности является усредненной величиной и не отражает максимально достигнутой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Коэффициенты распыления

Каждый образец был взвешен до и после плазменного облучения. Погрешность определения потери массы составляла 0.1 мг. На рис. 3 представлены зависимости потери массы образцов Δm от дозы облучения при фиксированной температуре 550 К и от температуры при фиксированной дозе облучения $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25}$ 1/м 2 . Зависи-

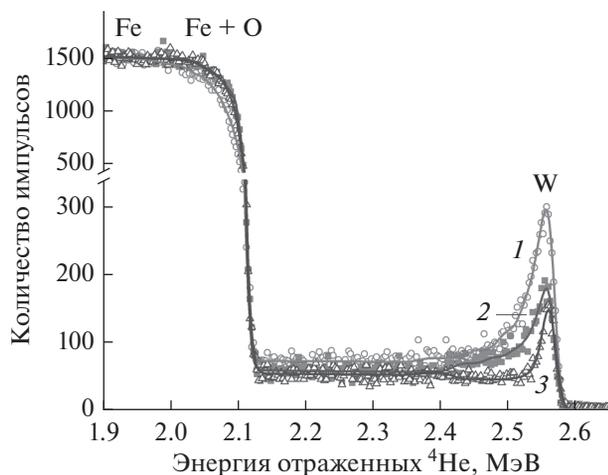


Рис. 2. Спектры атомов гелия, отраженных от образцов стали Еврофер, облученных дозами 7.3×10^{25} (1); 1.3×10^{25} (2); $2.8 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$ (3) дейтериевой плазмы с энергией 100 эВ при температуре 550 К. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – модельные спектры.

мость потери массы от дозы облучения линейна. С ростом температуры потеря массы при распылении возрастает, и при температуре образца 740 К потеря массы вдвое выше, чем при 350 К.

По измеренной потере массы коэффициент распыления R оценивали как отношение числа распыленных атомов N_r к числу ионов, облучивших поверхность N_i :

$$R = N_r / N_i. \quad (1)$$

N_r вычисляли из Δm . Поскольку энергия ионов плазмы была недостаточна для распыления вольфрама, а из оставшихся компонентов стали Еврофер основными являются железо и близкий к нему по атомной массе хром, для оценки коэффициента распыления можно считать, что все распыленные атомы являлись атомами железа. Зависимости коэффициента распыления от дозы облучения при фиксированной температуре и от температуры при фиксированной дозе облучения представлены на рис. 4.

С ростом дозы облучения коэффициент распыления снижается в 2.5 раза. В [2] приводится дозовая зависимость коэффициента распыления железа из стали Еврофер, при облучении дейтериевой плазмой ($D^+ : D_2^+ : D_3^+ = 30 : 38 : 32$) с энергией ионов 90, 140, 190 эВ. Авторы делали выводы в предположении, что за распыление ответственны исключительно ионы D^+ . Температура во время облучения была точно не известна, однако находилась в интервале 350–470 К. При энергии ионов 140 эВ с ростом дозы облучения в интервале $10^{24} - 10^{25} \text{ м}^{-2}$ коэффициент распыления сни-

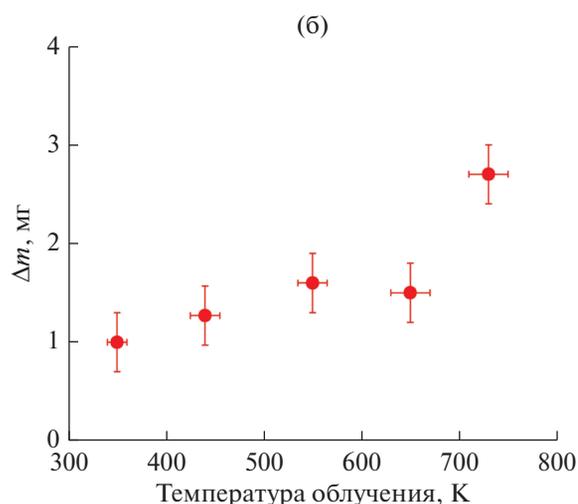
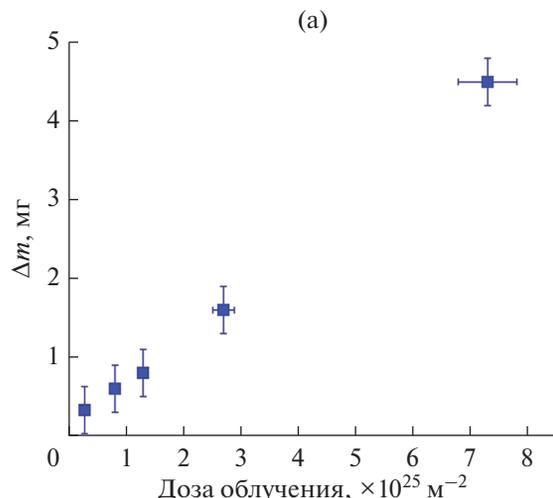


Рис. 3. Потеря массы образца стали Еврофер Δm при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ в зависимости от дозы облучения дейтериевой плазмой при температуре образца 550 К (а); в зависимости от температуры при дозе облучения $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$ (б).

жался в 7 раз, с 9.5×10^{-2} до 2×10^{-2} . Условия облучения в настоящей работе не точно совпадают с рассмотренными в литературе, однако зависимость коэффициента распыления от дозы облучения (рис. 4а) качественно и по порядку величины соответствует полученной в [2] при близких условиях.

Модификация поверхности

На рис. 5 представлен рельеф поверхности четырех образцов стали Еврофер, облученных различными дозами дейтериевой плазмы с энергией ионов 100 эВ при фиксированной температуре образцов 550 К. С ростом дозы облучения на поверхности развивается рельеф, состоящий из ко-

нусообразных структур. Перепад высот рельефа увеличивается с ростом дозы облучения и при максимальной дозе $7 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$ достигает 1650 нм. Следует учитывать, что высота этих структур в разы меньше толщины распыленного слоя, что иллюстрирует рис. 6. Таким образом, развитый рельеф образуется глубоко под уровнем первоначальной поверхности и растет по мере удаления от первоначального уровня вследствие распыления.

Характер образованного рельефа существенно зависит от температуры, при которой происходило облучение образца (рис. 7). Все эксперименты были проведены при практически одинаковой плотности потока ионов на мишень, за исключением облучения при 540 К, где плотность потока была почти вдвое выше. Характерные перепады рельефа поверхности как функция дозы облучения приведены на рис. 8. При температуре 350 К в результате плазменного облучения поверхность покрылась плотно стоящими конусами высотой 100–200 нм. С ростом температуры высота образований на поверхности увеличивается, а их форма становится более сложной. При температуре 725 К на поверхности присутствуют конусообразные структуры высотой более 2.5 мкм, между ними образуются более низкие структуры высотой порядка 0.5 мкм, по форме напоминающие шарик на ножке.

На поверхностях металлов и сплавов неоднократно наблюдали рост разнообразных микроскопических структур при ионном травлении: конусов, пирамидок, чередующихся канавок и гребней. В каждом конкретном случае причины, приводящие к формированию рельефа, свои и не всегда они очевидны и математически описаны. За развитие структур на распыляемой поверхности могут быть ответственны – по отдельности или вместе – неравномерное стравливание разных участков поверхности, из-за наличия областей с более низким коэффициентом распыления; ионно-стимулированные процессы диффузии в полях напряжений, возникших при ионном облучении.

Если формирование рельефа обусловлено неравномерным стравливанием участков поверхности из-за неодинаковых коэффициентов распыления, то образующийся рельеф, как правило, представляет собой конусы или усеченные конусы. При $T \geq (0.3-0.4)T_{\text{пл}}$ вклад ионно-стимулированной диффузии атомов сплава становится существенным. Температура плавления $T_{\text{пл}}$ стали Еврофер составляет ~ 1620 К. Таким образом, можно предположить, что при температуре 730 К, при которой на поверхности образуются не только конусообразные структуры, но и структуры “шарик на ножке”, ионно-стимулированная диффузия давала заметный вклад в формирование рельефа.

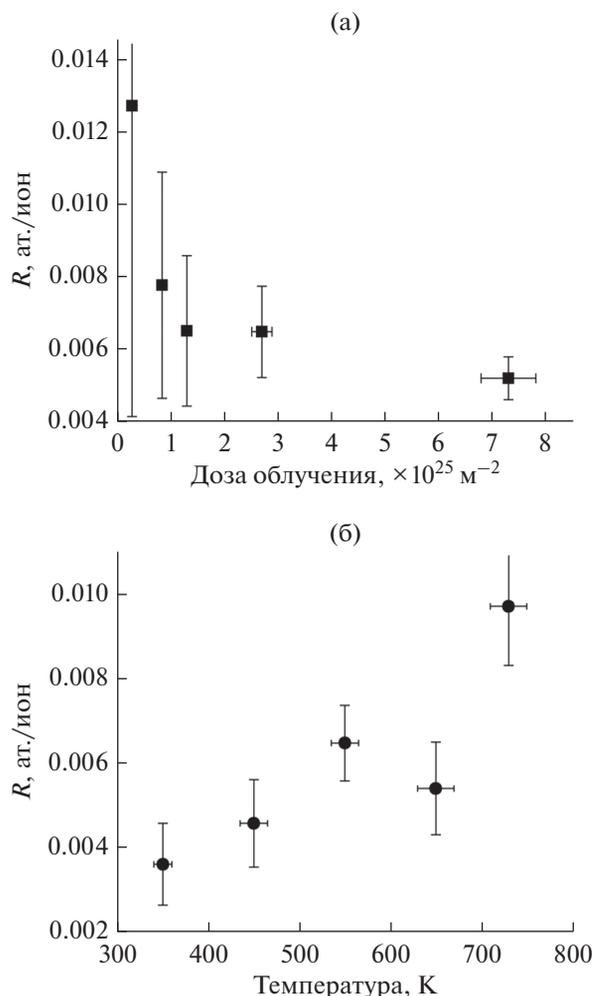


Рис. 4. Зависимость коэффициента распыления стали Еврофер R от дозы облучения дейтериевой плазмой при температуре образца 550 К (а) и от температуры при дозе облучения $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$ (б).

Обогащение поверхности вольфрамом

При облучении стали Еврофер ионами дейтерия с энергией 100 эВ должно происходить обогащение поверхности вольфрамом. Для того, чтобы установить факт обогащения поверхности вольфрамом, был использован метод ЭДС. Как было показано в [10], метод ЭДС малоинформативен при попытке установить степень обогащения поверхности низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали вольфрамом, поскольку обогащение происходит непосредственно на поверхности, а толщина слоя, к которым относится результат ЭДС, составляет 2.5 мкм. Подготовка срезов поверхности образца для исследований на просвечивающем электронном микроскопе позволила повысить информативность метода.

С помощью фокусированного ионного пучка из образца, облученного максимальной дозой, был вырезан узкий фрагмент материала (ламель

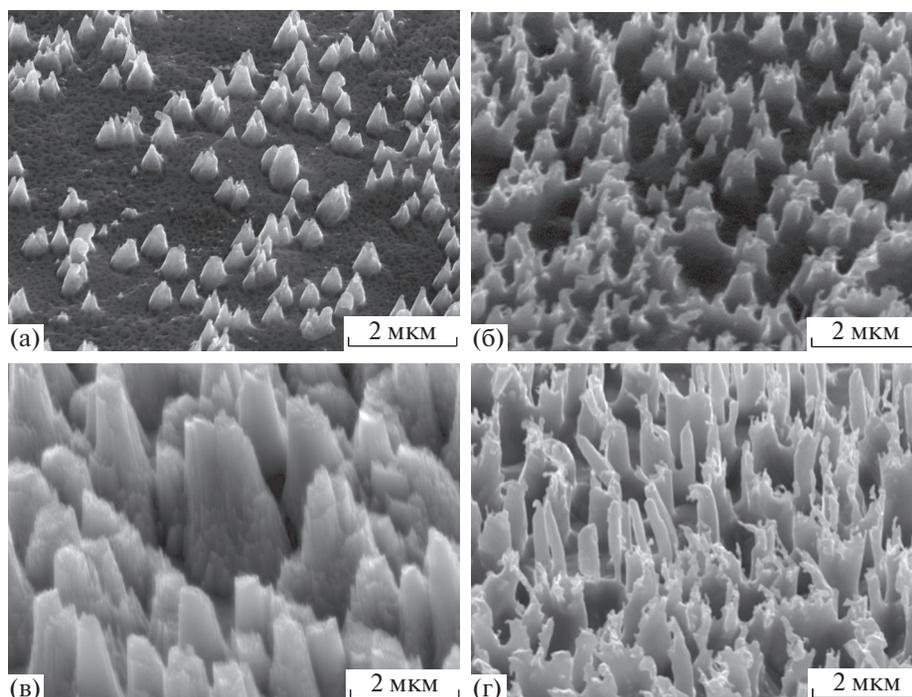


Рис. 5. Рельеф поверхности стали Еврофер после облучения дозами 2.8×10^{24} (а); 8.1×10^{24} (б); 2.7×10^{25} (в); $7.3 \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$ (г) дейтериевой плазмы. Энергия ионов составляла 100 эВ, плотность потока – $2.4 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, температура образцов во время облучения – 550 К.

толщиной ~ 70 нм). На рис. 9 представлена поверхность вырезанной ламели образца стали Еврофер. Рамками показаны области 1–4, в которых элементный состав был проанализирован методом ЭДС. В табл. 2 приведены концентрации основных компонентов стали в этих областях. Напомним, что изначально сталь Еврофер содержит ~ 1 мас. % W. Из табл. 2 видно, что степень

обогащения вольфрамом максимальна (в 70 раз больше первоначального содержания) на острие конуса, в объеме материала конуса концентрация вольфрама лишь вдвое выше, чем на острие пика, а в объеме материала под рельефной поверхностью концентрация вольфрама осталась неизменной. Измерения были проведены для нескольких участков вырезанной ламели. Максимальное обогащение вольфрамом во всех случаях зарегистрировано непосредственно на остриях структур на поверхности. Не исключено, что с ростом дозы облучения будет достигнуто состояние, когда на поверхности будет присутствовать исключительно вольфрам.

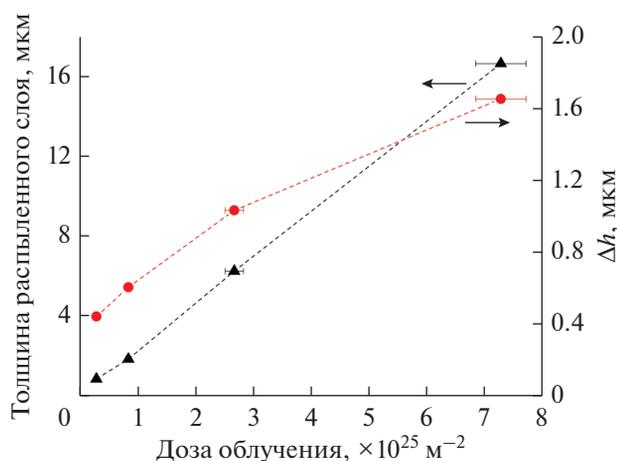


Рис. 6. Толщина распыленного слоя и перепад рельефа поверхности Δh в зависимости от дозы облучения образца при температуре 550 К и энергии ионов дейтериевой плазмы 100 эВ.

Более высокая концентрация вольфрама на остриях гребней лучше защищает материал под поверхностью от распыления, что обуславливает формирование столь развитой поверхности. Также нельзя исключить возможность ионно-стимулированной диффузии вольфрама на острия в полях ионно-индуцированных напряжений, особенно при температурах $\geq 0.3 T_{пл}$.

Обогащение поверхности вольфрамом было также исследовано методом резерфордовского обратного рассеяния. Полученные путем моделирования экспериментальных спектров (рис. 2) профили распределения вольфрама по глубине приведены на рис. 10. Видно, что при максимальной дозе облучения $7 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$ обогащение

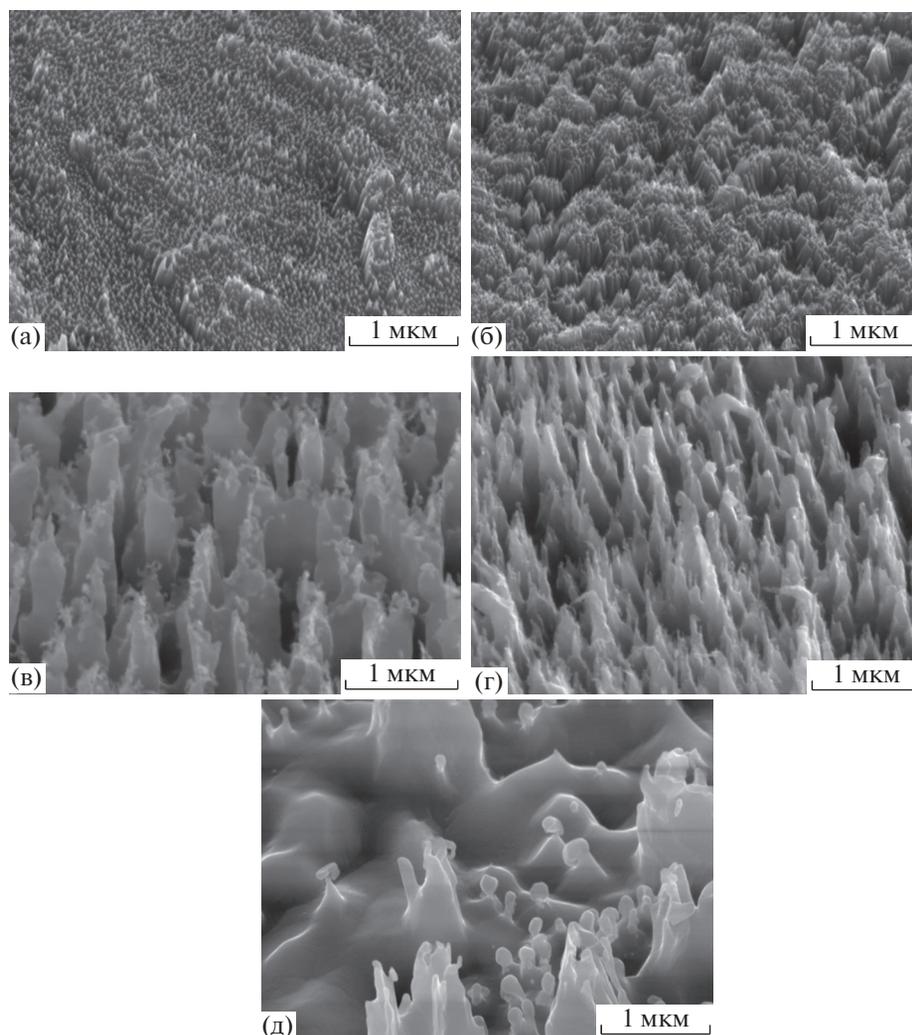


Рис. 7. Рельеф поверхности стали Еврофер после облучения дозами $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$ дейтериевой плазмы с энергией ионов 100 эВ при температуре 350 (а); 450 (б); 550 (в); 650 (г); 730 К (д). Плотность потока ионов составляла $\sim 3 \times 10^{21} \text{ 1/м}^2 \cdot \text{с}$ в случаях (а), (б), (г) и (д); $\sim 5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (в).

вольфрамом затрагивает слой толщиной 0.1 мкм. Как можно видеть из рис. 11, с ростом дозы облучения по данным резерфордовского обратного рассеяния концентрация вольфрама на поверхности увеличивается и достигает 6.4 ат. % (14.8 мас. %), что приблизительно в 13 раз больше, чем на поверхности исходного материала. Поскольку диаметр анализирующего пучка при исследовании методом резерфордовского обратного рассеяния составлял 1.5 мм, полученные данные являются усредненными по анализируемой площади, состоящей из выступов и впадин. Данные резерфордовского обратного рассеяния и ЭДС дополняют друг друга.

Как было сказано выше, при фиксированной температуре коэффициент распыления падает с ростом дозы облучения. Одновременно с этим происходит как обогащение поверхности вольфрамом, так и увеличение высоты структур на по-

верхности. Оба этих фактора ответственны за снижение коэффициента распыления. Вольфрам на поверхности защищает материал от распыления, поскольку энергия дейтронов была ниже пороговой энергии распыления вольфрама. Разви-

Таблица 2. Концентрации основных элементов стали Еврофер по данным ЭДС в областях, отмеченных на рис. 9

Область анализа	Cr	Fe	W
	мас. %		
1	0.48	22.03	77.47
2	4.86	58.94	35.9
3	20.43	75.17	2.4
4	9.54	88.65	1.13

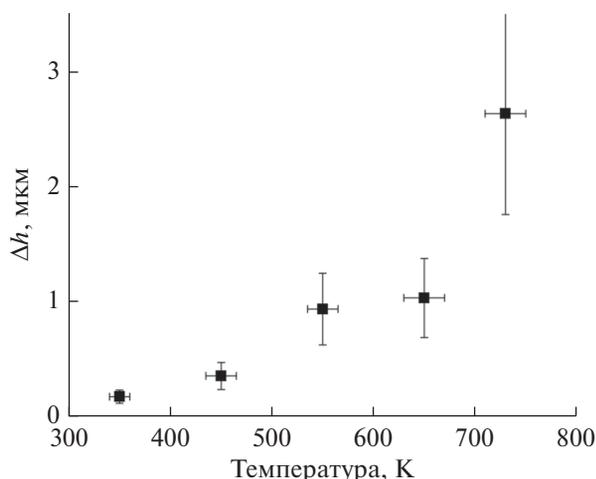


Рис. 8. Температурная зависимость перепада рельефа Δh на поверхности стали Еврофер при облучении дозами дейтериевой плазмы $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$. Поток ионов дейтерия на поверхность составлял $\sim 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, кроме $T = 550 \text{ К}$ ($4.8 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

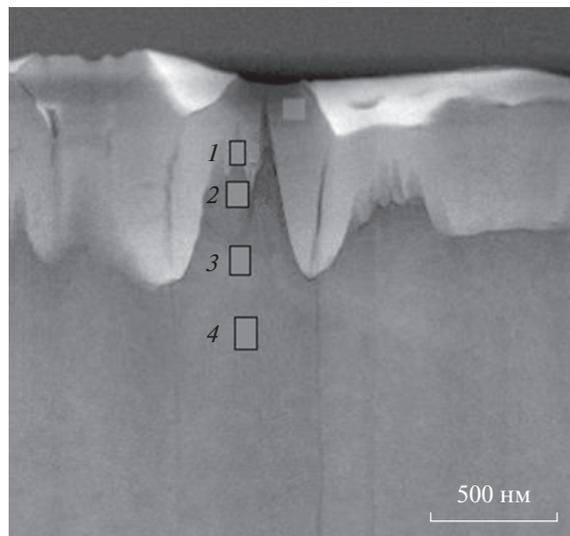


Рис. 9. Ламель, вырезанная перпендикулярно поверхности образца стали Еврофер, облученного дозой $7 \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$ при температуре 550 К. 1–4 – области, в которых элементный состав анализировали методом ЭДС.

тый рельеф приводит к тому, что распыленные частицы имеют больше шансов переосадиться на соседних участках поверхности. Согласно проведенному авторами [13] моделированию, при облучении стали Еврофер ионами дейтерия с энергией 200 эВ развитый рельеф поверхности стали является причиной снижения коэффициента распыления на 42%, а обогащение поверхности W и Ta – на 53%. В нашем случае соотношение влияния двух факторов может быть другим, так как расчеты в работе [13] проводили для комнатной температуры и большей энергии ионов.

На температурной зависимости коэффициента распыления (рис. 4б) видно, что точка при 550 К выпадает из монотонной температурной зависимости. Именно в этом случае плотность потока ионов была почти вдвое больше, чем в остальных. Можно предположить, что вследствие более плотного потока ионно-стимулированной диффузии происходит более интенсивно, обогащение поверхности вольфрамом происходит быстрее и поверхность лучше защищена от дальнейшего распыления. Вопрос зависимости распыления низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей от плотности потока облучающих ионов безусловно заслуживает отдельного исследования.

Был отмечен двукратный рост коэффициента распыления с увеличением температуры, при которой производили облучение (рис. 4б). Этот результат коррелирует с результатом работы [2], где было установлено, что при температуре 773 К нет различий в коэффициентах распыления стали Еврофер и чистого железа. В [7] было отмечено, что при температуре 800 К при облучении ионами

дейтерия с энергией 200 эВ обогащения поверхности вольфрамом уже не происходит. Возможная причина этого – упрощение взаимной диффузии атомов железа и вольфрама при более высоких температурах. Также с ростом температуры, вероятно, упрощается распыление вольфрама ионами подпороговых энергий, и роль обогащенного вольфрамом слоя как защитного покрытия снижается. Разумеется, эффект более

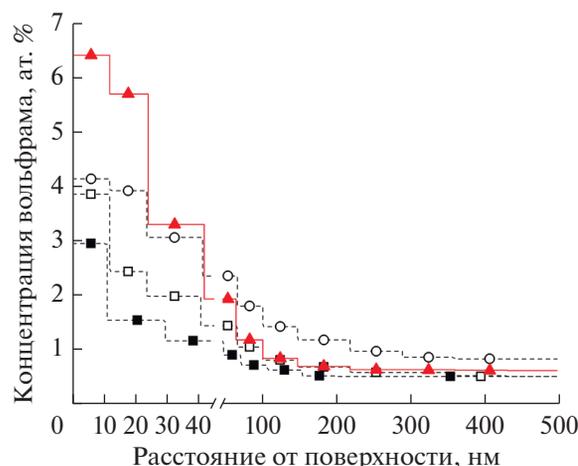


Рис. 10. Профили распределения вольфрама по глубине образцов, полученные на основе моделирования спектров резерфордского обратного рассеяния, при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ при температуре 550 К. Дозы облучения составляли: \blacktriangle – 7.3×10^{25} ; \circ – 2.7×10^{25} ; \square – 8.4×10^{24} ; \blacksquare – $2.8 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$.

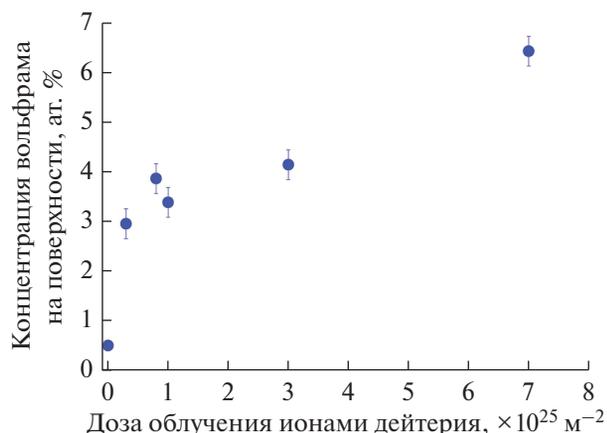


Рис. 11. Концентрация вольфрама на поверхности образца стали Еврофер по данным резерфордовского обратного рассеяния в зависимости от дозы облучения дейтериевой плазмы с энергией ионов 100 эВ при температуре 550 К.

выражен при энергии ионов 200 эВ и менее выражен в нашем случае, когда энергия ионов составляла 100 эВ. Особенности обогащения поверхности в зависимости от температуры также требуют дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

Исследовано распыление стали Еврофер при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ. Полученные значения коэффициента распыления коррелируют с литературными данными для стали Еврофер.

При распылении низкоэнергетической дейтериевой плазмой на распыляемой поверхности стали Еврофер развивается рельеф в виде конусообразных структур. По мере увеличения дозы облучения перепад высоты рельефа становится больше. При температуре 550 К и дозе облучения $7 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$ максимальная высота структур на поверхности составила ~ 1.6 мкм. С ростом температуры во время облучения высота перепада рельефа на поверхности увеличивается. При максимальной температуре 730 К и дозе облучения $3 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$ высота конусообразных структур на поверхности достигла 2.6 мкм. При этой температуре также образуются структуры вида “шарик на ножке”, что, вероятно, связано с активацией ионно-стимулированной диффузии в этих условиях.

При распылении стали Еврофер происходило обогащение поверхностного слоя вольфрамом. По данным резерфордовского обратного рассеяния концентрация вольфрама на поверхности росла с увеличением дозы облучения до 13 раз. На остриях конусообразных структур на поверхности методом ЭДС отмечен еще более значительный рост локальной концентрации вольфра-

ма по сравнению с первоначальной – в 70 раз, т.е. до 77 мас. % (51 ат. %). С ростом дозы облучения дейтериевой плазмой коэффициент распыления стали Еврофер падает. Причинами этого являются как обогащение поверхности вольфрамом, так и образование развитого рельефа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”, приказ 2948 от 18.11.2021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolt H., Barabash V., Federici G., Linke J., Loarte A., Roth J., Sato K. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 43. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01175-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01175-3)
2. Roth J., Sugiyama K., Alimov V., Höschen T. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. I. 1–3. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.042>
3. Eckstein W., Garcia-Rosales C., Roth J., Ottenberger W., Sputtering data / IPP Report. 1993. V. 9/82.
4. Sugiyama K., Roth J., Alimov V.Kh., Schmid K. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.044>
5. Caniello R., Uccello A., Ghezzi F., Minelli D. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2017. V.10. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.01.014>
6. Ashikawa N., Sugiyama K., Manhard A., Balden M. et al. // Fus. Eng. Design. 2016. V. 112. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.04.029>
7. Koslowski H.R., Bhattacharyya S.R., Hansen P., Linsmeier Ch. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2018. V. 16. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.07.001>
8. Alimov V.Kh., Hatano Y., Yoshida N., Bobyr N.P. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. P. 366. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.037>
9. Qiao L., Xu Ch., Zhang H., Fu E., Wang P. // Surf. Interfaces. 2019. V. 17. P. 100371. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100371>
10. Голубева А.В., Хрунунов Б.И., Алимов В.Х., Преснякова Н.Н. и др. Селективное распыление стали ЭК-181 (Русфер) // ВАНТ. Термоядерный синтез. 2021. V. 44. № 3. С. 63–74.
11. Balden M., Elgeti S., Zibrov M., Bystrov K. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2017. V. 12. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.01.001>
12. Strom P., Petersson P., Parra R. A., Oberkofler M. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 508. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.031>
13. Arredondo R., Balden M., Mutzke A., von Toussaint U. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 23. P. 100749. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100749>
14. Mayer M., Silva T.F., Arredondo R., Balden M., et al. // Nucl. Mater. Energy. 2018. V. 17. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.10.004>
15. Lindau R., Möslang A., Schirra M. // Fusion Engineer. Design. 2002. V. 61–62. P. 659. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(02\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(02)00178-3)

16. Голубева А.В., Бобырь Н.П., Черкез Д.И., Гаспарян Ю.М. и др. // Перспективные материалы. 2021. № 4. С. 5. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-4-5-18>
17. Schmitz J., Mutzke A., Litnovsky A., Klein F. et al. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. P. 151767. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151767>
18. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A. Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press, 1978. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1948.0807>
19. Alimov V.Kh., Yajima M., Masuzaki S., Tokitani M., LHD Experiment Group // Fusion Eng. Des. 2019. V. 147. P. 111228. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.06.001>
20. Mayer M. SIMNRA User's Guide. IPP Report. 1997. V. 9/113.
21. Ziegler J.F. Helium: Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter. New York: Pergamon Press, 1977.

Selective Sputtering of Eurofer Steel by Deuterium Plasma

A. V. Golubeva^{1,*}, B. I. Khripunov¹, V. Kh. Alimov², N. P. Bobyr¹, D. A. Terentyev³, E. V. Kukueva¹

¹NRC "Kurchatov institute", Moscow, 123182 Russia

²Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

³SCK CEN, Nuclear Materials Science Institute, Boeretang 200, B-2400 Mol, Belgium

*e-mail: av_golubeva@nrcki.ru

The selective sputtering of reduced activated ferritic-martensitic steel Eurofer at deuterium plasma irradiation with ion energy of 100 eV was investigated. The experiments were carried out at 550 K and the radiation dose range of $(3-70) \times 10^{24}$ ion/m², and in the temperature range 350–730 K at fixed radiation dose of 3×10^{25} ion/m². The sputtering coefficient dependencies and the information about a complex relief forming on the surface of Eurofer steel under ion irradiation were obtained. The elemental composition of the near-surface layer was studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy and Rutherford backscattering. The enrichment of the surface layer with tungsten was found, increasing with a fluence of plasma irradiation. At the maximum radiation dose, the concentration of tungsten on the surface, averaged over the area of the analyzing beam of 1.7 mm², increased by about 13 times and reached a value of about 6 at. % (about 14 wt %).

Keywords: reduced activation ferritic-martensitic steel, plasma, deuterium, selective sputtering, tungsten, enrichment.

УДК 533.6.011.8:539.198:544.277.6:544.277.4

ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ КЛАСТЕРНЫМИ ИОНАМИ АРГОНА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК AlN НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИТАЛЛА И Si

© 2022 г. И. В. Николаев^{a, *}, Н. Г. Коробейщиков^{a, **}, П. В. Гейдт^a,
Н. А. Чириков^{a, c}, В. И. Струнин^{b, c}

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

^bОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия

^cИнститут радиофизики и физической электроники ОНЦ СО РАН, Омск, 644024 Россия

*e-mail: i.nikolaev@nsu.ru

**e-mail: korobei@nsu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 15.01.2022 г.

Принята к публикации 15.01.2022 г.

Рассмотрены особенности обработки поверхности пленок поликристаллического нитрида алюминия на подложках из ситалла и кремния, выращенных в одинаковых условиях. Пленки нитрида алюминия получены в процессе магнетронного распыления мишени из чистого алюминия (99.99%) в азотно-аргоновой плазме при мощности магнетрона 700 Вт. Расход рабочих газов составлял 10 ст. см³/мин для азота и 4 ст. см³/мин для аргона. Толщина пленок определена с помощью кварцевого резонатора внутри камеры магнетронной установки. Методом атомно-силовой микроскопии изучен рельеф поверхности мишеней до и после обработки кластерными ионами аргона. Продемонстрировано, что на исходных поверхностях растут мелкие монокристаллиты, латеральный размер которых находится в диапазоне 250–550 нм. Определена глубина травления мишеней кластерными ионами аргона. Показано, что кластерные ионы с низкой энергией, приходящейся на один атом, обладают высокой эффективностью сглаживания поверхности. Проведено сравнение морфологии поверхности и параметров шероховатости поверхности нитрида алюминия на различных подложках, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии. Показано, что нитрид алюминия на кремнии сглаживается более эффективно, чем на подложке из ситалла.

Ключевые слова: нитрид алюминия, поликристаллические тонкие пленки, ионно-кластерный пучок, атомно-силовая микроскопия, морфология поверхности, параметры шероховатости, сглаживание поверхности, травление.

DOI: 10.31857/S1028096022070159

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид алюминия обладает уникальным набором физических и химических свойств, таких как высокая механическая прочность, большие пьезоэлектрические коэффициенты, коррозионная стойкость, высокое напряжение пробоя и высокая теплопроводность. Благодаря такому набору свойств пленки на основе нитрида алюминия широко используются в изоляторах, резонаторах, пьезоэлементах, микроэлектромеханических системах и в других приложениях [1–4].

Обработка кластерными ионами является одним из эффективных способов травления и сглаживания поверхности мишени до субнанометро-

вого уровня шероховатости, но при этом глубина повреждения обрабатываемого материала составляет единицы нанометров [5–9]. Сглаживание происходит за счет коллективного взаимодействия атомов кластера с атомами мишени, которое приводит к распылению и смещению атомов мишени преимущественно вдоль ее поверхности. В отличие от мономерного ионного пучка размеры (массу) кластеров можно регулировать, благодаря чему можно сформировать ионно-кластерный пучок с очень малой энергией, приходящийся на один атом в кластере (единицы эВ), что сравнимо с энергией связи частиц на поверхности материала [10, 11].

Таблица 1. Параметры обработки поверхности AlN ионно-кластерным пучком аргона

Образец	Энергия атома в кластере E/N_{mean} , эВ/атом	Доза облучения, 10^{16} см ⁻²	Глубина травления (H), нм
AlN на ситалле	10	2.3	30
AlN на Si		2.8	40

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С помощью магнетронного распыления мишени из чистого Al (99.99%) в азотно-аргоновой плазме (с особой чистотой газов) были получены образцы поликристаллических пленок AlN. Толщина пленок составляла 1.1 мкм, ее определяли по данным о смещении частоты колебаний калиброванного кварцевого резонатора внутри камеры при контроле методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии. Пленки формировались на подложках из ситалла марки СТ-50-1-1-0.6 (С-Компонент, РФ) и монокристаллического кремния Si(100) марки КДБ-10 (РФ) при постоянной температуре подложек 350°C. Перед осаждением пленки AlN поверхность подложек очищали спирто-ацетоновой смесью с последующей промывкой деионизированной водой. Мощность магнетрона составляла 700 Вт, а фоновое давление в вакуумной камере – 0.07 Па. Расход рабочих газов N₂ и Ar 10 и 4 ст. см³/мин соответственно.

Обработку пленок AlN проводили на отечественной экспериментальной установке КЛИУС, кратко описанной в [12], при нормальном падении кластеров на поверхность мишени. Ранее [11, 13] было показано, что при малой удельной энергии кластера E/N_{mean} (несколько эВ/атом) поверхность мишени медленнее распыляется, но лучше сглаживается. Исходя из этих результатов был выбран низкоэнергетический режим обработки со следующими параметрами кластеров аргона: средний размер кластеров $N_{\text{mean}} = 1000$ атомов, кинетическая энергия кластеров $E = 10$ кэВ. Средняя плотность тока кластерных ионов $\langle j \rangle$ на мишени составляла 0.5 мкА/см². Среднюю скорость травления поверхности мишени $\langle v \rangle$ определяли по отношению усредненной глубины травления ко времени обработки, она составляла около 0.25 нм/мин. Для определения глубины травления использовали маскирование части поверхности образца. На левой и правой границах обработанной области (которые формировались за счет маскирования) были выбраны по два

участка измерения размерами 100 × 100 мкм. На каждом участке были построены три профиля границы и определен перепад высот на границе, т.е. глубина травления. В табл. 1 показаны параметры обработки поверхности поликристаллических пленок AlN.

Для анализа морфологии поверхности образцов был использован атомно-силовой микроскоп NTEGRA Prima HD (NT-MDT, РФ). Измерения топографии проводили с помощью зондов ETALON HA_C (NT-MDT, РФ) с силовой константой 0.26 Н/м ± 20%, резонансной частотой 19 кГц ± 10% и радиусом закругления острия менее 10 нм. Измерения проводили в контактном режиме с пространственным разрешением 1024 × 1024 пикселей при различных размерах области сканирования (2 × 2 и 10 × 10 мкм) с частотой сканирования 1 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены АСМ-изображения исходных поверхностей поликристаллической пленки AlN и поверхностей пленки AlN на разных подложках после обработки кластерными ионами. На исходных АСМ-изображениях наблюдается субмикронная структура. Ранее в [14, 15] было описано, что при магнетронном распылении на мелких равноосных зернах, расположенных на поверхности, возникают монокристаллические образования. С увеличением толщины пленки поверхность приобретает холмистую микроструктуру с осью кристаллитов, перпендикулярной поверхности мишени. В рассматриваемом случае латеральный размер (диаметр) монокристаллических образований находится в диапазоне 250–550 нм. Стоит отметить, что монокристаллиты, выращенные на кремнии, более гладкие, как видно из рис. 1а и 2а. В результате обработки кластерными ионами с низкой энергией атома в кластере ($E/N_{\text{mean}} = 10$ эВ/атом) максимальная высота неровностей R_t на поверхности пленки AlN на ситалле уменьшилась до 30 нм, а для AlN на крем-

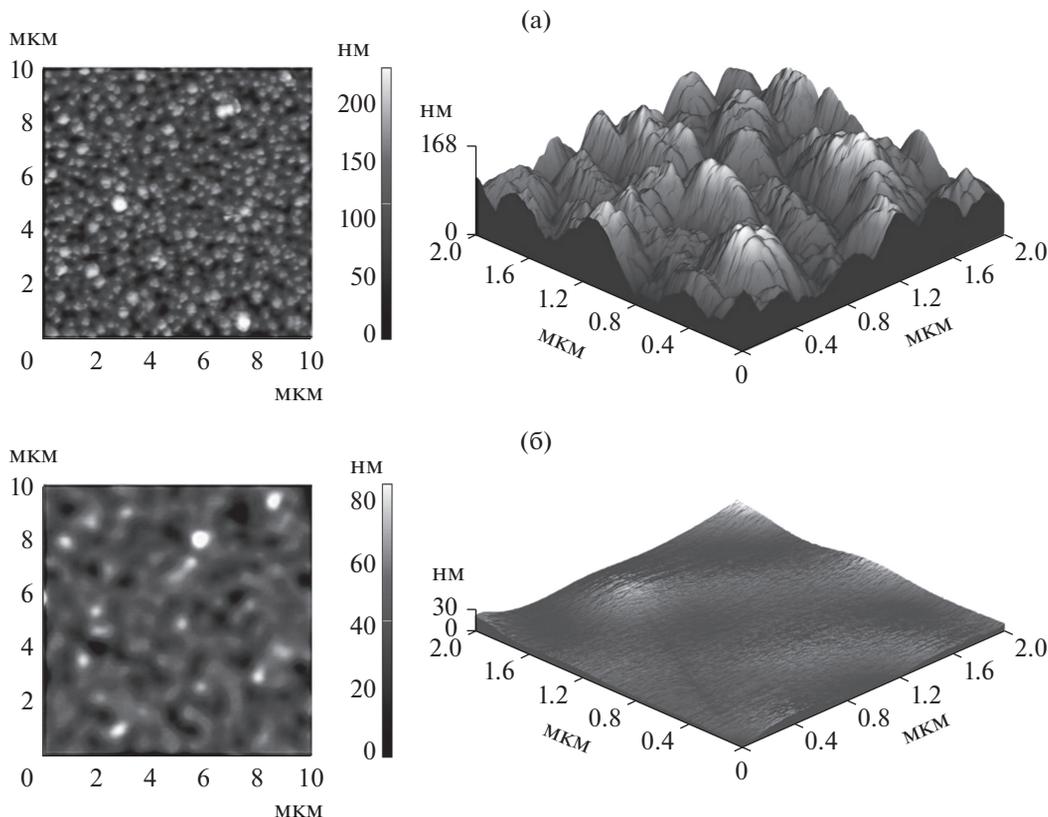


Рис. 1. АСМ-изображения области 10×10 мкм (слева) и 2×2 мкм (справа) поверхности тонкой поликристаллической пленки AlN на ситалле: а – исходная поверхность; б – после низкоэнергетического режима обработки.

нии – до 12 нм, что почти в 12 раз меньше от исходного значения R_q на масштабе 2×2 мкм.

Стоит отметить, что эффективное сглаживание неровностей поверхностей было достигнуто

при малой глубине травления материала (30–40 нм). В табл. 2 представлена среднеквадратичная шероховатость поверхности $\langle R_q \rangle$ для разных размеров области сканирования. Как видно из табл. 2, по-

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности подложек и AlN до и после обработки кластерными ионами аргона

Образец	Размер области сканирования, мкм	
	2×2	10×10
	$\langle R_q \rangle$, нм (± 0.03 нм)	
Ситалл	1.7	2.5
Исходный AlN (ситалл)	28.7	35.5
Обработанный AlN (ситалл)	4.5	11.5
Si	0.20	0.22
Исходный AlN (Si)	19.5	14.5
Обработанный AlN (Si)	1.5	3.2

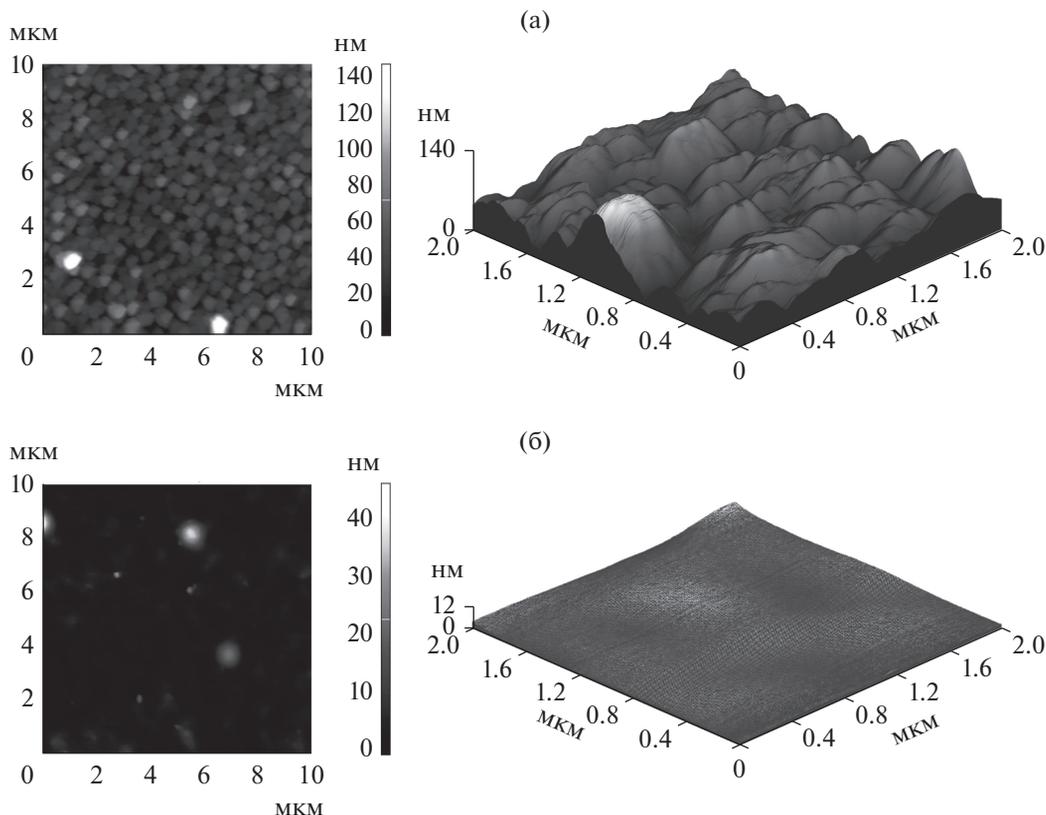


Рис. 2. АСМ-изображения области 10×10 мкм (слева) и 2×2 мкм (справа) поверхности тонкой поликристаллической пленки AlN на кремнии: а – исходная поверхность; б – после низкоэнергетического режима обработки.

сле обработки кластерными ионами аргона $\langle R_q \rangle$ особенно эффективно снижается для пленки AlN на Si – до 1.5–3 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты экспериментального исследования обработки поликристаллических пленок AlN несепарированным ионно-кластерным пучком аргона. Продемонстрировано эффективное сглаживание монокристаллитов AlN диаметром сотни нанометров при малых глубинах травления материала (30–40 нм). Проведено сравнение результатов сглаживания пленок AlN, выращенных на разных подложках: ситалле и кремнии. Нитрид алюминия, выращенный на подложке из Si, сглаживается в 4.5–13 раз (в зависимости от размера области сканирования), а пленка AlN, выращенная на ситалле, – в 3–6.3 раза. Необходимо учитывать, что на ситалле шероховатость исходной пленки AlN в 1.5–2.5 раза выше, чем на Si.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Прикладная физика” НГУ при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-19-00046) в части обработки образцов кластерными ионами и анализа, и Минобрнауки РФ (грант FSUS-2020-0029) в части подготовки и анализа образцов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fu Y.Q., Luo J.K., Nguyen N.T. et al. // Progr. Mater. Sci. 2017. V. 89. P. 31. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.006>*
2. *Kischkat J., Peters S., Gruska B. et al. // Appl. Opt. 2012. V. 51. P. 6789. <http://doi.org/10.1364/AO.51.006789>*
3. *Kudiyakova V.S., Shishkin R.A., Elagin A.A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017 V. 37. P. 1143. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11>*
4. *Берт Н.А., Бондарев А.Д., Золотарев В.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 10. С. 1429.*
5. *Toyoda N., Yamada I. // AIP Conf. Proc. 2006. V. 866. P. 210. <http://doi.org/10.1063/1.2401497>*

6. Wu T., Swenson D.R., Insepov Z. // Phys. Rev. Spec. Top. 2010. V. 13. Article No. 093504. <http://doi.org/10.1103/PhysRevSTAB.13.093504>
7. Toyoda N., Houzumi S., Yamada I. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2006. V. 242. P. 466. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.129>
8. Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 307. P. 281. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.084>
9. Ieshkin A.E., Kireev D.S., Ermakov Yu.A et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 421. P. 27. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.02.019>
10. Yamada I., Matsuo J., Toyoda N., Kirkpatrick A. // Mater. Sci. Engin. R. 2001. V. 34. P. 231. [http://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00034-1](http://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00034-1)
11. Коробейщиков Н.Г., Николаев И.В., Роенко М.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 6. С. 30. <http://doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47496.17646>
12. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 438. P. 1. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.10.019>
13. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M.A., Atuchin V.V. // Appl. Phys. A. 2018. V. 124. P. 833. <http://doi.org/10.1007/s00339-018-2256-3>
14. Hwang B.-H., Chen C.-S., Lu H.-Y., Hsu T.-C. // Mat. Sci. Eng. A. 2002. V. 325. P. 380. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01477-0](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01477-0)
15. Duquenne C., Besland M.-P., Tessier P.Y. et al. // J. Phys. D. 2011. V. 45. P. 015301. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/45/1/015301>

Features of Processing of Polycrystalline AlN Films on Glass-Ceramics and Si Substrates with Argon Cluster Ions

I. V. Nikolaev^{1, *}, N. G. Korobeishchikov^{1, **}, P. V. Geydt¹, N. A. Chirikov^{1, 3}, V. I. Strunin^{2, 3}

¹*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

³*Institute of Radiophysics and Physical Electronics, ORC SB RAS, Omsk, 644024 Russia*

**e-mail: i.nikolaev@nsu.ru*

***e-mail: korobei@nsu.ru*

The features of surface processing of polycrystalline aluminum nitride films on glass-ceramics and silicon substrates grown under identical conditions are considered. Aluminum nitride films were obtained using the magnetron sputtering method and a pure aluminum target (99.99%) in nitrogen-argon plasma at a magnetron power of 700 W. The flow rate of working gases was 10 sccm for nitrogen and 4 sccm for argon. The film thickness was determined using a quartz resonator inside the chamber of the magnetron setup. Atomic force microscopy was used to measure the surface relief of the targets before and after treatment with argon cluster ions. Small single crystallites were shown to grow on the initial surfaces, the lateral size of which was in the range 250–550 nm. The etching depth of target by argon cluster ions was determined. Cluster ions with low energy per atom were shown to have a high efficiency of surface smoothing. A comparison of the surface morphology and surface roughness parameters of aluminum nitride on different substrates obtained using atomic force microscopy was made. It was shown that aluminum nitride on silicon was smoothed more efficiently than on glass-ceramics substrate.

Keywords: aluminum nitride, polycrystalline thin films, cluster ion beam, atomic force microscopy, surface morphology, roughness parameters, surface smoothing, etching.

УДК 549.514.51:539.264:539.25

ИЗМЕРЕНИЕ ИНДЕКСА КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОБОГАЩЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ДИФРАКЦИИ ОБРАТНО РАССЕЯННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2022 г. М. Д. Зимин^а, *, А. П. Жабоедов^а, С. С. Колесников^б, А. И. Непомнящих^а^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии Наук,
Иркутск, 664033 Россия^бИркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, 664074 Россия

*e-mail: zima.dom@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифракции обратно рассеянных электронов исследована структура высококочистого природного кварца (суперкварцита). Установлено изменение индекса кристалличности, полученного по методике Мураты и Нормана, и примесного химического состава суперкварцита на различных технологических этапах обогащения: термодробления, ситования, химического травления, высокотемпературной прокалки. Обнаружено, что обогащение кварца при травлении смесью соляной и плавиковой кислот повышает индекс кристалличности на всех этапах, кроме предварительного термодробления и высокотемпературной прокалки (при 1300 и 1400°C). Максимального значения индекса кристалличности кварца достигают на первом этапе химического травления. Наибольшее очищение от примесей также происходит на первом этапе химического травления. Методом дифракции обратно рассеянных электронов обнаружены области повышенной локальной разориентации кристаллитов, которые сосредоточены на границах зерен, “малоугловых” границах (с углом разориентации менее 7°) и областях с повышенным содержанием флюидных включений, которые возможно наблюдать в оптическом микроскопе. “Ориентационная карта” и карта областей локальной разориентации кристаллитов были построены и проанализированы с помощью набора инструментов программного обеспечения MTEX для MATLAB. Определено, что макродефекты, имеющие дислокационную природу, обуславливают изменения индекса кристалличности.

Ключевые слова: индекс кристалличности, высококочистый кварц, суперкварцит, масс-спектрометрия, дифракция обратно рассеянных электронов, локальная разориентация.

DOI: 10.31857/S1028096022070196

ВВЕДЕНИЕ

Индекс кристалличности, полученный методом рентгеноструктурного анализа, широко используется для оценки структурного совершенства различных минералов (каолинита, слюды, кварца) и кристаллической фазы целлюлозы [1–11]. В случае кварца он применяется при исследовании кварцсодержащих пород, пыли и материалов как для чисто геологических задач, так и для технологической оценки кварцевого сырья [4–11]. Методически он является количественной оценкой степени уширения рефлексов квинтуплета 212, 203, 031 в диапазоне брэгговских углов 67°–69°, подобранного эмпирически Муратой и Норманом при изучении различных кварцсодержащих

пород методом порошковой рентгеновской дифракции [4]. С помощью рентгеновской дифракции можно исследовать различные параметры кварцевых материалов: определить постоянные элементарной ячейки, рассчитать микронапряжения и плотность дислокаций (требуется гораздо больше времени на одно измерение [5–7, 12]), уширение рефлексов по Гауссу и Коши, область когерентного рассеяния (среднего размера кристаллитов) [5, 8, 12], измерить полуширину рефлексов 101, 110 [6, 9].

Физический механизм уширения линий дифракции рентгеновских лучей может варьироваться в зависимости от типоморфизма породы и различных этапов технологической обработки.

Вклад в уширение могут давать размеры, ориентация и деформация зерен, плотность дислокаций, количество структурных примесей Al, Ti, OH-групп, щелочных металлов. Установить вклад каждого из перечисленных факторов в отдельности, применяя метод индекса кристалличности, — сложная задача. Поэтому оценка индекса кристалличности используется как вспомогательный метод [6] для исследования групп месторождений одного генезиса [10].

Суперкварциты являются нетрадиционным сырьем для высокочистых кварцевых концентратов и кварцевых стекол. Суммарное количество основных примесей в кварцевом концентрате из суперкварцитов менее 20 мд. Поэтому кварц из суперкварцитов содержит минимальное количество дефектов, связанных со структурными примесями, в сравнении с другими кварцевыми породами [13].

Для получения кварцевых концентратов из высокочистого кварца требуется проведение технологической обработки и обогащения в несколько этапов, таких как травление смесью растворов соляной и плавиковой кислот, высокотемпературная прокатка и высокотемпературное хлорирование [14]. Влияние данных процессов на индекс кристалличности кварца не исследовано. Известно, что при продолжительном истирании во время пробоподготовки перед измерениями индекс кристалличности образцов уменьшается. При выщелачивании в водном растворе Na(OH) кварцевого сырья наблюдается увеличение индекса кристалличности [6]. Но в этих работах было исследовано сырье для производства цемента, технологические требования к которому во много раз меньше, чем к высокочистому кварцу, и основной интерес представляла щелочная реакционная способность кварца.

Несмотря на относительно широкое использование индекса кристалличности и описание его связи с микронапряжениями, плотностью дислокаций и дефектами структуры, в литературе не продемонстрирована его связь с конкретными дефектами в структуре, кроме петрографического описания изображений шлифов кварцсодержащих пород в оптическом микроскопе и различного анализа данных порошковой рентгеновской дифракции [5–7].

Настоящая работа посвящена изучению индекса кристалличности высокочистого кварца из суперкварцитов при химическом травлении и высокотемпературной прокатке с целью связать его величину с конкретными дефектами структуры.

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительная подготовка высокочистого кварца из суперкварцитов заключалась в дроблении породы до выделения фракции с кристаллитами размером менее 25 мм. Индекс кристалличности был измерен на следующих этапах технологической подготовки высокочистого кварца: термодробления в дистиллированной воде после нагрева в муфельной печи до 900°C в течение 30 мин, выделения фракции с кристаллитами размером 100–300 мкм с отсеиванием кристаллитов меньшего размера, химического травления в смеси растворов кислот 20% HCl : 10% HF в соотношении 3 : 1 (массовое соотношение жидкого к твердому 2 : 1) при 60°C в течение 2 ч, прокатки при температурах 1300 или 1400°C в течение 2 ч в чашке из кварцевого стекла. Если высокотемпературная прокатка происходила после химического травления, то проводили повторное химическое травление.

Дифрактограммы были получены на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Условия съемки: излучение CuK α (зеркало Геббеля), $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, пределы измерений по 2θ 67°–69°, шаг 0.01°, время экспозиции 5 с. На основании полученных данных был рассчитан индекс кристалличности по методике Мураты и Нормана:

$$\text{Индекс кристалличности} = 10aF/b, \quad (1)$$

где F — показатель нормировки, равный единице, a — разность между интенсивностями дифракционного максимума $K_{\alpha 1}$ и локального минимума между максимумами $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ отражения 212 кварца, b — полная интенсивность дифракционного максимума $K_{\alpha 1}$ отражения 212 кварца (рис. 1). Показатель нормировки равен единице, поскольку рассматривали относительные значения индекса кристалличности, а единый стандарт кварца для его измерения отсутствует, что затрудняет сравнение индексов кристалличности из различных работ. Для оценки погрешности 2σ были проведены три измерения образца кварца с максимальным индексом кристалличности. Порошки для измерений дифрактограмм истирали вручную в кварцевой ступке в одинаковых условиях.

Концентрация примесей была определена в индуктивно-связанной плазме на масс-спектрометре Perkin Elmer NexION 300D. Метод основан на предварительном концентрировании примесей путем удаления основного элемента — кремния в виде тетрафторида, получением из раствора в азотной кислоте и последующим измерении интенсивности ионного тока (количества импульсов в единицу времени), возникающего при ионизации полученного раствора в индуктивно-связанной плазме масс-спектрометра [15].

Картирование поверхности суперкварцита методом дифракции обратно рассеянных электронов осуществлено в растровом электронном микроскопе Oxford Instruments JEOL JIB-Z4500. Шаг сканирования 2 мкм. Образец представлял собой полированную пластинку толщиной 0.5 мм без предварительного напыления, но с однородными следовыми количествами электропроводящего углеродного скотча на поверхности. Участки изображения, которые не идентифицировались как кварц, были экстраполированы по соседним значениям с помощью программного обеспечения HKL Channel 5. “Ориентационная карта” и карта областей локальной разориентации кристаллитов были построены и проанализированы с помощью набора инструментов программного обеспечения MTEX для MATLAB [16]. Локальная разориентация кристаллитов была рассчитана по формуле:

$$\begin{aligned} \text{Локальная разориентация}_{i,j} &= \\ &= \frac{1}{|N(i,j)|} \sum_{(k,l) \in N(i,j)} \omega(o_{i,j}, o_{k,l}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $|N(i,j)|$ – обозначение всех соседних пикселей, $\omega(o_{i,j}, o_{k,l})$ – угол разориентации между ориентацией в выбранной точке $o_{i,j}$ и в соседней области $o_{k,l}$. Для построения карты областей локальной разориентации кристаллитов учитывали пиксели, образующие ячейку размером 5×5 вокруг центрального пикселя.

Оптические изображения пластинки были получены с помощью микроскопа Olympus BX51.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение индекса кристалличности на различных этапах технологической подготовки изображено на рис. 2. На этапе термодробления изменение индекса кристалличности не обнаружено. На этапе выделения фракции с кристаллитами размером 100–300 мкм индекс кристалличности уменьшается, в том числе и при отсеивании частиц размером менее 100 мкм, но на величину, близкую к границе погрешности измерений. Это можно объяснить появлением пылевидных частиц. Отсутствие изменения индекса кристалличности при выделении различных фракций показывает, что микронные размеры зерен не влияют на уширение линий рентгеновской дифракции. На первом этапе химического травления смесью кислот индекс кристалличности достигает максимального значения, что говорит о его чувствительности как к поверхностным дефектам, так и к наиболее растворимым кислотой областям. При последующей высокотемпературной прокатке индекс кристалличности уменьшается: при температуре

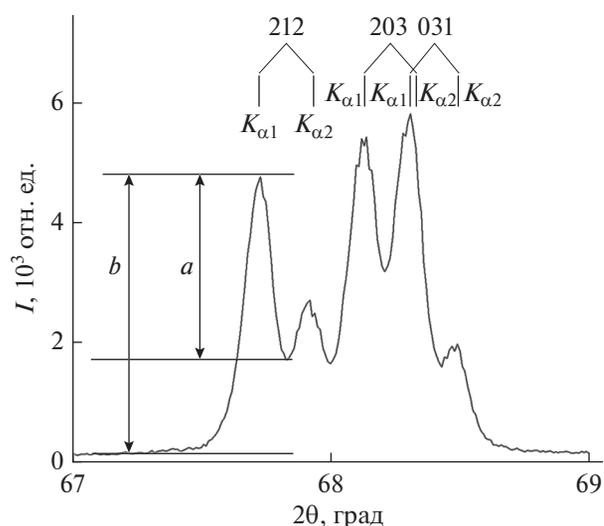


Рис. 1. Параметры для измерения индекса кристалличности по методике Мураты и Нормана по формуле (1).

1400°C до исходного значения, при температуре 1300°C – в меньшей степени (рис. 2).

При температуре, близкой к 1400°C, наблюдается фазовый переход кварца в кристобалит. Трансформация начинается с поверхности, что может обуславливать уширение линий дифракции. Ранее было изучено изменение области когерентного рассеяния вблизи плоскости (101) при фазовом переходе кварца в кристобалит [17]. Авторы установили, что в начале фазового перехода в порошках с большим средним размером зерен область когерентного рассеяния увеличивалась. Повторное химическое травление после высокотемпературного отжига снова увеличивает индекс кристалличности, но уже в меньшей степени, чем при первом химическом травлении. При высокотемпературной прокатке без термодробления и предварительного травления индекс кристалличности практически не меняется, но незначительно увеличивается при последующем химическом травлении. При высокотемпературной прокатке с термодроблением, но без предварительного травления, индекс кристалличности увеличивается, что является исключением в рамках данного эксперимента. При последующем травлении также не наблюдается его изменение. Это означает, что продолжительная термическая обработка может нивелировать влияние химического травления кислотами на индекс кристалличности.

В настоящей работе на каждом этапе технологической подготовки с прокаткой при 1400°C был определен примесный состав образцов (табл. 1). Самое большое количество примесей сконцентрировано во фракции с размером кристаллитов менее 100 мкм, что объясняется отсеиванием

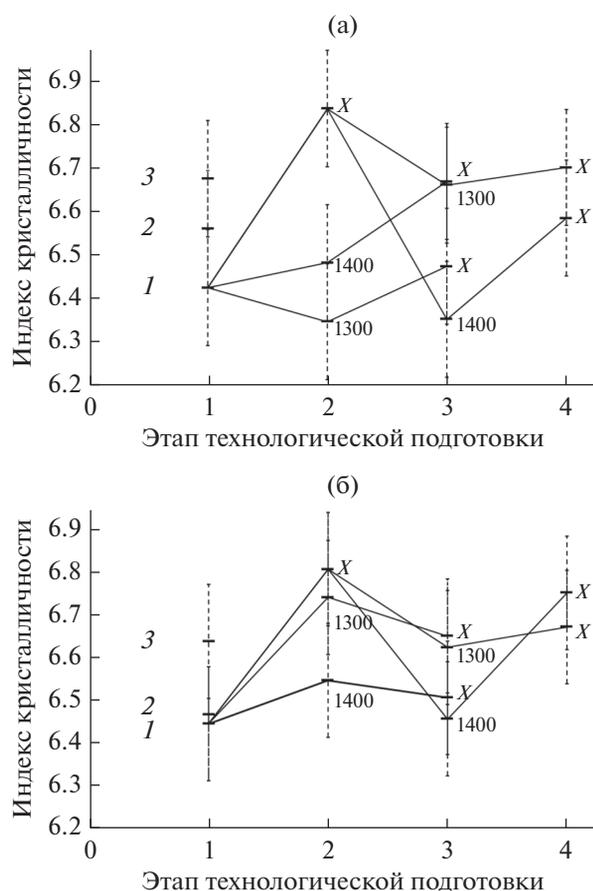


Рис. 2. Индекс кристалличности фракции кварца с размерами кристаллитов 100–300 мкм (1) на различных этапах технологического обогащения: без термодробления (а) и после него (б) (X – химическое травление; 1300, 1400 – температура прокалики в °С). Для сравнения приведены индексы кристалличности фракций с зернами размером менее 100 (2) и 300 мкм (3).

минеральных примесей (в основном серицита $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, в котором сосредоточена большая часть примесей K и Al) [18]. Высокотемпературная прокалка почти не влияет на примесный состав, кроме небольшого увеличения концентрации Ca и Al, которые, вероятно, попадают в кварц из огнеупорного материала печи. Химическое травление заметно снижает суммарное количество примесей, особенно при повторном травлении, до менее 20 мд. Между этапами высокотемпературной прокалики как с термодроблением, так и без него, несмотря на разницу индексов кристалличности, не обнаружено изменений в составе примесей. Это означает, что чувствительности метода оценки индекса кристалличности недостаточно для анализа примесей, которые могут изоморфно встраиваться в структуру кварца при нагреве. Ранее было отмечено увеличение индекса кристалличности при нагреве пород кремния и агата до 600°C, которое авторы [19] связывали с процессом перекристаллизации. Незначительное уменьшение концентрации Na на последних этапах химического травления было объяснено растворением областей с повышенным содержанием флюидных включений, в которых концентрируется Na [20].

Изображение суперкварцита, полученное в растровом электронном микроскопе (рис. 3), демонстрирует концентрацию локально разориентированных областей (рис. 3б) на границах и внутри зерен: на “малоугловых” границах с углом разориентации менее 7° (области 1 и 2), которые определяют по контрасту изображения на “карте областей ориентации” (рис. 3а), и в областях с повышенным содержанием флюидных включений (области 3–5). Флюидные включения, вероятно,

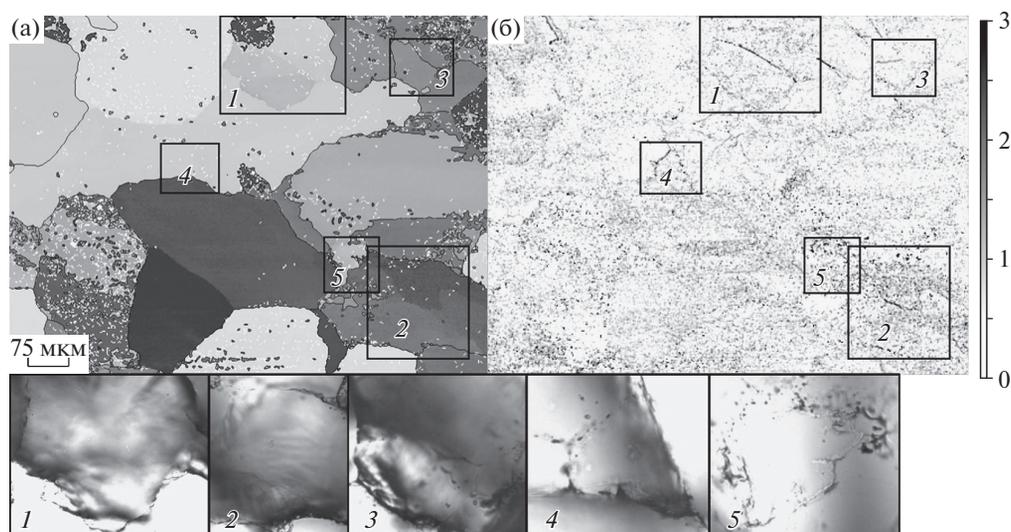


Рис. 3. Изображения поверхности суперкварцита, полученные в растровом электронном микроскопе и оптическом микроскопе: а – ориентационная карта; б – карта областей локальной разориентации. На шкале справа указан угол разориентации в град.

Таблица 1. Количество химических примесей после различных технологических этапов

Этапы	Элемент	фр. 300 мкм	фр. 100 мкм	фр. 100–300 мкм	1400°C	1400°C, X	X	X, 1400°C	X, 1400°C, X
		Количество вещества, мд							
а	Al	111	185	86.3	90.4	7.4	14.1	16.8	8.1
	Ti	3.2	4.1	2.5	3.0	1.1	2.0	2.0	1.6
	Na	8.0	9.2	8.2	7.3	1.5	5.6	4.5	3.0
	K	42.8	73.2	31.7	28.0	2.3	3.6	3.3	1.5
	Mg	5.7	8.7	4.3	4.2	1.0	1.5	1.6	0.9
	Li	0.32	0.27	0.30	0.84	0.74	0.27	0.60	0.58
	Fe	2.9	6.6	1.7	2.0	1.0	0.4	0.4	0.3
	Ca	2.7	7.6	1.7	1.8	4.6	2.0	2.6	2.4
	Σ	176.2	294.4	136.7	137.6	19.7	29.4	31.8	18.4
б	Al	96.1	164	74.3	75.6	7.6	7.5	7.6	6.3
	Ti	1.8	3.0	1.7	1.7	1.6	1.1	1.2	0.9
	Na	8.0	8.9	6.6	7.5	1.6	4.8	3.9	3.0
	K	34.9	67.7	29.7	27.5	2.3	1.8	1.6	1.3
	Mg	4.3	6.7	3.6	4.0	1.1	0.6	0.6	0.4
	Li	0.31	0.30	0.29	0.73	0.68	0.29	0.50	0.55
	Fe	2.1	4.5	1.5	2.0	0.8	0.2	0.3	0.2
	Ca	2.6	4.9	2.2	2.4	4.3	1.9	3.3	3.0
	Σ	150.1	259.8	119.8	121.4	20.0	18.2	18.9	15.6

Примечание: а – этап без термодробления, б – этап после термодробления, фр. – фракция, размер кристаллитов, X – химическое травление, 1400°C – температура прокалики.

захватываются при “залечивании” трещин в процессе метаморфизма. Скорее всего, эти макродефекты отвечают, в первую очередь, за величину индекса кристалличности кварца, так как растворение кварца при кислотном травлении происходит вдоль зерен и межзеренных “малоугловых” границ. Связь индекса кристалличности с этими макродефектами также объясняет его увеличение при щелочном травлении, описанное в работе Маринони и Брукманса [6]. В работе Ресслера и соавторов [21] показано, что растворение кварца при травлении гидроксидом натрия (рН 13.5) происходит вдоль зерна кварца и межзеренных границ. Поскольку природа образования “малоугловых” границ и большинства “высокоугловых” границ дислокационная, существует взаимосвязь индекса кристалличности с плотностью дислокаций.

ВЫВОДЫ

Показано, что химическое травление кварца смесью соляной и плавиковой кислот повышает индекс кристалличности на всех технологических этапах получения высокочистого кварцевого концентрата, кроме предварительной высокотемпературной прокалики после термодробления. Это может быть объяснено началом фазового пе-

рехода кварц–кристобалит. В процессе химического травления происходит очищение кварца как от минеральных, так и флюидных включений. Наибольшие области локальной разориентации кристаллитов в исходных суперкварцитах сосредоточены на границах зерен, “малоугловых” границах и участках с повышенной концентрацией флюидных включений. Увеличение индекса кристалличности в процессе химического травления можно объяснить более быстрым растворением кварца в областях с повышенной локальной разориентацией кристаллитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках госзадания (проект № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол”).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aparicio P., Galan E. // *Clays and Clay Minerals*. 1999. V. 47. № 1. P. 12.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470102>

2. *Guggenheim S., Bain D.C., Bergaya F. et al.* // Clays and Clay Minerals. 2002. V. 50. № 3. P. 406.
<https://doi.org/10.1346/000986002760833783>
3. *Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Johnson D.K.* // Biotechnol. Biofuels. 2010. V. 3. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
4. *Murata K.J., Norman M.B.* // Amer. J. Sci. 1976. V. 276. № 9. P. 1120.
<https://doi.org/10.2475/ajs.276.9.1120>
5. *Садовничий П.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н., Инина И.С.* // Тр. КарНЦ РАН. 2016. № 2. С. 73.
<https://doi.org/10.17076/geo126>
6. *Marinoni N., Broekmans M.A.* // Cement and Concrete Res. 2013. V. 54. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.08.007>
7. *Sharib Ahmed S.A.A. Abu, Abukhadra M.R.* // Silicon. 2021. V. 13. № 3. P. 653.
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00458-6>
8. *Песков А.В., Алекина Е.В., Тарасова Е.Ю.* // Успехи современного естествознания. 2020. № 11. С. 95.
<https://doi.org/10.17513/use.37521>
9. *Takagi H., Takahashi K., Shimada K., Tsutsui K., Miura R., Kato N., Takizawa S.* // J. Struct. Geol. 2012. V. 35. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jsg.2011.11.008>
10. *Жабоедов А.П., Зимин М.Д., Непомнящих А.И., Сапожников А.Н.* // Обогащение руд. 2020. № 1. С. 36.
<https://doi.org/10.17580/or.2020.01.07>
11. *Nagashima K., Tada R., Tani A., Toyoda S., Sun Y., Isozaki Y.* // Geochem. Geophys. Geosystems. 2007. V. 8. № 2.
<https://doi.org/10.1029/2006GC001364>
12. *Meftah N., Mahboub M.S.* // Silicon. 2020. V. 12. № 1. P. 147.
<https://doi.org/10.1007/s12633-019-00109-5>
13. *Федоров А.М., Макрыгина В.А., Непомнящих А.И., Елисеев И.А.* // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 55.
[https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2016-6\(55-59\)](https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2016-6(55-59))
14. *Haus R., Prinz S., Priess C.* // Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. 2012. P. 29.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3_2
15. *Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П. и др.* // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 130.
<https://doi.org/10.1134/S1087659618020128>
16. *Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H.* // Solid State Phenomena. 2010. V. 160. P. 63.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63>
17. *Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., Francescon F.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 15–16. P. 3403.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.014>
18. *Федоров А. М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И.* // Докл. акад. наук. 2012. Т. 442. № 2. С. 244.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X12010126>
19. *Domanski M., Webb J.A.* // J. Archaeolog. Sci. 1992. V. 19. № 6. P. 601.
[https://doi.org/10.1016/0305-4403\(92\)90031-W](https://doi.org/10.1016/0305-4403(92)90031-W)
20. *Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М., Махлянова А.М., Брянский Н.В.* // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 9. С. 1324.
<https://doi.org/10.15372/GiG20170905>
21. *Rößler C., Möser B., Giebson C., Ludwig H.M.* // Cement and Concrete Res. 2017. V. 95. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.015>

Measurement of the Crystallinity Index of High-Purity Quartz at Various Stages of Separation and Study of Its Structure by X-Ray Diffraction and Electron Backscatter Diffraction

M. D. Zimin^{1, *}, A. P. Zhaboedov¹, S. S. Kolesnikov², A. I. Nepomnyashchikh¹

¹*Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, 664033 Russia*

²*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia*

**e-mail: zima.dom@mail.ru*

The structure of high-purity natural quartz (superquartzite) was investigated by the methods of X-ray diffraction and electron backscatter diffraction. The change in the crystallinity index obtained by the method of Murata and Norman and the impurity chemical composition of superquartzite at various technological stages of separation (thermal crushing, sieving, chemical etching, high-temperature calcination) was established. The quartz purification by etching with a mixture of hydrochloric and hydrofluoric acids was found to increase the crystallinity index at all stages, except for preliminary thermal crushing and high-temperature calcination (at 1300 or 1400°C). The maximum value of the quartz crystallinity index was reached at the first stage of chemical etching. The greatest purification from impurities also occurred at the first stage of chemical etching. Backscattered electron diffraction revealed areas of increased local misorientation of crystallites, which were concentrated at grain boundaries, “low-angle” boundaries (with a misorientation angle of less than 7°) and areas with an increased content of fluid inclusions, which could be observed in an optical microscope. An “orientation map” and map of local crystallite misorientation regions were constructed and analyzed using the MTEX software toolkit for MATLAB. It was determined that the macrodefects of a dislocation nature caused change in the crystallinity index.

Keywords: crystallinity index, high-purity quartz, superquartzite, mass spectrometry, electron backscatter diffraction, local misorientation.

УДК 620.187.3:548.4

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО СЛОЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО GaAs НА ПОДЛОЖКЕ Si(100) МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. В. А. Сазонов^{а, *}, **, Н. И. Боргардт^а, В. Н. Кукин^а, И. П. Казаков^б

^аНациональный исследовательский университет
“Московский институт электронной техники”,
Москва, 124498 Россия

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

*e-mail: vadim_sazonov_92@mail.ru

**e-mail: lemi@miee.ru

Поступила в редакцию 30.10.2021 г.

После доработки 15.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследована кристаллическая зернистая структура эпитаксиального слоя низкотемпературного GaAs, выращенного на подложке Si(100). Размеры зерен определены с использованием серий изображений при малых углах наклона образца вокруг направлений Si[110] и Si[1 10]. Установлено, что межзеренные границы можно однозначно выявить после цифровой обработки изображений, которые получены в светлопольном режиме просвечивающего электронного микроскопа и с использованием электронов, рассеянных на небольшие углы в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии. Продемонстрирована эффективность полуавтоматизированного способа выявления межзеренных границ, с использованием которого построена и проанализирована гистограмма распределения зерен по их латеральным размерам.

Ключевые слова: низкотемпературный GaAs, просвечивающая электронная микроскопия, зернистая структура, цифровая обработка изображений, визуализация межзеренных границ.

DOI: 10.31857/S1028096022070160

ВВЕДЕНИЕ

Эпитаксиальные слои GaAs, выращенные при низкой температуре (LT-GaAs), обладают высоким удельным сопротивлением (до 10^8 Ом · см) и низкими временами жизни носителей заряда (меньше 1 пс). Эти свойства позволяют использовать низкотемпературный GaAs, выращенный на подложках GaAs, для создания фотоприемников [1] и фотопроводящих антенн, работающих в терагерцовом диапазоне [2], а также в качестве буферного слоя в полевых транзисторах [3]. Эпитаксиальные слои низкотемпературного GaAs, выращенные на Si подложках, находят применение в переключающих устройствах [4, 5] и фотопроводящих антеннах [6].

Структура формирующихся слоев низкотемпературного GaAs определяется условиями роста, материалом и ориентацией поверхности подложки. На подложках GaAs(100) [7] и GaAs(111) [8] при использовании молекулярно-пучковой эпитаксии при температурах роста от 180°C до 240°C

формируется монокристаллический слой толщиной от 0.2 до 2.7 мкм, слои большей толщины – поликристаллические. Отжиг слоев низкотемпературного GaAs, сформированных на подложках GaAs(100) и GaAs(111), приводит к уменьшению параметра решетки низкотемпературного GaAs [9] и формированию в нем кластеров мышьяка [8–11].

Формирование слоев LT-GaAs на подложках Si(100) методами металлорганического осаждения из газовой фазы [12] и молекулярно-пучковой эпитаксии [13, 14], происходит с образованием монокристаллических островков, которые в дальнейшем смыкаются и образуют сплошной слой. Структурные исследования продемонстрировали, что в зернах формируются двойники [12, 15].

Наиболее часто используемыми методами исследования эпитаксиальных слоев являются атомно-силовая микроскопия для определения шероховатости выращенного слоя [16], а также дифракция рентгеновских лучей [17], которая ис-

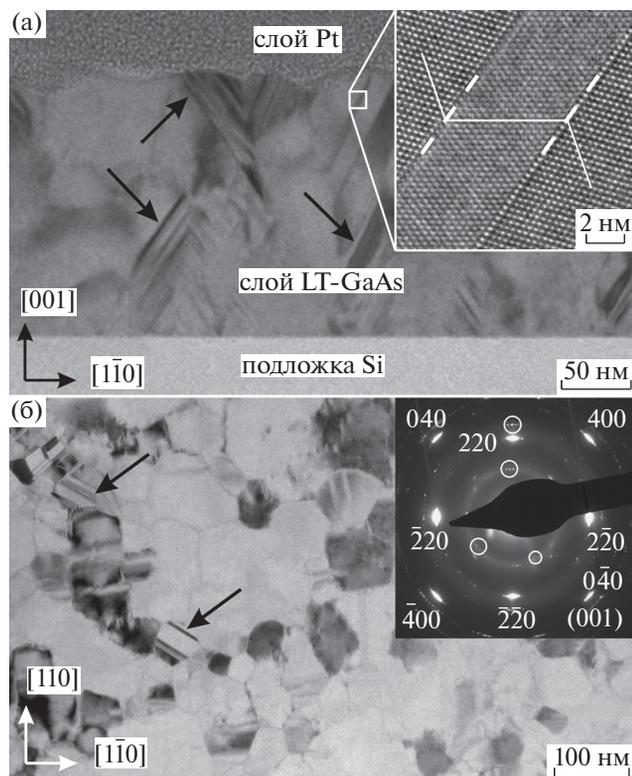


Рис. 1. Светлопольные изображения сечений (110) (а) и (001) (б) образцов LT-GaAs. На вставках представлены высокоразрешающее изображение двойников (а) и электронограмма от участка образца сечения (001) (б) соответственно.

пользуется для характеристики кристаллического совершенства выращенного слоя по ширине дифракционных пиков. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является прямым методом исследования материалов, который позволяет получать изображения изучаемых областей образца и соответствующие им дифракционные картины [18, 19]. Визуализацию межзеренных границ осуществляют с использованием светлопольных ПЭМ-изображений [20]. Вместе с ПЭМ в последние годы активно используется существенно менее чувствительный к полям напряжений метод просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), в том числе для исследований дислокационной структуры [21–23], дефектов упаковки [22], структуры двойниковых и межзеренных границ на атомарном уровне [24–26].

В настоящей работе методами ПЭМ и ПРЭМ исследован эпитаксиальный слой низкотемпературного арсенида галлия, выращенного на подложке Si(100), визуализированы межзеренные границы, а также идентифицированы и определены размеры образующих его кристаллических зерен.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Эпитаксиальный слой LT-GaAs формировали методом молекулярно-пучковой эпитаксии при температуре 270°C на сингулярной поверхности кремния с ориентацией (100). Подложку с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см предварительно травили в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$ (3 : 1 : 1) и пассивировали в растворе $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ (1 : 6). Скорость осаждения составляла 0.18 нм/с при давлении паров галлия и мышьяка 3×10^{-7} и 5×10^{-6} Торр соответственно. Толщина выращенного слоя равнялась 250 нм, на завершающем этапе его формирования проводили отжиг при температуре 600°C в течение 10 мин.

Исследования методом электронной микроскопии выполнены на приборе Titan Themis 200, оснащённом корректором сферической аберрации объективной линзы, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для получения изображений методом ПРЭМ использовали кольцевой детектор Fischione Instruments M3000 в режиме темного поля.

Тонкие фольги толщиной около 20 нм подготовлены с использованием электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 650. Для получения изображений сечений образцов с ориентацией поверхности (110) использована стандартная методика *in-situ* “Lift-Out” [27, 28]. Образцы с ориентацией поверхности (001) были подготовлены описанным в [29] способом на участке образца, находящемся у границы эпитаксиального слоя и подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования зернистой структуры слоя LT-GaAs

Представленное на рис. 1а изображение плоскости (110) образца, полученное в режиме светлого поля, свидетельствовало о столчатой зернистой структуре эпитаксиального слоя низкотемпературного GaAs, образованного кристаллическими зёрнами, прорастающими на всю его толщину. Разная интенсивность на изображениях соседних зёрен указывала на то, что они развернуты относительно друг друга на небольшой угол вокруг направления Si[001]. Формирование зернистой структуры сопровождалось образованием двойников, некоторые из которых на рис. 1а обозначены стрелками. Изображение в выделенной области образца, иллюстрирующее структуру двойников с атомарным разрешением, представлено на вставке на рис. 1а. Видно, что кристаллические решетки соседних областей зеркально отражены относительно плоскости двойникового GaAs(111), обозначенной пунктирной линией.

Зернистая структура слоя образца в сечении (001) представлена на светлопольном изображении (рис. 1б). Стрелками указаны двойники, об-

разовавшиеся в виде одиночных или нескольких параллельных узких полос. Разная интенсивность на изображениях зерен на рис. 1б объясняется различными отклонениями их отражающих плоскостей от направления распространения падающего электронного пучка. Рефлексы типа 220 и 400 на электронограмме (вставка на рис. 1б) соответствуют зернам LT-GaAs в эпитаксиальном слое. Их дугообразный вид подтверждает разворот некоторых зерен друг относительно друга вокруг направления Si[001]. Окружностями на электронограмме на рис. 1б выделены рефлексы, возникающие благодаря образованию двойников в эпитаксиальном слое. Взаимное расположение этих рефлексов соответствует результатам [30].

Получение серий изображений для визуализации межзеренных границ

Как видно из рис. 1б, слабый контраст межзеренных границ на изображениях соседних зерен с примерно одинаковой интенсивностью затрудняет их достоверное выявление. Поэтому для однозначной идентификации всех зерен эпитаксиального слоя и последующего определения их размеров была использована серия светлопольных ПЭМ-изображений. Они сформированы с применением диафрагмы объективной линзы микроскопа диаметром 10 мкм, пропускающей только прошедший пучок, при наклонах образца вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений Si[110] и Si[1 $\bar{1}$ 0] в диапазоне углов от -3° до $+3^\circ$ с шагом 1° .

Для визуализации межзеренных границ с целью повышения достоверности получаемых данных и сравнения возможностей различных методов электронной микроскопии были получены еще две серии ПЭМ-изображений в темнопольном режиме. В одной из них изображения с дифракционным контрастом формировали с использованием электронов, рассеянных на небольшие углы (low angle annular dark field scanning transmission electron microscopy – LAADF-STEM). Для получения второй серии ПЭМ-изображений с контрастом, зависящим от массы атомов и толщины образца, использовали электроны, рассеянные на большие углы (high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy – HAADF-STEM).

Схема, поясняющая работу микроскопа в режиме LAADF-STEM, представлена на рис. 2а. Падающий сфокусированный пучок электронов с углом сходимости $2\theta_c$ после рассеяния в образце регистрируется кольцевым детектором, в плоскости которого прошедший и возникшие дифрагированные пучки имеют форму дисков. Размеры этих дисков и их доля, попадающая на кольцевой детектор, зависят от дискретно изменяющейся

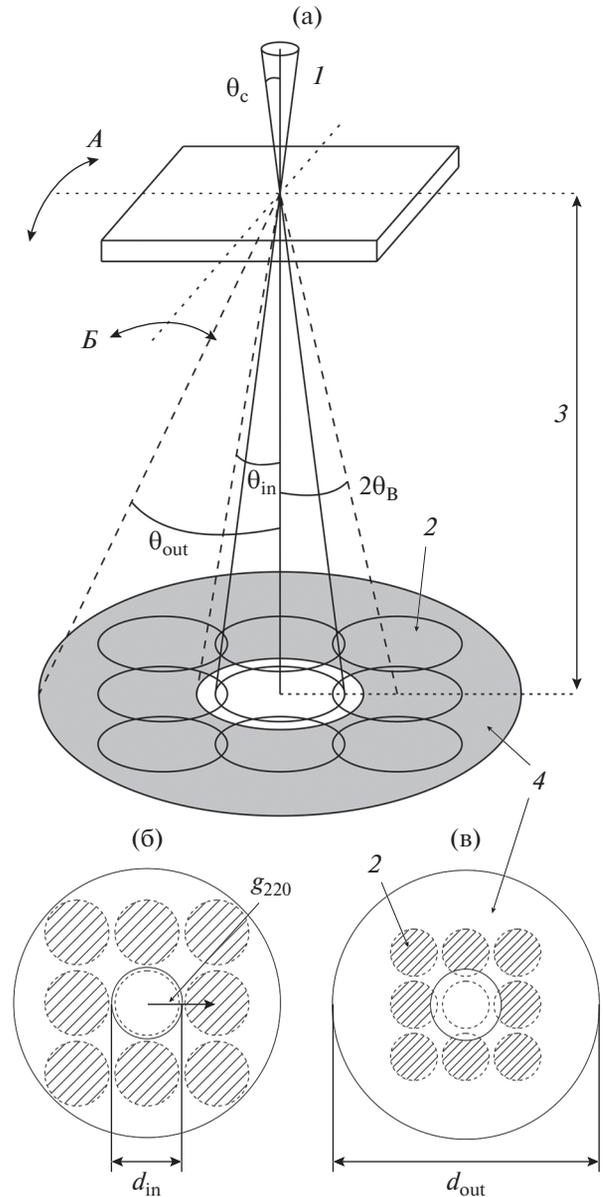


Рис. 2. Схема формирования ПЭМ-изображений (а) и схематичный вид дифракционных дисков при угле сходимости $\theta_c = 5.5$ мрад в зависимости от эффективной длины камеры 800 мм (б) и 650 мм (в). Образец наклоняли вокруг направлений А и В на углы от -3° до $+3^\circ$. Стрелками указаны: 1 – сходящийся падающий пучок; 2 – дифрагированный диск; 3 – эффективная длина камеры; 4 – кольцевой детектор.

длины камеры микроскопа L и угла θ_c . Если θ_{in} и θ_{out} – углы, определяющие внутренний и внешний радиус кольцевого детектора, а θ_B – угол Брэгга дифрагированного пучка, то в соответствии с рис. 2а для регистрации пучка детектором должны выполняться соотношения:

$$\theta_c < \theta_{in}, \tag{1}$$

$$2\theta_B - \theta_c > \theta_{in}, \tag{2}$$

$$2\theta_B + \theta_c < \theta_{out}. \quad (3)$$

При формировании LAADF-STEM-изображений использовали такое значение длины камеры, при которой величины углов θ_{in} и θ_{out} составляли 7 мрад и 49 мрад соответственно, а половина угла сходимости падающего пучка θ_c равнялась 5.5 мрад. Поскольку брэгговские углы, соответствующие отражениям типа 220 и 400 имеют значения $\theta_{B220} = 6.25$ мрад и $\theta_{B400} = 8.84$ мрад, то соответствующие им дифракционные диски полностью попадали в кольцевой детектор (рис. 26). Выбранное значение длины камеры являлось оптимальным, поскольку при уменьшении ступенчато изменяющейся величины L на один шаг регистрируемая кольцевым детектором доля интенсивности дифракционных дисков отражений типа 220 сокращалась из-за увеличения углов θ_{in} и θ_{out} до значений 8.6 мрад и 60.2 мрад соответственно (рис. 2в). Серия HAADF-STEM-изображений сформирована при $\theta_c = 5.5$ мрад и длине камеры, при которой величины углов θ_{in} и θ_{out} составили 65 мрад и 200 мрад.

Визуализация межзеренных границ

Изображения одного участка образца, полученные тремя методами электронной микроскопии в разных режимах, приведены на рис. 3а–3в. Сравнивая рис. 3а и 3б можно отметить, что, поскольку LAADF-STEM-изображение сформировано пучками отраженных электронов, то контраст зерен на них инвертирован по сравнению со светлопольным ПЭМ-изображением. Из рис. 3б также видно, что, хотя изображение на нем несколько более контрастно, чем на рис. 3а, использование только одного LAADF-STEM-изображения не позволяет достоверно идентифицировать все зерна эпитаксиального слоя. К такому же заключению можно прийти и при анализе HAADF-STEM-изображения (рис. 3в), для которого по сравнению с LAADF-STEM-изображением (рис. 3б) характерен более высокий уровень шума, что, в данном случае, обусловлено сравнительно низким уровнем сигнала, регистрируемого кольцевым детектором.

Непосредственное использование серии изображений, полученных при различных наклонах образца тремя методами, также оказалось недостаточным для выявления всех зерен слоя LT-GaAs. Поэтому с использованием программного пакета Matlab выполнена цифровая обработка каждой серии изображений, в результате которой были получены усредненные распределения модулей градиентов интенсивности (градиентные изображения).

Такая обработка начиналась с процедуры сглаживающей пространственной фильтрации, позволяющей уменьшить неоднородности в распре-

делении интенсивности на изображении каждого из зерен эпитаксиального слоя. Она проведена с использованием выравнивающего среднестатистического фильтра $\mathbf{h}_{av}(l, m)$, задаваемого матрицей размером 3×3 :

$$I_n(i, j) = \sum_{l=0}^2 \sum_{m=0}^2 \mathbf{h}_{av}(l, m) I_n'(i+l-1, j+m-1), \quad (4)$$

$$\mathbf{h}_{av}(l, m) = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где $I_n'(i, j)$ и $I_n(i, j)$ – интенсивность на n -м изображении до и после выполнения выравнивающей фильтрации в пикселях с координатами i и j вдоль горизонтальной оси x и вертикальной оси y соответственно, l и m – номера строк и столбцов матрицы коэффициентов $\mathbf{h}_{av}(i, j)$.

На следующем этапе для каждого n -го изображения всех трех серий вычисляли модули градиентов распределения интенсивности $|\nabla I_n(i, j)|$ в соответствии с выражением

$$|\nabla I_n(i, j)| = |G_{nx}(i, j)| + |G_{ny}(i, j)|, \quad (6)$$

где $G_{nx}(i, j)$ и $G_{ny}(i, j)$ – производные вдоль осей x и y , характеризующие изменения интенсивности соседних пикселей на изображении во взаимно перпендикулярных направлениях, которые найдены аналогично формуле (4) с использованием градиентных фильтров Собеля [31]:

$$\mathbf{h}_x(l, m) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{h}_y(l, m) = \begin{pmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Затем возможные смещения градиентных изображений друг относительно друга, обусловленные наклонами образца, выявляли методом кросс-корреляции и устраняли с применением встроенной в пакете Matlab функции `Imtranslate`. На последнем шаге проводили усреднение выровненных градиентных изображений и для улучшения визуального восприятия результатов цифровой обработки осуществляли инвертирование цветов.

Полученные усредненные распределения градиентов интенсивности представлены на рис. 3г–е для трех серий микрофотографий. Как видно из рис. 3г, 3д, цифровая обработка исходных серий светлопольных ПЭМ- и LAADF-STEM-изображений позволяет отчетливо визуализировать границы между зернами и отмеченные стрелками на рис. 3а и 3б двойники и без затруднений отличать их друг от друга. Однако на рис. 3г по сравнению с рис. 3д межзеренные границы выглядят менее контрастно, а изображения зерен содержат боль-

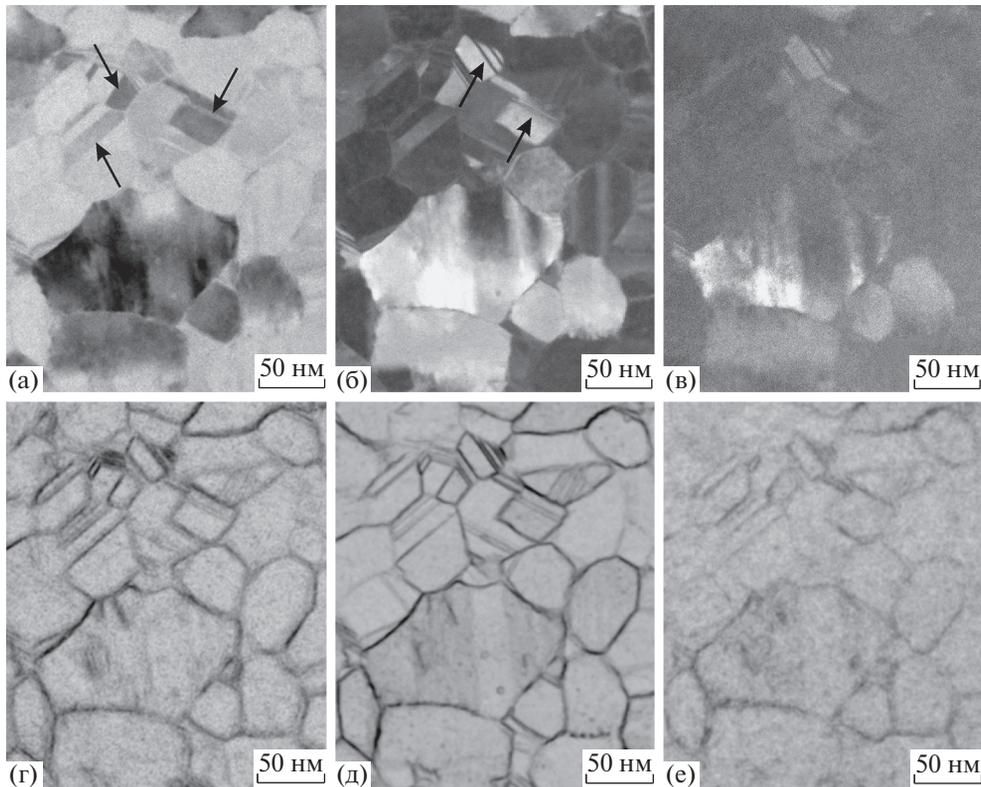


Рис. 3. Одно из каждой серии ПЭМ- в режиме светлого поля (а), LAADF-STEM- (б) и HAADF-STEM-изображений (в) и соответствующие им градиентные изображения (г–е).

ше шумов. Уровень шума на градиентном изображении на рис. 3е, полученном из серии HAADF-STEM-изображений, еще больше, и выявление границы зерен на нем затруднительно из-за их сравнительно слабого контраста, поэтому для дальнейшего анализа оно не было использовано.

Количественная характеристика зерен

Цифровая обработка усредненных градиентных изображений слоя LT-GaAs с использованием программного пакета ImageJ [32] в “ручном” и полуавтоматизированном режимах позволила идентифицировать и определить размеры зерен эпитаксиального слоя. В первом из них границы зерен на изображениях выделяли контурами с помощью графического редактора. Последующая пороговая обработка позволила получить бинарные изображения, на основе которых с использованием встроенных в пакете ImageJ функций определяли площади зерен. Средние значения этих площадей S и среднеквадратичные отклонения для серий светлопольных ПЭМ- и LAADF-STEM-изображений эпитаксиального слоя равнялись 3430 ± 2640 и 3330 ± 2720 nm^2 соответственно.

В отличие от “ручного” режима при полуавтоматизированной обработке градиентных изображений,

позволяющей уменьшить влияние субъективного фактора при выявлении межзеренных границ, использовали “метод водораздела”, реализованный в плагине MorphoLibJ пакета ImageJ [33]. Оптимальное значение параметра толерантности [33] подбирали таким, при котором границы зерен до и после выполнения полуавтоматизированной обработки градиентных изображений наилучшим образом совпадали друг с другом.

Режим полуавтоматизированной обработки был протестирован для участков градиентного изображения, полученных из серии LAADF-STEM-изображений и не содержащих двойников и слабоконтрастных границ между зернами. Различие средних размеров зерен, найденных в “ручном” и полуавтоматизированном режимах выявления границ, составило 0.3%, что свидетельствует об эквивалентности обоих подходов для обработки таких участков.

Вместе с тем, при применении полуавтоматизированного режима для областей градиентных изображений с двойниками внутри зерен или со слабоконтрастными межзеренными границами требовалась дополнительная коррекция полученных результатов обработки. Такая коррекция была осуществлена в “ручном” режиме в пакете ImageJ. Двойниковые границы, некоторые из ко-

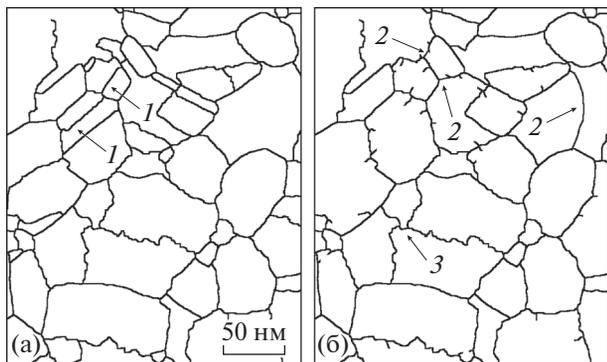


Рис. 4. Границы зерен на усредненном LAADF-STEM-изображении, выявленные полуавтоматизированным способом до (а) и после (б) процедуры коррекции. Некоторые двойниковые на (а) и восстановленные слабоконтрастные границы на (б) обозначены стрелками 1 и 2 соответственно. Стрелка 3 указывает на участок с неоднозначной интерпретацией границ.

торых обозначены стрелками 1 на рис. 4а и которые не должны быть приняты во внимание при определении размеров зерен, делали незаметными путем изменения их интенсивности до уровня окружающего фона. Не выявленные слабоконтрастные границы, различимые на исходных экспериментальных изображениях и градиентных изображениях, восстанавливали при визуальном контроле с использованием меньшего значения параметра толерантности. Примеры восстановленных границ показаны стрелками 2 на рис. 4б.

Участки градиентных изображений, один из которых обозначен стрелкой 3 на рис. 4б и для которых выявление положения межзеренных границ вызывало затруднения, не учитывали в последующей цифровой обработке. Порядковые номера, присваиваемые каждому зерну в процессе ее выполнения, надежно обеспечивали идентификацию таких участков. Поскольку их доля не превышала 6%, то исключение подобных участков при количественном анализе размеров зерен практически не сказывалось на его результатах.

Хотя необходимость коррекции результатов полуавтоматизированной обработки усредненных градиентных изображений повышает ее трудоемкость, она остается существенно менее трудозатратной по сравнению с “ручным” режимом визуализации межзеренных границ. Найденные на ее основе средние площади зерен равнялись 3450 ± 2670 и 3290 ± 2890 нм² для серий светловольных ПЭМ- и LAADF-STEM-изображений соответственно и близки к значениям площадей, полученным в “ручном” режиме.

Значения площадей зерен S_i , найденные полуавтоматизированным методом, использовали для оценки их латеральных размеров d_i , которые рас-

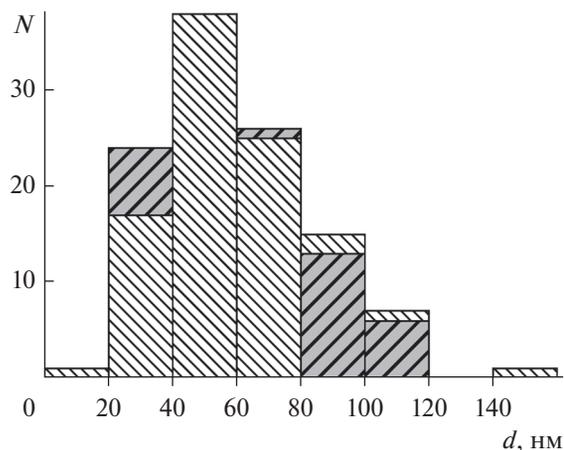


Рис. 5. Гистограммы распределения эквивалентных диаметров зерен d , полученные методом ПЭМ в режиме светлого поля (мелкая штриховка) и LAADF-STEM-режиме (крупная штриховка).

считывали на основе аппроксимации поперечных сечений зерен кругами эквивалентного диаметра $d_i = 2\sqrt{S_i/\pi}$. На рис. 5 представлены гистограммы распределения оценочных латеральных размеров зерен, полученных с использованием методов ПЭМ в режиме светлого поля и LAADF-STEM (близких друг к другу). Размер одного интервала на гистограммах составил 20 нм, что позволило выявить асимметричный характер распределения зерен по размерам, которые находятся в диапазоне значений от 13 нм до 145 нм. Из рис. 5 видно, что максимальное количество зерен (модальный интервал) лежит в диапазоне от 40 нм до 60 нм. Величину моды для найденных распределений вычисляли по формуле [34]:

$$d_M = L + w \frac{N_M - N_{M-1}}{(N_M - N_{M-1}) + (N_M - N_{M+1})},$$

где L – левая граница модального интервала на гистограмме, w – его ширина, N_M – количество зерен в модальном интервале, N_{M-1} и N_{M+1} – количество зерен в интервалах, расположенных слева и справа от модального интервала.

Значения d_M для двух распределений на рис. 5 оказались равными 50 и 51 нм. Практически точное совпадение этих значений, а также незначительные отличия в распределениях зерен по размерам, полученных с использованием светловольных ПЭМ и LAADF-STEM методов, свидетельствует об их применимости для количественной характеристики межзеренных границ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методами электронной микроскопии продемонстрировали, что слой низкотем-

пературного GaAs, выращенный методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке Si(100), имеет зернистую структуру. Зерна ориентированы вдоль направления роста и прорастают на всю толщину слоя от кремниевой подложки до его поверхности. В некоторых зернах имеются двойники, которые выявляются как на электронно-микроскопических изображениях, так и электронограммах.

Для оценки размеров зерен методами ПЭМ в режиме светлого поля, LAADF-STEM и HAADF-STEM были получены три серии изображений при наклонах сечения (001) образца вокруг направлений Si[110] и Si[1 $\bar{1}$ 0] в пределах $\pm 3^\circ$ с шагом 1° . Использование каждой серии светлопольных ПЭМ- и LAADF-STEM-изображений для нахождения усредненных распределений градиентов интенсивности позволило отчетливо визуализировать границы между зернами эпитаксиального слоя. Выявление межзеренных границ с использованием серии HAADF-STEM-изображений является затруднительным из-за сравнительно высокого уровня шума на них.

Для проведения цифровой обработки градиентных изображений с целью определения площадей отдельных зерен апробированы “ручной” и полуавтоматизированной режимы, проводящие к практически эквивалентным результатам, но второй из режимов является существенно менее трудоемким. С применением полуавтоматизированного режима обработки усредненных градиентных изображений определены площади зерен эпитаксиального слоя и оценены их латеральные размеры на основе аппроксимации формы зерен кругами. Показано, что распределения зерен по размерам лишь незначительно отличаются друг от друга при использовании методов ПЭМ в режиме светлого поля и LAADF-STEM для получения серий изображений эпитаксиального слоя и имеют асимметричный вид с модой, приблизительно равной 50 нм. Латеральные размеры зерен лежат в интервале от 13 до 145 нм, при этом у около 35% зерен они находятся в диапазоне значений от 40 до 60 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (тема АААА-А20-120071490069-9, соглашение № 075-03-2020-216, код 0719-2020-0018) с использованием оборудования ЦКП “Диагностика и модификация микроструктур и нано-объектов”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiu Y., Fleischer S.B., Lasaosa D., Bowers J.E. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2508. <https://doi.org/10.1063/1.120115>
2. Ramer J., Ospald F., von Freyman G., Beigang R. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 2. P. 021119. <https://doi.org/10.1063/1.4813605>
3. Smith F.W., Calawa A.R., Chen C., Manfra M.J., Mahoney L.J. // IEEE Electron Dev. Lett. 1989. V. 54. № 10. P. 890. <https://doi.org/10.1109/55.2046>
4. Zheng X., Xu Y., Sobolewski R., Adam R., Mikulics M., Siegel M., Kordos P. // Appl. Optics. 2003. V. 42. № 9. P. 1726. <https://doi.org/10.1364/AO.42.001726>
5. Ma K., Ryohei R., Miller D.A.B., Harris J.S.Jr. // IEEE J. Quant. Electron. 2004. V. 40. № 6. P. 800. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2005.860991>
6. Afalla J., Catindig G., De Los Reyes A., Prieto E., Faustino M.A., Vistro VDC, Gonzales K.C., Bardolaza H., Mag-usara V.K., Husay H.A., Muldera J., Cabello N.I., Ferrolino J.P., Kitahara H., Somintac A., Salvador A., Tani M., Estacio E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. P. 095105. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab5aa7>
7. Liliental-Weber Z., Swider W., Yu K.M., Kortright J., Smith F.W., Calawa A.R. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 19. P. 2153. <https://doi.org/10.1063/1.104990>
8. Галиев Г.Б., Климов Е.А., Васильев А.Л., Имамов Р.М., Пушкарев С.С., Трунькин И.Н., Мальцев П.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 77. <https://doi.org/10.7868/S0023476117010076>
9. Claverie A., Liliental-Weber Z. // Phil. Mag. A. 1992. V. 65. № 4. P. 981. <https://doi.org/10.1080/01418619208205601>
10. Бойцов А.В., Берт Н.А., Мусихин Ю.Г., Чалдышев В.В., Яговкина М.А., Преображенский В.В., Путьато М.А., Семягин Б.Р. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 7. С. 778.
11. Бойцов А.В., Берт Н.А., Чалдышев В.В., Преображенский В.В., Путьато М.А., Семягин Б.Р. // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 2. С. 278.
12. Alberts V., Neethling J.H., Vermaak J.S. // Mat. Lett. 1992. V. 13. № 2–3. P. 65. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(92\)90111-V](https://doi.org/10.1016/0167-577X(92)90111-V)
13. Gonzalez Y., Gonzalez L., Briones F., Vila A., Cornet A., Morante J.R. // J. Crystal Growth. 1992. V. 123. P. 385. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90598-D](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90598-D)
14. Бурбаев Т.М., Горбачевич А.А., Егоркин В.И., Казаков И.П., Мартовицкий В.П., Мельник Н.Н., Митягин Ю.А., Мурзин В.Н., Савинов С.А., Шмелев С.С. // Кр. сообщ. по физ. Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. 2013. Т. 40. № 8. С. 15.
15. Zhou J.M., Chen H., Li F.H., Liu S., Mei X.B., Huang Y. // Vacuum. 1992. V. 43. № 11. P. 1055. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90329-U](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90329-U)
16. Абрамкин Д.С., Петрушков М.О., Емутьанов Е.А., Путьато М.А., Семягин Б.Р., Васев А.В., Есин М.Ю., Лошкарев И.Д., Гутаковский А.К., Преображен-

- ский В.В., Шамирзаев Т.С. // Автометрия. 2018. Т. 54. № 2. С. 85.
17. Afalla J., Gonzales K.C., Prieto E.A., Catindig G., Vasquez J.D., Husay H.A., Tumanguil-Quitoras M.A., Muldera J., Kitahara H., Somintac A., Salvador A., Estacio E., Tani M. // *Semicond. Sci. Technol.* 2019. V. 34. P. 035031. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab0626>
 18. Ловыгин М.В., Боргардт Н.И., Казаков И.П., Зай-бт М. // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 3. С. 349.
 19. Ding C., Chen W., Sabbaghianrad S., Xu J., Shan D., Guo B., Langdon T.G. // *Mater. Characteriz.* 2021. V. 173. P. 110929. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.110929>
 20. Christiansen S., Lengsfeld P., Krinke J., Nerding M., Nickel N.H., Strunk H.P. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 5348. <https://doi.org/10.1063/1.1360703>
 21. Philips P.J., Branders M.C., Mills M.J., De Graef M. // *Ultramicroscopy.* 2011. V. 111. P. 1483. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.07.001>
 22. Su X.J., Niu M.T., Zeng X.H., Huang J., Zhang J.C., Zhang J.P., Wang J.F., Xu K. // *Mater. Res. Express.* 2016. V. 3. P. 086401. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/8/086401>
 23. Oveisi E., Spadaro M.C., Rotunno E., Grillo V., Hebert C. // *Ultramicroscopy.* 2019. V. 200. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2019.02.004>
 24. Kozak R., Prieto I., Dasilva Y.A.R., Erni R., Skibitzki O., Capellini G., Schroeder T., von Kanel H., Rossell M.D. // *Phil. Mag. A.: Mater. Sci.* 2017. V. 97. Iss. 31. P. 2845. <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1355117>
 25. Feng B., Lugg N.R., Kumamoto A., Shibata N., Ikuhara Y. // *Ultramicroscopy.* 2018. V. 193. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.05.010>
 26. Dasilva Y.A.R., Erni R., Isa F., Isella G., von Kanel H., Groning P., Rossell M.D. // *Acta Materialia.* 2019. V. 167. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.031>
 27. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. // *Micron.* 1999. V. 30. № 3. P. 197. [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(99\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(99)00005-0)
 28. Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Кукин В.Н., Приходь-ко А.С., Басаев А.С., Шаман Ю.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 9. С. 94.
 29. Гришина Я.С., Боргардт Н.И., Волков Р.Л., Громов Д.Г., Дубков С.В. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2017. № 2. С. 51. <https://doi.org/10.7868/S020735281702007X>
 30. Neethling J.H., Alberts V. // *J. Appl. Phys.* 1994. Т. 75. № 7. P. 3435. <https://doi.org/10.1063/1.356103>
 31. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2005. 1072 с.
 32. Ferreira T., Rasband W. ImageJ User Guide: IJ 1.46r; <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>
 33. Legland D., Arganda-Carreras I., Andrey P. // *Bioinformatics.* 2016. V. 32. № 22. P. 3532. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btw413>
 34. Zheng S., Mogusu E., Veeranki S. et al. // *Commun. Stat. Theor. Methods.* 2017. V. 46. № 9. P. 4285. <https://doi.org/10.1080/03610926.2015.1081948>

Electron Microscopy Study of Grain Structure of Low Temperature GaAs Epitaxial Layer Grown on Si(100) Substrate

V. A. Sazonov^{1, *, **}, N. I. Borgardt¹, V. N. Kukin¹, I. P. Kazakov²

¹National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, 124498 Russia

²P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: vadim_sazonov_92@mail.ru

**e-mail: lemi@miee.ru

The crystalline grain structure of LT-GaAs epitaxial layer grown on Si(100) substrate was studied by transmission electron microscopy using cross-section and plan-view specimens. The grain sizes were determined using electron-microscopy image series acquired in a small range of tilt angles of a plan-view specimen around Si[110] and Si[1 10] directions. It was shown that the grain boundaries can be unambiguously identified after digital processing of images obtained in bright field TEM mode or using low angle scattered electrons in the scanning transmission electron microscopy mode. The efficiency of the proposed semi-automated procedure for grain boundaries identification was demonstrated, which was used to construct and analyze histogram of the distribution of lateral grain sizes.

Keywords: low temperature GaAs, transmission electron microscopy, grain structure, digital image processing, grain boundary visualization.

УДК 537.534

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ МИШЕНЕЙ

© 2022 г. К. А. Толпин^а, *, В. Е. Юрасова^а^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: ktolpin@mail.ru

Поступила в редакцию 29.09.2021 г.

После доработки 22.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Методом совпадений получены пространственные распределения возбужденных вторичных ионов определенной энергии, образующихся при ионной бомбардировке под различными углами грани (111) и аморфной поверхности кремния. Сделаны расчеты для сравнения с экспериментальными результатами. Приведено сравнение пространственных распределений, полученных при моделировании и в процессе экспериментов по распылению и вторичной ионной эмиссии граней (001) и (111) монокристалла сплава Ni₄Mo. Полученные результаты открывают перспективу применения метода совпадений для исследования электронных свойств поверхностей.

Ключевые слова: вторичная ионная эмиссия, распыление, метод совпадений, монокристаллы, аморфные мишени.

DOI: 10.31857/S1028096022070172

ВВЕДЕНИЕ

Исследования закономерностей эмиссии нейтральных и заряженных частиц при ионной бомбардировке аморфных и монокристаллических образцов представляют интерес для понимания механизмов взаимодействия ускоренных ионов с поверхностью и для практических приложений, например, во вторичной ионной масс-спектрометрии и в катализе. В настоящей работе методом совпадений [1] получены экспериментальные и расчетные (с использованием теории [2]) пространственные распределения возбужденных вторичных ионов, вышедших с грани (111) и аморфной поверхности кремния. Для сравнения приведены результаты пространственных распределений распыления и вторичной ионной эмиссии с граней (001) и (111) монокристалла сплава Ni₄Mo, впервые изученных в [3] при ионном облучении грани (001). Показано, что преимущественно с поверхности выходит легкий компонент – никель, чему способствует его более низкая энергия связи по сравнению с Mo. Получены различные угловые распределения распыленных вторичных ионов для монокристаллов с учетом измененного состава приповерхностных слоев в результате сегрегации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА СХЕМЫ СОВПАДЕНИЙ

Для одновременного изучения эмиссии вторичных частиц (ионов, фотонов и электронов) при ионной бомбардировке твердого тела была создана многоканальная установка со схемой совпадений [4]. С ее помощью можно получать информацию об энергетических и угловых зависимостях выхода различных видов частиц из зоны бомбардировки, выделять во времени элементарные акты взаимодействия частиц.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве источника ионов был использован дуоплазматрон Арденне (1), который позволяет получать пучок ионов (Ag⁺ и Ne⁺) с энергией 4–8 кэВ и плотностью тока на образце 150–300 мкА/см², что обеспечивает при $P = 5 \times 10^{-7}$ Торр динамическую очистку поверхности. Манипулятор (2) служил для изменения угла падения пучка ионов на образец. В качестве анализаторов энергии вторичных заряженных частиц был использован сферический электростатический анализатор (3) с энергетическим разрешением $E/\Delta E = 100$. Анализатор мог вращаться вокруг зоны бомбардировки мишени. Канал регистрации фотонов состоял из кварцевого окна (4), кварцевой линзы (5), интерференционного фильтра (6); оптическая ось канала была направлена параллельно поверхности образца и перпендику-

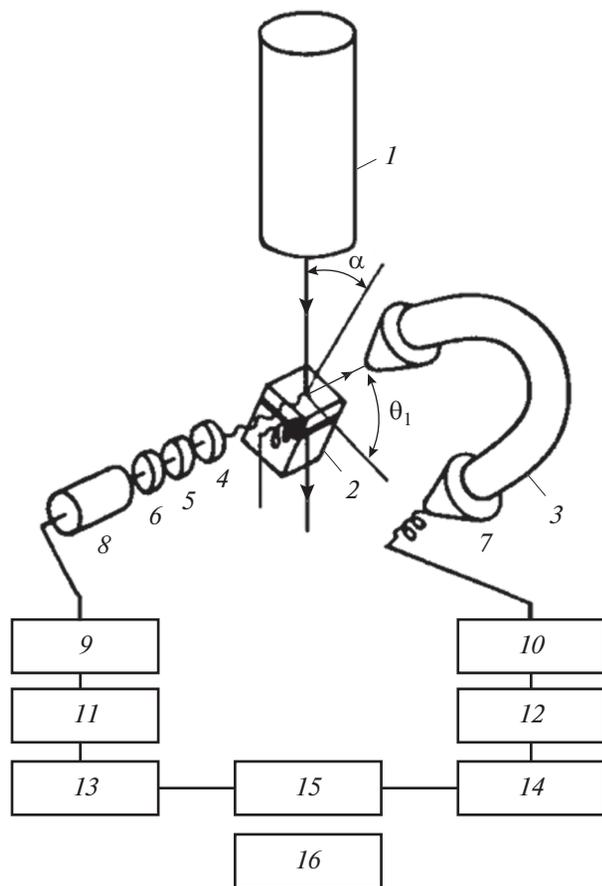


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

лярно плоскости бомбардировки. Вторичные ионы и фотоны улавливали в телесных углах 5×10^{-5} и 1×10^{-4} ср соответственно. Система измерения состояла из двух каналов, каждый из которых включал детектор – каналный электронный умножитель (7) или фотоумножитель (8), импульсный усилители (9, 10), переменные линии задержки (11, 12) и формирователи (13, 14). Сигналы с формирователей отдельных каналов попадали на схему совпадений (15). Если рассогласование времени прихода импульсов было меньше разрешающего времени схемы совпадений, то схема выдавала импульс на пересчетный прибор (16). Наличие импульса свидетельствовало об одновременности регистрации двух частиц – фотона и иона.

В качестве образца был использован монокристалл кремния, ориентированный к пучку ионов гранью (111). Образец бомбардировался под различными углами ($\alpha = 3^\circ$ и 35°) относительно нормали к поверхности ионами Ne^+ и Ar^+ с энергией 8 кэВ. Плотность тока пучка составляла 150 мкА/см^2 , давление остаточных газов 5×10^{-7} Торр.

Регистрация фотонов была проведена в различных азимутальных направлениях, в бомбардируемой плоскости (111) Si. Изменение угла наблюдения в этой плоскости не вносило качественных изменений в наблюдаемые зависимости, а меняло лишь интенсивность излучения фотонов. Измерено число совпадений по времени образования вторичных ионов кремния Si^+ и фотонов различной длины волны, возникающих при распаде возбужденного состояния иона Si^{+*} , в зависимости от энергии вторичного иона Si^+ ; т.е., фактически, энергетический спектр вторичных возбужденных ионов.

ПОЛЯРНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

Для двух возбужденных состояний ионов Si^{+*} , образующихся на поверхности (111) при ионной бомбардировке, измерены распределения по полярным углам излучения ионов. На рис. 2 представлено распределение вылета $\text{Si}^{+*} 4p(^2P^0)$ с энергией возбужденного состояния $E_{\text{exc}} = 10.07$ эВ, полученное при ионной бомбардировке вблизи нормали поверхности (под углом $\alpha = 3^\circ$) путем измерения числа совпадений фотонов $\lambda = 386$ нм с вторичными ионами, обладающими энергией $E_i = 150$ или 670 эВ. Основные максимумы на полярном распределении излучения, т.е. направления преимущественного выхода распыленных частиц, расположены на $\theta = 45^\circ$, локальные максимумы – на 35° и 55° , что примерно соответствует направлениям [011] и [122] в кристалле с плотной упаковкой атомов. При энергии вторичного иона $E_i = 670$ эВ вылет ионов происходил в направлениях более близких к плоскости поверхности мишени. Расчетные зависимости интенсивности излучения $\text{Si}^{+*}4p(^2P^0)$ от полярного угла при ионной бомбардировке Ne^+ несколько уже, чем при ионной бомбардировке Ar^+ , и различаются больше при энергиях вторичных ионов 150 и 670 эВ.

Угловое распределение вылета возбужденных ионов $\text{Si}^{+*} 4p(^4D)$ ($E_{\text{exc}} = 16.39$ эВ) было изучено путем измерения числа совпадений фотонов $\lambda = 567$ нм с вторичными ионами Si^+ , обладающими энергией $E_i = 300$ и 600 эВ. Пучок Ar^+ (8 кэВ) падал под углом $\alpha = 35^\circ$ к нормали к поверхности (111) и располагался в плоскости (110) мишени. Характер распределения оказался таким же, что и в предыдущем случае. Вылет происходил ближе к поверхности мишени при более низких энергиях вторичных ионов Si^+ . В то же время разница между кривыми Si^{+*} (567 нм), соответствующими энергиям вторичных ионов Si^+ $E_i = 300$ и 600 эВ, оказалась больше по сравнению с кривыми Si^{+*} (386 нм), соответствующими $E_i = 150$ и 670 эВ.

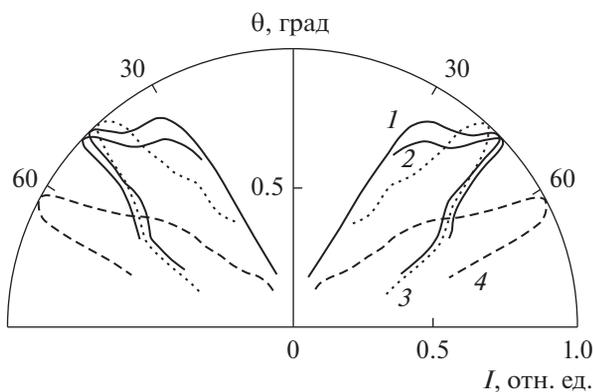


Рис. 2. Полярное распределение интенсивности I выхода вторичных возбужденных ионов $Si^{+*} 4p(2P^0)$ с энергиями $E_i = 150$ (1, 3) и 670 эВ (2, 4), возбужденных с поверхности (111) Si при бомбардировке ионами Ag^+ (1, 2) и Ne^+ (3, 4) с энергией 8 кэВ под углом $\alpha = 3^\circ$ к нормали к поверхности мишени. Сплошными кривыми обозначены экспериментальные данные, пунктирными и штриховыми – результаты расчета для Si^0 .

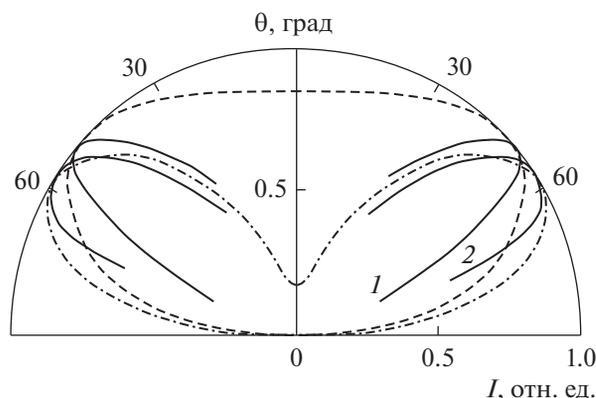


Рис. 3. Полярное распределение интенсивности I выхода вторичных ионов Si^+ с энергиями $E_i = 150$ (1) и 670 эВ (2), выбитых с поверхности аморфного кремния при бомбардировке ионами Ag^+ с энергией 8 кэВ под углом $\alpha = 3^\circ$ к нормали к поверхности мишени. Сплошными кривыми обозначены экспериментальные данные. Результаты расчетов распределения выхода атомов Si^0 с энергией 150 и 670 эВ изображены пунктирной и штрихпунктирной кривыми соответственно.

ПОЛЯРНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫХОДА ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

На рис. 3 приведены результаты исследования распределения излучения вторичных ионов кремния с энергиями $E_i = 150$ и 670 эВ с поверхности аморфной мишени в зависимости от угла при ионной бомбардировке под углом $\alpha = 3^\circ$ к нормали к поверхности образца. По мере увеличения энергии ионов кремния излучение происходит ближе к поверхности мишени и в более широком диапазоне углов θ . В случае бомбардировки Ne^+ выход происходит несколько ближе к поверхности мишени по сравнению с бомбардировкой Ag^+ .

Следует отметить, что излучение $Si^+(\theta)$ происходит ближе к поверхности мишени, чем излучение $Si^{+*}(\theta)$ при тех же начальных условиях. Кроме того, разница между $Si^+(\theta)$ и $Si^{+*}(\theta)$ больше при более высоких энергиях вторичных ионов ($E_i = 670$ эВ). Вылет вторичных ионов Si^+ с энергиями 300 и 600 эВ, полученные при ионной бомбардировке поверхности кремния под углом $\alpha = 35^\circ$ к нормали к поверхности, происходит ближе к поверхности мишени, чем при бомбардировке под углом $\alpha = 3^\circ$ к нормали. Как показано на рис. 3, распределение выхода ионов Si^+ более высоких энергий находится ближе к поверхности. Вылет вторичных ионов Si^+ с энергиями 4 эВ и 18 эВ происходит в направлении нормали к поверхности мишени и в более широком угловом диапазоне θ по мере увеличения энергии Si^+ . Наблюдаемые особенности пространственных распределений (рис. 2 и 3) не могут быть объяснены в терминах общепринятой теории распыления. Более общий подход, предложенный в [5] и

приведенный в следующем разделе, допускает анизотропию развития каскада столкновений и описывает пространственные распределения излучаемых частиц. Анизотропный характер экспериментальных пространственных распределений вторичных ионов в их возбужденном и основном состояниях определяется в основном особенностями распыления [6, 7].

РАСПЫЛЕНИЕ И ВТОРИЧНАЯ ИОННАЯ ЭМИССИЯ МОНОКРИСТАЛЛА Ni_4Mo

Ниже представлены результаты исследования пространственных распределений распыления и вторичной эмиссии с граней (001) и (111) монокристалла Ni_4Mo , облучаемой ионами аргона с энергией 10 кэВ при нормальном падении ($\alpha = 0^\circ$), путем моделирования методом молекулярной динамики и полученные экспериментально.

В случае рассматриваемого кристалла, состоящего из смешанных атомных слоев Ni и Mo, компоненты как Ni, так и Mo вылетают в одном и том же кристаллографическом направлении. На рис. 4 показана зависимость коэффициента распыления Y никеля и молибдена с грани (001) Ni_4Mo от угла выхода θ (отсчет от поверхности) с сегрегацией трех верхних слоев (когда три верхних слоя имеют 82 , 24 и 50% Mo соответственно). Полученные максимумы распыления связаны с процессом фокусированных соударений [8], в частности, при “прямой фокусировке” распыление происходит преимущественно в направлениях $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, а в направлениях $\langle 113 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$ – в результате “ассистированной” или “дополнитель-

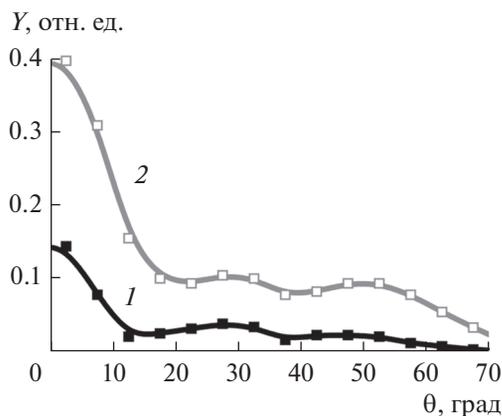


Рис. 4. Полярная зависимость коэффициентов распыления Y_{Ni} (1) и Mo (2) с грани (001) монокристалла Ni_4Mo (отсчет θ от поверхности мишени) с сегрегацией трех верхних слоев мишени.

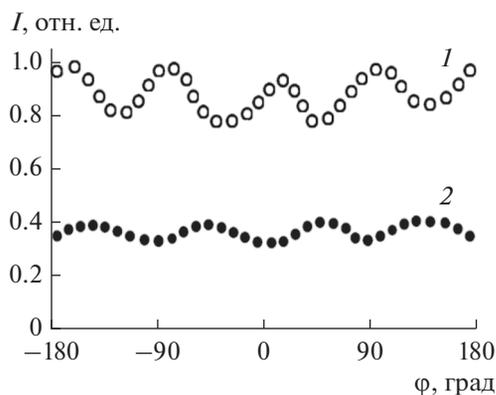


Рис. 5. Азимутальное распределение выхода вторичных ионов Ni^+ (1) и Mo^+ (2) с грани (001) Ni_4Mo , облучаемой ионами Ag^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении; полярный угол наблюдения $\theta = 45^\circ$; энергия вторичных ионов Ni^+ и Mo^+ $E_i = 20$ эВ.

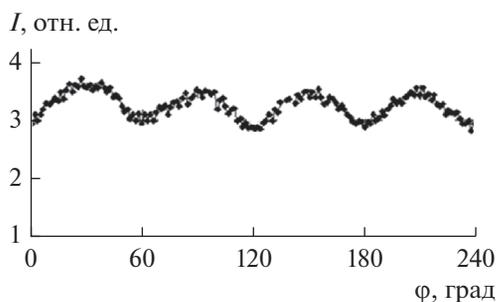


Рис. 6. Азимутальное распределение выхода вторичных ионов Ni^+ при бомбардировке грани (111) Ni_4Mo ионами Ag^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ; полярный угол $\theta = 35^\circ$.

ной фокусировки”, при которой принимают участие ряды атомов, ближайšie к тому, где распространяется цепочка коррелированных соударений.

Экспериментальные исследования распыления монокристалла Ni_4Mo проводили при бомбардировке заряженными [9] и нейтральными [9–11] частицами. Для изучения вторичной эмиссии ионов важно одновременно измерять угловые и энергетические распределения вторичных частиц, разделенных по массе. Такие измерения были выполнены на специально разработанной и сконструированной установке с мобильным 180° сферическим анализатором энергии, связанным с неподвижным квадрупольным масс-спектрометром [9].

Результат эксперимента по облучению грани (001) Ni_4Mo ионами Ag^+ с энергией 10 кэВ при нормальном падении показан на рис. 5. Максимумы выхода ионов Ni^+ соответствуют направлениям $\langle 011 \rangle$ мишени, минимумы – направлениям $\langle 001 \rangle$. Для ионов Mo^+ обнаружен сдвиг максимумов на 90° по сравнению с никелем. Так при распылении и вторичной ионной эмиссии с грани (001) в направлениях $\langle 001 \rangle$ могут вылетать частицы как Ni , так и Mo . Более благоприятные условия выхода в этом направлении имеют атомы Mo с большим эффективным радиусом взаимодействия и поэтому с лучшими условиями для фокусировки. В результате в этом направлении наблюдаются максимумы выхода Mo^+ (рис. 5, кривая 2).

В кристалле Ni_4Mo цепочки плотно упакованных атомов находятся в направлениях $\langle 011 \rangle$. Они состоят из последовательностей четырех атомов никеля и одного атома молибдена. В [12] было показано, что присутствие в цепочке атомов с большой разницей масс не мешает распространению вдоль нее сфокусированных соударений. Особенно благоприятные условия создаются, когда на поверхность кристалла в направлениях $\langle 011 \rangle$ выходят цепочки, состоящие из трех–четырех атомов Ni . Это приводит к преимущественной эмиссии ионов Ni^+ (рис. 5, кривая 1).

Рассмотрим теперь вторичную ионную эмиссию с грани (111) Ni_4Mo . У монокристалла Ni_4Mo верхний слой грани (111) обогащен тяжелым компонентом – молибденом [13, 14]. В пространственном распределении распыленных частиц и в азимутальном распределении вторичных ионов никеля наблюдаются максимумы, через каждые 60° (в направлениях $\langle 110 \rangle$) (рис. 6).

Нормированное распределение по полярному углу выхода θ вторичных ионов Ni^+ с разными энергиями E_i показано на рис. 7. Это распределение получено для эмиссии ионов в плоскости (100), где находится максимум распределения Ni^+ по азимутальному углу выхода (при $\phi = 45^\circ$). Та-

кой же результат получен для эмиссии Ni^+ в плоскости (110), в которой лежит минимум в азимутальном распределении вторичных ионов Ni^+ . Энергия вторичных ионов, E_i равна 10, 20 и 30 эВ.

Видно, что при $\theta \sim 45^\circ$, т.е. вблизи направления $\langle 011 \rangle$, происходит эмиссия ионов преимущественно с малыми энергиями ($E_i = 10$ эВ), что характерно для фокусированных столкновений [15–18]. Для частиц, выходящих с большей энергией ($E_i = 20$ и 30 эВ), процесс фокусировки менее вероятен. Здесь преобладает эмиссия ионов при больших углах θ , когда частицы выходят из поверхностных слоев после малого числа столкновений.

ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые поведенческие особенности, связанные с различием пространственных распределений ионов в их различных возбужденных состояниях, могут быть качественно проанализированы методом совпадений. Кинетический механизм образования возбужденных ионов является наиболее вероятным при ионной бомбардировке мишени. Упругие столкновения частиц приводят к образованию дырок на глубокой L -оболочке, которая заполняется возбужденными ионами.

Предположительно, вероятность образования возбужденного иона не зависит от направления движения бомбардирующих частиц. Пространственное распределение возбужденных ионов определяется распределением всех распыленных частиц с заданной энергией $S^0(\theta)$ и зависимостью вероятности “выживания” такого состояния от угла вылета частицы θ . Вероятность сохранения электрона на возбужденном уровне с последующим излучением света может быть описана как $P^* \sim \exp(-V_0^*/V_\perp)$, где V_\perp – перпендикулярная составляющая скорости относительно поверхности мишени; V_0^* – параметр, описывающий скорость эмиссии за вычетом процессов релаксации. Легко проверить, что распределение $S^0(\theta)P^*(\theta)$ смещается ближе к направлению вдоль нормали по мере увеличения значения V_0^* в выражении $P^*(\theta)$. Как правило, значения $V_0^* \sim 10^8$ см/с выше соответствующих значений для образования ионов в основном состоянии (10^6 – 10^7 см/с) [6]. Поэтому полярное распределение излучения ионов Si^+ расположено ближе к $\theta = 90^\circ$ (т.е. выход частиц происходит в направлениях близких к поверхности мишени), чем соответствующие распределения излучения возбужденных частиц.

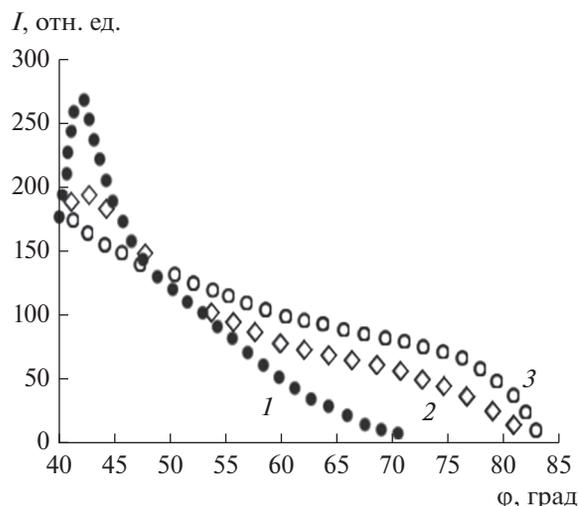


Рис. 7. Нормированное полярное распределение эмиссии вторичных ионов Ni^+ с энергиями $E_i = 10$ (1), 20 (2) и 30 эВ (3) в плоскости (100), соответствующей максимуму азимутального распределения выхода Ni^+ ($\phi = 45^\circ$).

ВЫВОДЫ

При низких энергиях анализируемых вторичных ионов (порядка нескольких эВ) максимум распределения $I(\theta)$ соответствует перпендикулярному к поверхности направлению излучения. По мере увеличения энергии вторичных ионов E_i , $I(\theta)$ становится шире и смещается к поверхности. Такая картина наблюдается для вторичных ионов как в основном, так и в возбужденном состояниях.

Выход вторичных ионов в основном состоянии происходит в направлениях более близких к поверхности мишени, чем выход соответствующих возбужденных ионов. Максимум полярного распределения излучения приближается к поверхности по мере уменьшения энергии возбуждения вторичного иона.

При бомбардировке ионами неона распределение выхода вторичных ионов Si^+ более сложное, чем при облучении аргоном, и смещено несколько ближе к $\theta = 0^\circ$ для больших E_i . Разница между полярным распределением быстрых вторичных ионов Si^+ с $E_i = 150$ и 670 эВ в случае распыления неона значительно больше, чем при облучении аргоном. Экспериментальные угловые распределения ионов в основном и возбужденном состоянии качественно согласуются с данными теории распыления Розендаля–Сандерса [19].

Результаты для монокристалла кремния приведены в сравнении с угловым распределением выхода распыленных атомов и вторичных ионов Ni^+ и Mo^+ при облучении граней (001) и (111) мо-

нокристалла Ni_4Mo ионами Ar^+ с энергией $E_0 = 10$ кэВ вдоль нормали к мишени. Показан похожий анизотропный характер пространственных распределений вторичных ионов, связанный с особенностями распыления монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ledyankin D., Urazgildin I., Yurasova V.* // ЖЭТФ. 1988. V. 94. P. 90.
2. *Urazgildin I., Borisov A.* // Vacuum. 1990. V. 40. P. 461. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)90246-U](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)90246-U)
3. *Antonov S.L., Ivanov I.N., Orlikovskii A.A., Vasil'chenko V.Yu., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1990. V. 48. P. 553. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90181-S](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90181-S)
4. *Дубский Г.А., Неудачин В.Г., Персианцева Н.М., Шелякин Л.Б., Юрасова В.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1985. № 1. С. 64.
5. *Tolpin K.A., Minnebaev K.F., Yurasova V.E.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 4. P. 706. <https://doi.org/10.1134/S1027451020040175>
6. *van der Weg W.F., Tolk N., White C.W., Kraus Y.M.* // Nucl. Instrum. Methods. 1976. V. 132. P. 405. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(76\)90766-7](https://doi.org/10.1016/0029-554X(76)90766-7)
7. *Yurasova V.E., Pleshivtsev N.V., Orfanov I.V.* // ЖЭТФ. 1960. V. 37. P. 689.
8. *Yurasova V.E.* Ion-Surface Interaction. M: PrimaB, 1999. 640 p.
9. *Minnebaev K.F., Elovikov S.S., Kryukov K.V., Khaidarov A.A., Yurasova V.E.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2009. V. 3. № 12. P. 926. <https://doi.org/10.1134/S1027451009060135>
10. *Tolpin K.A., Bachurin V.I., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2012. V. 273. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.07.043>
11. *Sarholt-Kristensen L., Andreev A., Johansen A., Andersen H.H., Johansen E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1992. V. 58. P. 258. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)96088-G](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)96088-G)
12. *Vineyard G.H., Erginsoy C.* Dynamics of Radiation Damage in a Body-Centered Cubic Lattice // Proceed. Conf. on Lattice Defects. Kyoto, Japan, 1962. P. 189.
13. *Antonov S.L., Ivanov I.N., Orlikovskiy A.A., Vasilchenko V.Yu., Yurasova V.E.* // Nucl. Instrum. Methods. 1990. V. 48. P. 553. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90181-S](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90181-S)
14. *Robinson M.T., Torrens I.M.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 9. P. 5008. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5008>
15. *Самарский А.А., Гулин А.В.* Численные методы. М.: Наука, 1989. 432 с.
16. *Юрасова В.Е.* // ЖТФ. 1958. Т. 28. № 9. С. 1966.
17. *Юрасова В.Е., Пleshivtsev Н.В., Орфанов И.В.* // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. № 4. С. 966.
18. *Томпсон М.В.* Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Наука, 1971. 368 с.
19. *Roosendaal H.E., Sanders J.B.* // Rad. Eff. 1980. V. 52. P. 137. <https://doi.org/10.1080/00337578008210025>

Spatial Distribution of Secondary Ions from Single Crystal and Amorphous Targets

K. A. Tolpin¹, *, V. E. Yurasova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ktolpin@mail.ru

Using the coincidence method the spatial distributions of excited secondary ions of certain energy formed during ion bombardment at various angles of the face (111) and amorphized silicon surface are obtained. A calculation was made for comparison with the experimental result. A comparison the spatial distributions obtained by the simulation and experiment of the sputtering and secondary ion emission of the (001) and (111) faces of the Ni_4Mo single crystal alloy is presented. The obtained results open the prospect for the approached of coincidence technique to investigate electronic properties of surfaces.

Keywords: secondary ion emission, sputtering, coincidence method, single crystals, amorphous targets.

УДК 539.1:539.1.074.22:53.082.77:621.3.038.615

ИОНИЗАЦИОННО-РЕКОМБИНАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС КАК СРЕДСТВО ИНДИКАЦИИ СТЕПЕНИ ФОКУСИРОВКИ ПУЧКА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ИЛИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2022 г. С. В. Блажевич^{a, *}, А. В. Носков^{a, b}^aБелгородский государственный университет,
Белгород, 308015 Россия^bБелгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, 308012 Россия

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

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 24.09.2021 г.

Принята к публикации 24.09.2021 г.

Предлагается метод управления фокусировкой пучка ионизирующего излучения, например, пучка заряженных частиц. Один из наиболее широко используемых методов регистрации излучения — ионизационный. Сопутствующий ионизации эффект рекомбинации носителей заряда в рабочем веществе детектора обычно рассматривают как нежелательный, снижающий точность измерения параметров излучения. Однако этот эффект может быть полезным и представлять основу метода определения максимальной степени фокусировки пучка частиц или ионизирующего излучения. При фиксированной величине полного тока пучка (потока ионизирующего излучения) максимальная фокусировка определяется по минимальной величине ионизационного тока в широкоапертурной ионизационной камере, используемой в качестве детектора. Сигнал ионизационной камеры изменяется в процессе фокусировки даже при фиксированном значении тока пучка за счет зависимости интенсивности рекомбинации носителей заряда в рабочем веществе камеры от их объемной плотности. Объемная плотность носителей, в свою очередь, пропорциональна плотности распределения частиц пучка ионизирующего излучения в объеме рабочего тела ионизационной камеры.

Ключевые слова: пучки заряженных частиц, индикация степени фокусировки, ионизационно-рекомбинационный процесс.

DOI: 10.31857/S1028096022060061

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные пучки заряженных частиц и рентгеновское излучение широко используются в научных исследованиях [1–4], медицине [5–8] и производственных технологиях [9–13]. Поддержание заданного распределения плотности пучка в рабочей зоне является важной задачей, решение которой требует постоянного контроля параметров пучка. Для этого необходимо регулярно измерять их текущие значения, чтобы затем использовать при формировании управляющих сигналов для исполнительных механизмов фокусировки пучка. Оптимизация схем отображения и контроль параметров пучка в современных пучковых технологиях — актуальная задача. В настоящей работе рассмотрен простой в реализации метод управления фокусировкой пучка ионизирующего излучения, требующий минимального количества измеряемых параметров.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу фокусировки пучка ионизирующего излучения или заряженных частиц в заданной пространственной области (рабочая зона). Выделим также зону индикации параметров пучка (контрольная зона). Поставим задачу обеспечения максимальной степени фокусировки в контрольной зоне. Таким образом, будет удовлетворено условие единственности решения задачи фокусировки. Если оптимальная (для конкретной технологии, в которой используется пучок) степень фокусировки, требуемая в рабочей зоне, не является максимальной, то достаточно сместить вдоль пучка зону контроля фокусировки относительно рабочей зоны (рис. 1б) и снова контролировать максимальную степень фокусировки.

Обеспечение максимальной степени фокусировки ионизирующего излучения (пучка заряженных частиц или фотонов) эквивалентно получению максимальной плотности потока излучения

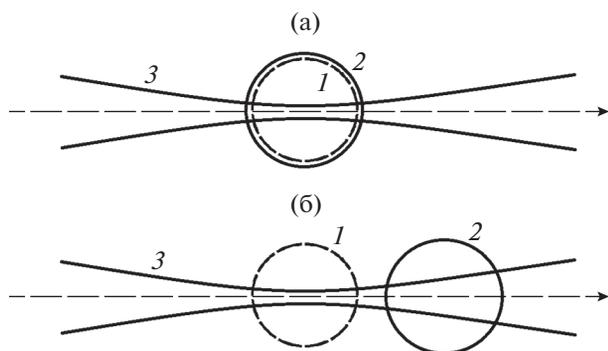


Рис. 1. Варианты расположения зоны контроля относительно рабочей зоны: а – зоны совмещены; б – рабочая зона смещена относительно зоны контроля в область расфокусированного пучка: 1 – зона индикации параметров пучка (зона контроля), 2 – рабочая зона, 3 – пучок ускоренных заряженных частиц или ионизирующего электромагнитного излучения.

в зоне контроля. Традиционные способы регистрации распределения плотности потока излучения (тока пучка заряженных частиц) предполагают его сканирование датчиком с малыми поперечными размерами или использование матриц детекторов или экранов, преобразующих его в распределение вторичного излучения. Недостатком традиционных методов является их сложность и чувствительность к поперечным смещениям пучка в процессе его фокусировки.

В настоящей работе предлагается метод индикации степени фокусировки пучка, практически нечувствительный к поперечным смещениям пучка при фокусировке. Для индикации используется эффект ионизации, возникающий в рабочем веществе, помещенном на пути пучка в зоне контроля.

Допустим, что рабочим веществом является газ в ионизационной камере. Пусть рабочий объем плоской ионизационной камеры с поперечными размерами, превышающими поперечные размеры пучка, и заданным продольным (по оси пучка) размером является зоной индикации пучка. Камера располагается перпендикулярно оси пучка, интенсивность проходящего через камеру пучка (ток пучка) заряженных частиц (или поток ионизирующего излучения) фиксируется. Электрический ток в ионизационной камере – единственный параметр, регистрируемый во время фокусирующего воздействия на пучок. Ионизационный ток определяется параметрами рабочего тела ионизационной камеры, размером ее рабочего объема, напряжением, подаваемым на электроды камеры, и интенсивностью пучка [14–16].

Основная идея предлагаемого метода состоит в использовании зависимости тока ионизации в камере от плотности пучка заряженных частиц (или ионизирующего электромагнитного излуче-

ния). При фиксированной интенсивности пучка эта зависимость обусловлена рекомбинацией неравновесных носителей заряда, возникающих в рабочем теле ионизационной камеры при взаимодействии с пучком. Вероятность рекомбинации носителей заряда пропорциональна произведению объемных плотностей положительных и отрицательных носителей электрического заряда, генерируемых пучком.

В результате рекомбинации часть носителей выпадает из процесса переноса заряда до того, как достигнет границы рабочего объема ионизационной камеры. Это приводит к изменению распределения плотности потока ионизирующих частиц и полного тока ионизации. Минимальный ионизационный ток будет наблюдаться при максимальной степени фокусирования пучка ионизирующих частиц. Таким образом, минимизируя ионизационный ток в процессе фокусирующего воздействия на пучок ионизирующих частиц, можно достичь максимальной степени его фокусировки в контролируемой зоне.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНДИКАЦИИ СТЕПЕНИ ФОКУСИРОВКИ

Для иллюстрации возможности использования ионизационно-рекомбинационного процесса для индикации степени фокусировки пучка быстрых заряженных частиц (или пучка ионизирующего излучения) рассмотрим зависимость тока в ионизационной камере от пространственного распределения пучка.

В среднем каждая частица пучка генерирует в объеме ионизационной камеры некоторое количество носителей заряда, которое определяется геометрией и свойствами рабочего вещества. Плотность поперечного распределения пучка в зоне контроля $J(x, y)$ варьируется с помощью дополнительного устройства фокусировки (например, квадрупольной магнитной линзы). Количество носителей электрического заряда, генерируемых в объеме камеры в результате ионизации, пропорционально интенсивности пучка, поэтому соответствующий ионизационный ток в камере (в отсутствие потерь носителей) может быть записан как

$$I_{0IC} = q_e \eta \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} J(x, y) dx dy, \quad (1)$$

где η – коэффициент инжекции носителей заряда, q_e – модуль заряда электрона.

Полагаем, что интенсивность (тока) пучка $I = q_e \eta \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} J(x, y) dx dy$ остается фиксированной при любом изменении распределения плотности пучка. Если бы процесс рекомбинации носителей заряда отсутствовал, то величина элект-

трического тока, протекающего через ионизационную камеру, также была бы фиксированной и не зависела от распределения интенсивности пучка, падающего на ионизационную камеру.

В результате рекомбинации части носителей заряда в рабочем веществе камеры ток ионизации уменьшается. Так как вероятность рекомбинации (при однократной ионизации) пропорциональна квадрату плотности распределения носителей ($n = n^- = n^+$) в объеме рабочего тела камеры [15], можно записать уравнение для плотности ионизационного тока камеры в установившемся режиме:

$$J_{IC} = q_e \eta J(x, y) - \kappa J_{IC}^2, \quad (2)$$

где κ – коэффициент рекомбинации. Решая это квадратное уравнение относительно J_{IC} , получаем выражение для плотности тока ионизации:

$$J_{IC}(x, y) = \frac{1}{2\kappa} (\sqrt{4\kappa q_e J(x, y) + 1} - 1). \quad (3)$$

Интегрируя (3) по координатам в плоскости регистрации (поперечной пучку), получаем выражение для тока ионизации:

$$I_{IC}(\kappa, \eta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\kappa} (\sqrt{4\kappa q_e J(x, y) + 1} - 1) dx dy. \quad (4)$$

В качестве примера рассмотрим распределение плотности пучка в виде симметричного двумерного распределения Гаусса, центр которого находится на оси пучка:

$$J(x, y, \sigma) = \frac{I}{\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right), \quad (5)$$

где I – интенсивность ионизирующего пучка (ток пучка заряженных частиц), σ – параметр поперечного распределения пучка. Полная интенсивность пучка

$$I(\sigma) = \frac{I}{\pi\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\sigma^2}\right) dx dy = I \quad (6)$$

имеет фиксированное значение в процессе фокусировки (не зависит от σ). Для описания процесса фокусировки будем использовать зависимость $\sigma = \sigma(U)$, где U – параметр управления исполнительными механизмами фокусировки. Рассмотрим однопараметрическое распределение плотности потока излучения, поэтому будем использовать один параметр U управления фокусом. Смоделируем зависимость параметра σ распределения плотности пучка от параметра U функцией, имеющей минимум при определенном значении параметра U_{\min} :

$$\sigma(U) = (U - U_{\min})^2 + \sigma_{\min}. \quad (7)$$

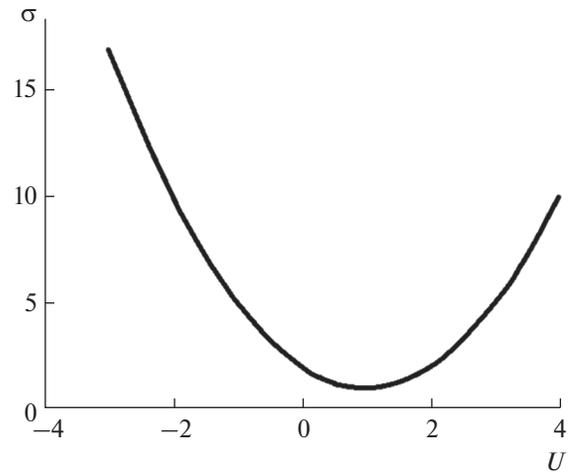


Рис. 2. Модельная зависимость (7) параметра σ распределения плотности пучка от параметра U управления фокусом: $U_{\min} = 1, \sigma_{\min} = 1$.

С помощью параметра σ_{\min} установим значение параметра, соответствующее максимальной степени фокусировки луча; U_{\min} – значение управляющего параметра U , соответствующее максимальной фокусировке луча. Модельная зависимость $\sigma(U)$ представлена на рис. 2.

Подставляя (5) в (4), получим выражение для электрического тока через камеру:

$$I_{IC}(\kappa, \sigma, q_e, \eta) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\kappa} (\sqrt{4\kappa q_e J(x, y) + 1} - 1) dx dy. \quad (8)$$

Процесс фокусировки моделируется зависимостью ионизационного тока от управляющего параметра U , выраженного в (8) посредством параметра $\sigma(U)$. Эта зависимость представлена на рис. 3 для разных значений параметра σ_{\min} . Минимумы на кривых ионизационного тока в камере соответствуют максимальной плотности носителей заряда, генерируемых пучком в зоне контроля, и, следовательно, максимальной фокусировке ионизирующего пучка. Глубина минимума зависит от параметра σ_{\min} , который моделирует минимальное значение параметра распределения σ для конкретной системы фокусировки.

Таким образом, на простейшем примере однопараметрического распределения плотности пучка ионизирующего излучения продемонстрирована суть предлагаемого способа индикации степени его фокусировки. В случае двух и более параметров управления фокусировкой минимум ионизационного тока ищется путем последовательного сканирования всех параметров управления. Процесс может быть автоматизирован с ис-

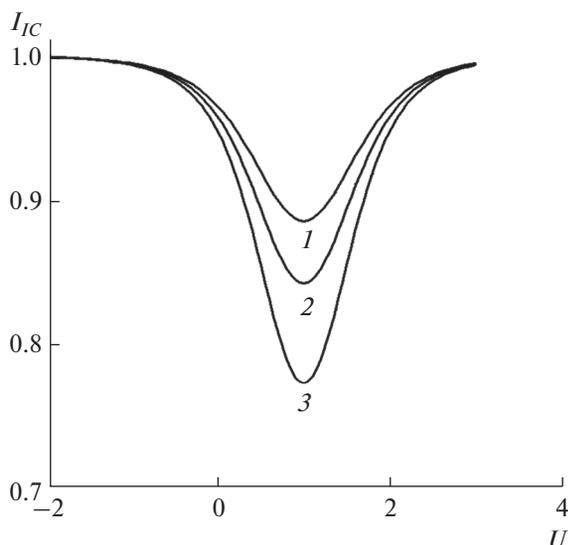


Рис. 3. Зависимость (8) электрического тока через ионизационную камеру от параметра управления фокусировкой U . Результаты расчетов проведены при фиксированных значениях параметров ($I = 1$, $\kappa = 1$, $\eta = 1$, $U_{\min} = 1$) для разных значений σ : 1 – 0.6; 2 – 0.8; 3 – 1.

пользованием одного из известных методов минимизации двумерной функции [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Предлагаемый метод испытан на эксперименте по фокусировке электронного пучка с энергией 150 МэВ на ускорителе ЛУЭ-300 Харьковского физико-технического института. Электронный пучок фокусировался с помощью короткофокусной квадрупольной магнитной линзы. Параллельный пучок с поперечными размерами порядка 5 мм фокусировался на выходе ускорителя сразу за выходной фольгой ускорителя. Степень фокусировки контролировали с помощью плоской ионизационной воздушной камеры, в качестве одного из электродов которой использовали выходную фольгу ускорителя, а второй представлял собой тонкую изолированную металлическую пластину, на которую подавали электрическое напряжение около 100 В. Толщина слоя воздуха в камере составляла 1 мм. При максимальной фокусировке пучка (при минимальном токе ионизации), которую могла обеспечить квадрупольная линза, поперечные размеры пучка электронов на выходе из ускорителя были порядка 50 мкм. При среднем токе пучка приблизительно 5 мкА, длительности рабочего импульса ускорителя около 2 мкс и скважности 5×10^3 плотность импульсного тока пучка достигала величины порядка $10 \text{ А} \cdot \text{мм}^{-2}$, что в 10^4 раз превышало плотность до фокусировки. В ходе эксперимента было обнаружено, что

фокусировка пучка релятивистских электронов с помощью ионизационной камеры может быть успешно осуществлена при таких высоких плотностях тока пучка (малых размерах сфокусированного пучка), когда другие методы уже не работают (например, с использованием экрана, покрытого люминофором). Представленный способ управления фокусировкой пучков ионизирующих частиц или излучения зарегистрирован как изобретение [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен метод индикации максимальной фокусировки пучка заряженных частиц или ионизирующего электромагнитного излучения с использованием ионизационно-рекомбинационного эффекта взаимодействия излучения с веществом. Максимальной фокусировке пучка при фиксированном значении импульсного тока (интенсивности ионизирующего излучения) соответствует минимальное значение тока в широкоапертурной ионизационной камере, установленной на пучке в зоне контроля. Метод практически нечувствителен к боковым смещениям пучка в рабочей зоне при его фокусировке и может эффективно применяться в различных технологиях, связанных с использованием интенсивных пучков ионизирующего излучения. Следует отметить крайнюю простоту представленного метода. Метод апробирован на пучке линейного ускорителя электронов ЛУЭ-300 МэВ, где он позволил контролировать максимальную фокусировку пучка при работе с короткофокусной квадрупольной магнитной линзой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Accelerators and Beams Tools of Discovery and Innovation. Published by the Division of Physics of Beams of the American Physical Society, 2013 https://www.aps.org/units/dpb/upload/accel_beams_2013.pdf
2. Vladimirov I.Y., Ishkhanov B.S., Ovchinnikova L.Y. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2016. V. 71. P. 245. <https://doi.org/10.3103/S0027134916030139>
3. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Тарасов Д.Г. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2010. № 1. С. 129.
4. Ворогушин М.Ф., Глухих В.А., Манукян Г.Ш., Карпов Д.А., Свинын М.П., Энгелько В.И., Яценко Б.П. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2002. № 3. С. 101.
5. Vretenar M. Accelerators for Medicine. Academic Training Lecture Regular Programme. 12 Jun 2018. (CERN) <https://indico.cern.ch/event/722936/>
6. Grizlov A.V., Iliin V.N., Lamonov S.V. et al. // Proceed. XI Int. Conf. on Charged Particle Accelerators Applied

- in Medicine and Industry, St.-Petersburg, Russia, 2005, P. 132.
7. *Alimov A.S., Alimov E.A., Kamanin A.N. et al.* Beam Parameters Measurement of Technological 10 MeV Linac. https://www.researchgate.net/publication/238769202_Beam_parameters_measurement_of_technological_10_MeV_linac [accessed Oct 11 2021].
 8. *Черняев А.П., Кольванова М.А., Борщевская П.Ю.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2015. № 6. С. 28.
 9. *Voiko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D.* // Phys. Usp. 1999. V. 42. № 11. P. 1139. <https://doi.org/10.1070/PU1999v042n11ABEH000471>
 10. *Salimov R.A.* // Phys. Usp. 2000. V. 43. P. 189. <https://doi.org/10.1070/1070pu2000v043n02ABEH000671>
 11. *Гурин А.Г., Корнилов Е.А., Ложкин Р.С.* // Электротехника і електромеханіка. 2013. № 4. С. 47.
 12. *Cleland M.R.* Industrial Applications of Electron Accelerators. CERN Accelerator School. Zeegse, Netherlands, 2005. P. 383.
 13. *Machi S.* Growing Industrial Applications of Electron Accelerator in Japan. Topical Meeting AccApp09, IAEA Satellite Mtg. Application of Electron Accelerator, 2009.
 14. *Wilkinson D.H.* Ionization Chambers and Counters. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 1950. 266 p.
 15. *Bychkov Y.I., Korolev Y.D., Khuzeev A.P.* // Sov. Phys. Tech. Phys. 1974. V. 19. Iss. 1. P. 140.
 16. *Eletskii A.V., Smirnov B.M.* // Sov. Phys. Usp. 1982. V. 25. P. 13. <https://doi.org/10.1070/PU1982v025n01ABEH004494>
 17. *Hooke R., Jeeves T.A.* // J. ACM. 1961. V. 8. P. 212.
 18. *Nelder J.A., Mead R.* // Comput. J. 1965. V. 7. P. 308.
 19. Патент № 1 667 519 (СССР) Способ контроля фокусировки пучка ионизирующего излучения / *Блажевич С.В., Стратиенко В.А.* // 1991. Заявка № 4766 185, 1989.

Ionization-Recombination Process as a Means of Indicating the Degree of Focusing of a Beam of Charged Particles or Ionizing Radiation

S. V. Blazhevich^{1, *}, A. V. Noskov^{1, 2}

¹Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

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

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

A method for controlling the focusing of an ionizing radiation beam, for example, a beam of charged particles is proposed. Ionization is one of the most widely used radiation detection methods. The effect of recombination of charge carriers in the working substance of the detector, accompanying ionization, is usually considered as undesirable, which reduces the accuracy of measuring the radiation parameters. However, this effect can be useful and represent the basis of the method for determining the maximum degree of focusing of a particle beam or ionizing radiation. At a fixed value of the total beam current (ionizing radiation flux), the maximum focusing is determined from the minimum value of the ionization current in a wide-aperture ionization chamber used as a detector. The signal of the ionization chamber changes during focusing even at a fixed value of the beam current due to the dependence of the intensity of recombination of charge carriers in the working substance of the chamber on their bulk density. The bulk density of carriers, in turn, is proportional to the distribution density of the particles of the ionizing radiation beam in the volume of the working medium of the ionization chamber.

Keywords: charged particle beams, focusing degree indication, ionization-recombination process.

УДК 541.183:621.315.594

НОВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АДсорбЕНТЫ – ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{II}B^{VI}$

© 2022 г. И. А. Кировская*

Омский государственный технический университет, Омск, 644050 Россия

*e-mail: iakirovskaya@omgtu.tech

Поступила в редакцию 17.07.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

На основе сульфидов цинка и кадмия получены новые материалы, аттестованные как твердые растворы замещения с гексагональной структурой вюрцита. Выполнены исследования структуры, объемных и поверхностных свойств (спектроскопических, кислотно-основных и адсорбционных), обогатившие сведения о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках. В результате исследований поверхностных свойств компонентов системы ZnS–CdS определены средняя сила, концентрация активных центров, выявлены их природа, относительный вклад, особенности и механизмы кислотно-основных взаимодействий, согласующихся с адсорбционными. Установлены взаимосвязанные закономерности изменений с составом объемных и поверхностных свойств, использованные для предварительной оценки чувствительности и селективности поверхностей к газам различной электронной природы. Даны практические рекомендации по применению полученных материалов оптимальных составов (с наименьшими значениями $pH_{\text{изо}}$) в изготовлении сенсоров, чувствительных к микропримесям аммиака и других основных газов.

Ключевые слова: новые материалы, твердые растворы, объемные, кислотно-основные, адсорбционные свойства, активные центры, механизмы, закономерности, практические рекомендации, сенсоры.

DOI: 10.31857/S102809602207010X

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена получению и исследованию физико-химических свойств новых адсорбентов (материалов) – твердых растворов сульфидов цинка и кадмия, представляющих соединения типа $A^{II}B^{VI}$. Благодаря уникальным объемным свойствам (электрофизическим, фото- и пьезоэлектрическим, оптическим) [1] такие соединения уже нашли широкое применение в технике: на их основе созданы гетеропереходы, люминесцентные, электролюминесцентные, электронные, оптоэлектронные, нанооптоэлектронные приборы и устройства (светодиоды, лазерные измеряющие элементы, солнечные батареи, инфракрасные окна, полевые транзисторы, оптические сенсоры, наногенераторы, разнообразные фото- и пьезопреобразователи и другие устройства) [2–5].

Постоянно возрастающие темпы развития современной техники, в том числе сенсорной, диктуют необходимость получения и изучения новых материалов. В этом плане перспективны многокомпонентные алмазоподобные полупроводники – твердые растворы бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Можно не только прогнозировать, регули-

ровать и тем самым улучшать свойства создаваемых материалов, но и достигать неожиданных свойств (экстремальных эффектов). Их проявление обусловлено внутренними процессами, сопровождающими образование твердых растворов: упорядочением и упрочнением структуры, комбинированным действием составляющих компонентов в роли макро- и микродефектов и возможным получением высоких концентраций примесных центров [6]. Для изучения обозначенных эффектов необходимо как расширение арсенала подобных систем (более “тонкие” диапазоны составов), так и привлечение комплекса современных методов.

Эффективность использования новых материалов (адсорбентов), несомненно, зависит от полноты сведений об их объемных и особенно поверхностных физико-химических свойствах, играющих зачастую определяющую роль в работе полупроводниковых приборов и устройств, в целом ряде технологических процессов. Что касается одной из областей современной техники – сенсорной техники, продуктивным направлением должен быть оригинальный полупроводниковый анализ, важнейшее достоинство которого состоит в легкости миниатюризации его средств на ба-

зе современной полупроводниковой технологии в отличие от существующих оптических, хроматографических и других методов. К таким средствам прежде всего относятся истинно полупроводниковые (в отличие от оксидных) сенсоры. Их основное назначение — экспресс-обнаружение и анализ микропримеси вредных компонентов (CO , NO_2 , SO_2 , NH_3 и других) в различных технологических средах, газовых выбросах автотранспорта, предприятий химического, нефтехимического и других профилей, прилегающих к ним загрязненных зон [1, 7].

До недавнего времени наиболее чувствительными к окислительно-восстановительным средам считали датчики на основе либо оксидов металлов (например, ZnO , NiO , TiO_2 , SnO_2), либо смесей оксидов, либо смесей оксидов с добавками металлов (часто драгоценных) и других сложных системах [8–11]. Однако сложность составов, конструкций, технологий изготовления, необходимость повышения рабочей температуры до 400°C и более, недостаточная ясность принципов работы и при этом невысокая избирательная чувствительность сдерживают их широкое распространение.

Датчики на основе алмазоподобных полупроводников (бинарных и многокомпонентных — их твердых растворов), о которых в частности пойдет речь, при их относительно высокой проводимости, очень малой массе, компактности, простоте конструкции и технологичности изготовления должны обладать способностью обнаруживать большое число различных веществ при низких температурах, вплоть до комнатных [1, 7].

Поскольку работа полупроводниковых датчиков базируется, как правило, на связи электропроводности приповерхностной области пространственного заряда полупроводника с зарядением его поверхности или на изменении частоты колебания подложки — пьезокварцевого резонатора с нанесенным полупроводником в следствие адсорбции среды, их аналитические характеристики в значительной мере определяются состоянием, избирательной чувствительностью поверхности по отношению к различным средам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $(\text{ZnS})_x(\text{CdS})_{1-x}$ ($x = 4, 22, 38, 80$ мол. %) получали по методике, разработанной применительно к системе $\text{ZnS}-\text{CdS}$, принимая во внимание ранее использованные методы (например, [12, 13]), возможности метода изотермической диффузии, известные основные объемные свойства исходных бинарных соединений (ZnS , CdS) и прежде всего диаграммы состояния “температура плавления—состав” [1, 14].

Синтез осуществляли в вакуумированных, запаянных кварцевых ампулах при температуре 1173 K по отработанным режиму и программе температурного нагрева [1]. Для оптимизации синтеза навески исходных бинарных соединений (с учетом области их взаимной растворимости) предварительно подвергали измельчению, механохимической активации. О завершении синтеза, образовании, структуре твердых растворов судили по результатам рентгенографических исследований, привлекая данные УФ-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований, позволивших в целом существенно обогатить информацию о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках.

Полученные твердые растворы представляли собой компактные поликристаллические слитки на дне ампул. Для последующих исследований твердые растворы и исходные бинарные соединения готовили в форме тонкодисперсных порошков ($S_{\text{уд}} = 0.91-1.35\text{ м}^2/\text{г}$) и наноразмерных пленок ($d = 20-100\text{ нм}$). Пленки получали дискретным термическим напылением в вакууме ($T_{\text{конд}} = 298\text{ K}$, $P = 1.33 \times 10^{-4}\text{ Па}$) на электродные площадки пьезокварцевых резонаторов, имеющих форму линзы АТ-среза с собственной частотой колебаний 8 МГц , с последующим отжигом в парах исследуемых объектов [15]. Толщину пленок определяли по изменению частоты пьезокварцевого резонатора на основе интерферометрических измерений и исходя из условий напыления [1, 16]. Заданные мольные составы сверяли с элементными, найденными в результате электронно-микроскопических исследований, — они практически совпадали.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (Германия) (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.15406\text{ нм}$, $T = 293\text{ K}$) в области больших углов [17, 18], используя позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE, а также базу данных ICDDIPDF-2 и программу TOPAS3.0 (Bruker) для расшифровки полученных дифрактограмм и уточнения параметров решеток соответственно. УФ-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения ISR-240A и SPECORD-40 в диапазоне $190-900\text{ нм}$ [19, 20], ИК-спектроскопические — на фурье-спектрометре Инфра-ЛЮМ ФТ-02 с приставкой МН-ПВО [16, 21], электронно-микроскопические — в растровом электронном микроскопе (РЭМ) JCM-5700, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [22].

Кислотно-основные свойства поверхностей компонентов системы $\text{ZnS}-\text{CdS}$ исследовали методами гидролитической адсорбции (определение водородного показателя изоэлектрического

Таблица 1. Значения параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и рентгеновской плотности (ρ_r) компонентов системы ZnS–CdS в зависимости от мольной доли (x) CdS

x	Тип кристаллической решетки	a , Å	c , Å	d_{hkl} , Å			ρ_r , г/см ³
				010	110	002	
0	Гексагональная	3.822 ± 0.001	6.263 ± 0.001	3.165	1.923	1.243	4.086
0.20	Гексагональная	3.746 ± 0.001	6.121 ± 0.001	3.234	1.897	3.323	4.772
0.62	Гексагональная	3.933 ± 0.001	6.346 ± 0.001	–	1.967	3.348	5.297
0.78	Гексагональная	3.994 ± 0.001	6.446 ± 0.001	3.268	2.014	3.223	5.002
0.94	Гексагональная	4.049 ± 0.001	6.503 ± 0.001	–	2.025	3.252	5.094
1	Гексагональная	4.151 ± 0.001	6.711 ± 0.001	3.348	2.057	1.792	4.843

состояния поверхности $\rho_{H_{\text{изо}}}$), неводного кондуктометрического титрования, механохимии [7, 23, 24], адсорбционные – методом пьезокварцевого микровзвешивания (чувствительность 10^{-11} г/см²·Гц) [16].

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенографических исследований указывают на образование в системе ZnS–CdS (при заданных составах) твердых растворов замещения с гексагональной структурой вюрцита: относительное положение и распределение по интенсивностям основных линий на дифрактограммах бинарных соединений и твердых растворов; сдвиг линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий бинарных соединений при постоянном их числе, преимущественное подчинение закону Вегарда (плавный характер) концентрационных зависимостей параметров кристаллических решеток (a , c), межплоскостных расстояний (d_{hkl}) (табл. 1, рис. 1, [25, 26]). Отмечаемое отклонение от закона Вегарда концентрационной зависимости ρ_r возможно при сложности внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [6].

Дополнительно образование твердых растворов замещения в изучаемой системе подтверждают результаты УФ-, ИК-спектроскопических и электронно-микроскопических исследований. С увеличением содержания в системе ZnS наблюдается смещение основного пика в УФ-спектрах и изменение его интенсивности (рис. 2), смещение ИК-полос, отвечающих валентным колеба-

ниям молекулярно-адсорбированных CO₂, H₂O и структурных гидроксильных групп (рис. 3). Закономерно изменяется также ширина запрещенной зоны (ΔE), рассчитанная по УФ-спектрам ([6], рис. 1), среднее число преобладающих частиц (n_{cp}), определенное по РЭМ-изображениям (рис. 4).

На основе результатов исследований кислотно-основных свойств реальных (экспонированных на воздухе) поверхностей компонентов системы ZnS–CdS с привлечением взаимодополняющих методов были определены средняя сила, концентрация активных центров, установлены их природа, происхождение, механизмы кислотно-основных взаимодействий, закономерности изменений кислотно-основных свойств с составом, коррелирующие с закономерностями изменений объемных физико-химических свойств.

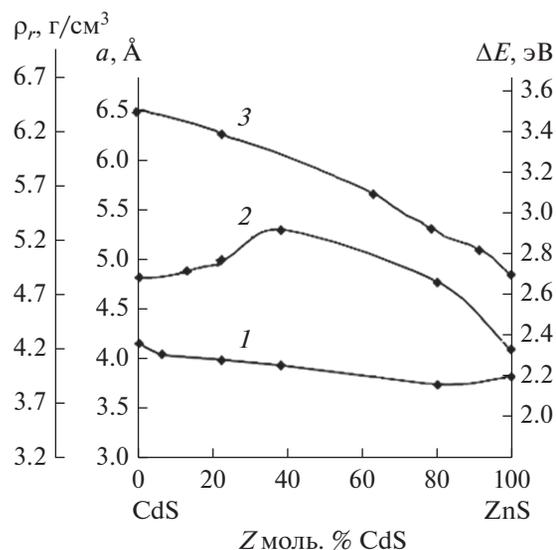


Рис. 1. Зависимость от состава параметра кристаллических решеток a (1), рентгеновской плотности ρ_r (2), ширины запрещенной зоны ΔE (3) компонентов системы ZnS–CdS.

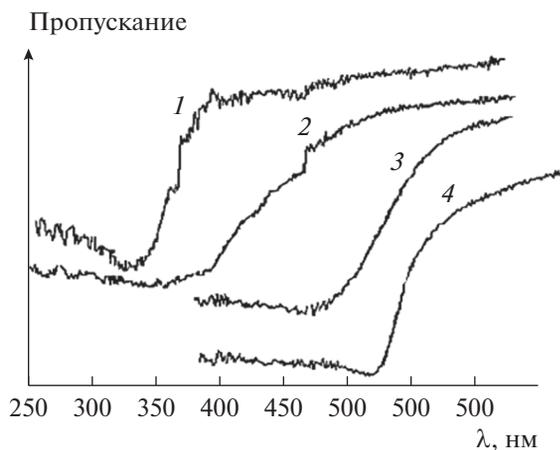


Рис. 2. УФ-спектры компонентов системы ZnS–CdS: ZnS (1); (ZnS)_{0.80}(CdS)_{0.20} (2); (ZnS)_{0.22}(CdS)_{0.78} (3); CdS (4).

По средней силе кислотных центров поверхности компонентов системы следует отнести к слабокислым: значения $pH_{\text{изо}}$ укладываются в интервале 6.4–6.86. Отсюда основание говорить о некотором преобладании кислотных центров Льюиса и ожидаемой повышенной адсорбционной активности по отношению к основным газам. При выяснении природы кислотных центров, их относительного вклада полезными оказались результаты неводного кондуктометрического титрования и механохимических исследований. Кривые неводного кондуктометрического титрования, содержащие три и более пиков (рис. 5), указывают на присутствие на поверхностях компонентов системы ZnS–CdS различных типов кислотных центров, т.е. не только центров Льюиса, но и центров Бренстеда, отвечающих в совокупности за кислотно-основное состояние.

Согласно ранее высказанным соображениям (например, [1, 6]), в роли кислотных центров должны выступать координационно-ненасыщенные атомы (центры Льюиса), а также адсорбированные молекулы воды, группы OH^- (центры Бренстеда). Этому отвечает как подкисление (уменьшение pH), так и подщелачивание (увеличение pH) среды (H_2O) при диспергировании в ней крупнодисперсных порошков ZnS, CdS, $(ZnS)_x(CdS)_{1-x}$ (рис. 6). В начальный отрезок времени (5–10 мин) отмечается подщелачивание при диспергировании ZnS, обладающего более гидратированной поверхностью, и подкисление при диспергировании CdS и твердых растворов с его избытком, обладающих менее гидратированными поверхностями (ΔX_{ZnS} и ΔX_{CdS} , соответственно, равны 0.9 и 0.8).

Вместе с тем многие факты свидетельствуют о преобладающем вкладе в кислотно-основное со-

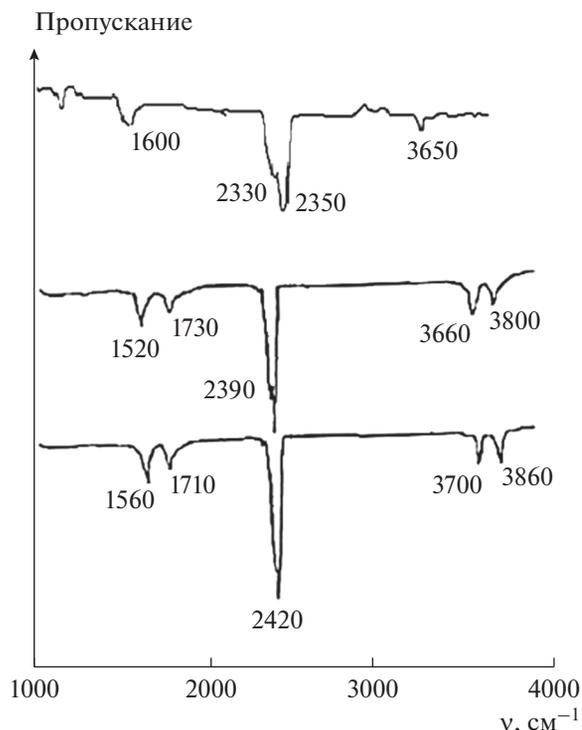


Рис. 3. ИК-спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения поверхностей компонентов системы ZnS–CdS, экспонированных на воздухе: ZnS (1); $(ZnS)_{0.80}(CdS)_{0.20}$ (2); CdS (3).

стояние поверхностей (особенно при $pH_{\text{изо}} < 7$) центров Льюиса – координационно-ненасыщенных атомов с различной степенью ненасыщенности и, соответственно, различными эффективными зарядами ($q_{\text{эф}}$). К таким фактам следует отнести наличие в ИК-спектрах исходных поверхностей и особенно в условиях адсорбции донорно-акцепторных связей $H_2O^{+\delta}-Me^{-\delta}$, $CO_2^{+\delta}-Me^{-\delta}$, образованных с участием координационно-ненасыщенных атомов (рис. 3, [1, 6, 25, 26]), а также наличие в ИК-спектрах водных суспензий компонентов системы полос ионов S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} поверхностного происхождения [1, 7]. Здесь наиболее явно “высвечивается” роль поверхностных координационно-ненасыщенных атомов. Именно вследствие взаимодействия воды с координационно-ненасыщенными атомами (S), находящимися на вновь созданных поверхностях, образуются кислоты H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , которые в процессе механохимического воздействия переходят в среду, отщепляя свои остатки (S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-}). Гидролиз остатка слабой кислоты SO_3^{2-} обуславливает подщелачивание среды (рис. 7).

На значительную роль координационно-ненасыщенных атомов как активных (кислотных) центров указывают также характер воздействия

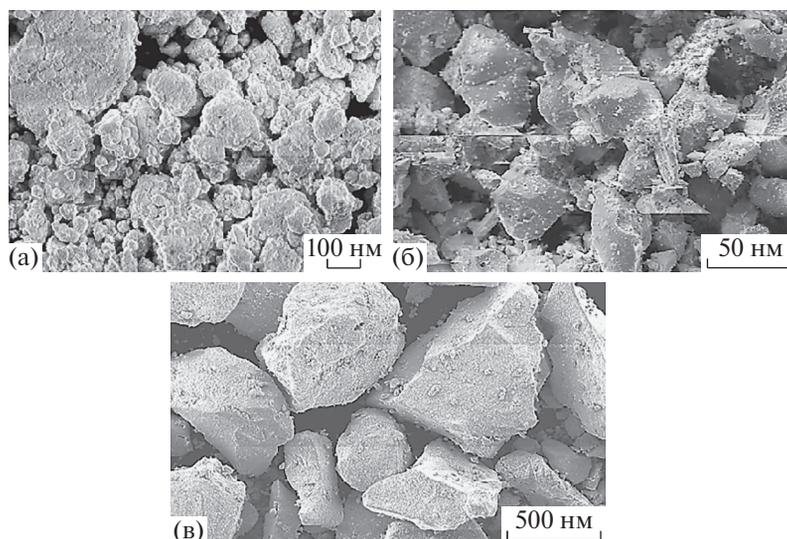


Рис. 4. РЭМ-изображения, полученные в режиме фазового контраста: а – порошков ZnS; б – твердого раствора $(\text{ZnS})_{0,22}(\text{CdS})_{0,78}$; в – CdS.

основного газа (NH_3) на $\text{pH}_{\text{изо}}$ (наблюдается рост) (табл. 2), смещение $\text{pH}_{\text{изо}}$ в направлении повышения кислотности с увеличением содержания в системе CdS, корреляция между зависимостями $\text{pH}_{\text{изо}}$ —состав, относительная активность свежесформированной поверхности—состав, $C_{\text{общ}}$ —состав (рис. 6, 7) ($C_{\text{общ}}$ – общая концентрация кислотных центров, рассчитанная по всем пикам дифференциальных кривых неводного кондуктометрического титрования (рис. 5)). Указанные зависимости носят экстремальный характер при противоположной зависимости $C_{\text{общ}} = f(X_{\text{CdS}})$ (рис. 7). Возникновение экстремумов можно объяснить неодинаковыми конкурентными количественными соотношениями между кислотными центрами Льюиса и Бренстеда [1, 6]. Зеркальное расположение экстремумов дополнительно подтверждает определяющее в целом влияние на кислотность поверхностей координационно-ненасыщенных атомов. Действительно, при двух составах системы (20 и 78 моль. % CdS) снижение относительного вклада координационно-ненасыщенных атомов (возможного за счет сложных внутренних процессов при формировании твердых растворов) незамедлительно обуславливает рост $\text{pH}_{\text{изо}}$, т.е. рост вклада центров Бренстеда.

Результаты выполненных исследований кислотно-основных свойств поверхностей компонентов системы ZnS–CdS на алмазоподобных полупроводниках (не только на бинарных, но и, что особенно ценно, на многокомпонентных), обогатившие представления о природе, механизме, особенностях кислотно-основного взаимодействия, представляют и практический интерес. Так, согласно результатам определения $\text{pH}_{\text{изо}}$ ис-

ходных поверхностей компонентов изучаемой системы ZnS–CdS ($\text{pH}_{\text{изо}} < 7$), а также результатах более ранних параллельных исследований кислотно-основных и адсорбционных свойств алмазоподобных полупроводников [1, 6], в рассматриваемом случае следовало ожидать повышенную адсорбционную активность по отношению к основным газам.

Это предположение подтвердили результаты выполненных по разработанной методике исследований “поведения” $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей компонентов, предварительно обработанных аргоном, при контактах с аммиаком и оксидом углерода (табл. 2). При контактах с NH_3 $\text{pH}_{\text{изо}}$ растет, т.е. кислотность поверхностей ослабевает. При контактах с CO $\text{pH}_{\text{изо}}$ снижается, т.е. кислотность поверхностей усиливается, хотя и в меньшей степени, чем ослабевает под влиянием NH_3 (на твердом растворе с избыточным содержанием CdS $\Delta\text{pH}_{\text{изо}}$ в NH_3 в два раза больше $\Delta\text{pH}_{\text{изо}}$ в CO).

Характер воздействий газов согласуется с химическими свойствами и механизмами их адсорбции (рис. 8, [1, 6]). Молекулы NH_3 , проявляя

Таблица 2. Значения $\text{pH}_{\text{изо}}$ поверхностей компонентов системы ZnS–CdS, подвергнутых обработке в различной среде при $T = 323 \text{ K}$

Состав	Аргон	NH_3	CO
ZnS	6.86	9.00	6.57
$\text{ZnS}_{0,22}\text{CdS}_{0,78}$	7.30	8.55	6.70
$\text{ZnS}_{0,06}\text{CdS}_{0,94}$	7.20	8.30	6.80
CdS	6.40	10.0	6.20

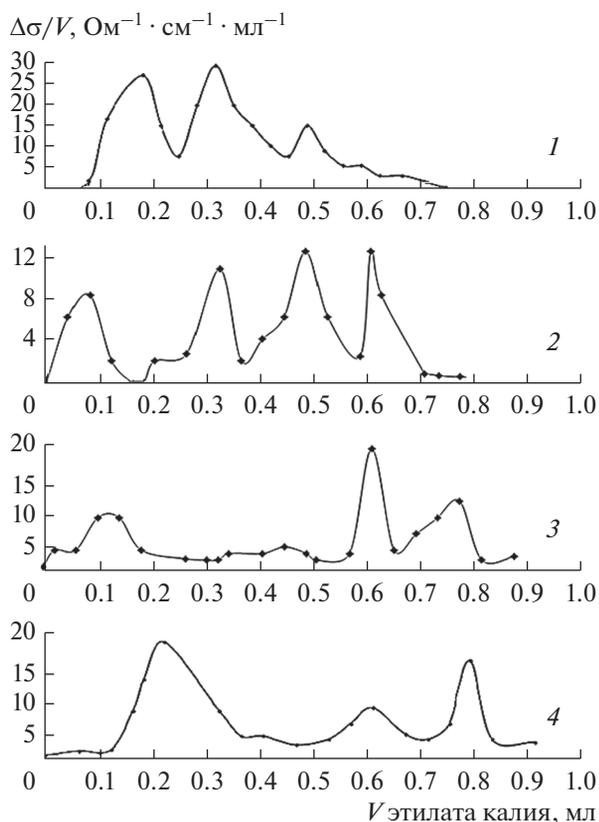
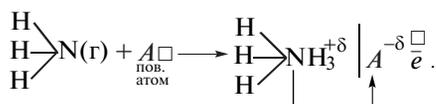
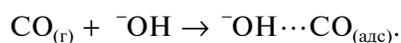
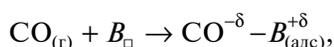


Рис. 5. Дифференциальные кривые неводного кондуктометрического титрования хранившихся на воздухе компонентов системы ZnS–CdS: ZnS (1); (ZnS)_{0.80}(CdS)_{0.20} (2); (ZnS)_{0.22}(CdS)_{0.78} (3); CdS (4).

себя как основания, образуют донорно-акцепторные комплексы NH₃^{+δ}–A^{-δ} за счет смещения электронной пары атомов азота на свободные орбитали поверхностных кислотных центров, в роли которых выступают преимущественно координационно-ненасыщенные атомы A (Zn, Cd) с определенным участием вакансий атомов B (S):



Молекулы CO из-за особенностей электронной структуры могут функционировать как доноры, так и акцепторы электронных пар. Образование в последнем случае дативных и водородных связей



обуславливает смещение pH_{изо} в кислотную область при воздействии CO.

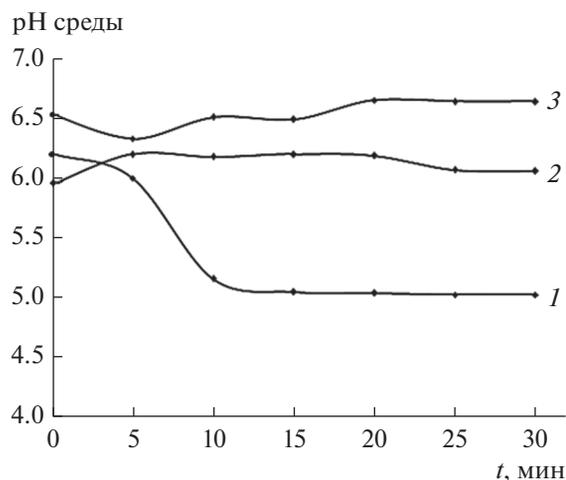


Рис. 6. Кинетические изотермы диспергирования в воде компонентов системы ZnS–CdS: CdS (1); ZnS (2); (ZnS)_{0.22}(CdS)_{0.78} (3).

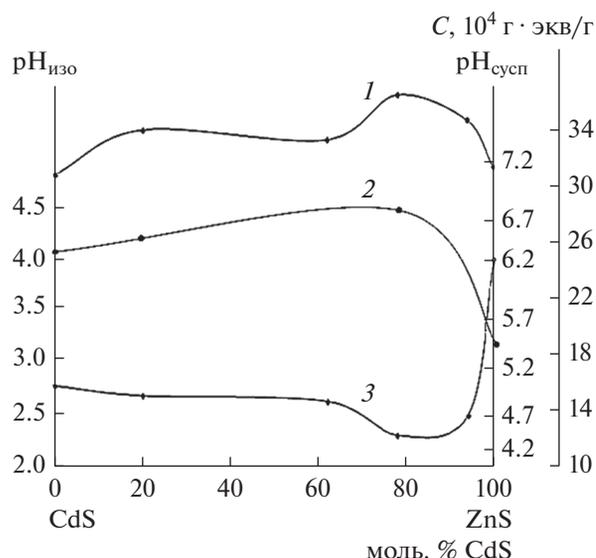


Рис. 7. Концентрационные зависимости для компонентов системы ZnS–CdS: pH изоэлектрического состояния поверхностей: pH_{изо} (1); pH водных суспензий (через 20 мин диспергирования) (2); общей концентрации кислотных центров C_{общ} (3).

Таким образом, неодинаковый характер (рост и падение) и неодинаковая степень (незначительная в CO) изменений pH_{изо} поверхностей компонентов системы ZnS–CdS при воздействиях NH₃ и CO подтверждают высказанные прогнозы об их активности по отношению к газам различной электронной природы и свидетельствуют об их избирательности к одному из двух газов-адсорбатов – к аммиаку.

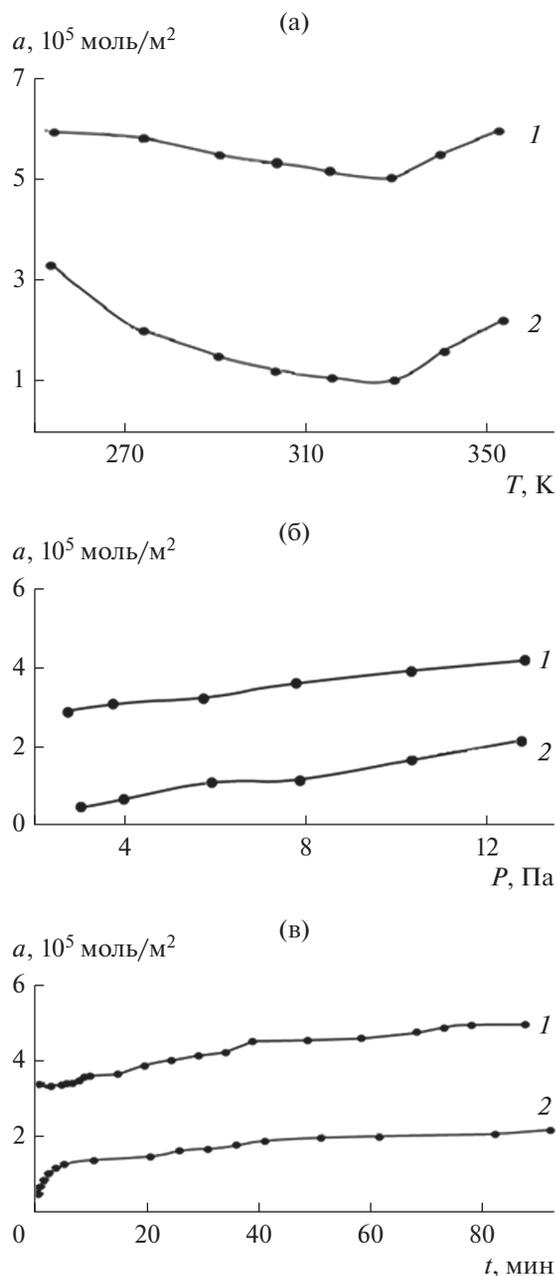


Рис. 8. Изобары (а), равновесные (б) и кинетические (в) изотермы ($T = 353$ К) адсорбции аммиака (1) и СО (2) на поверхности CdS при $P_H = 13$ Па.

Изложенное выше позволило рекомендовать изученные полупроводники в качестве материалов — первичных преобразователей высокочувствительных и селективных датчиков, чувствительным к микропримесям NH_3 . Подобная рекомендация, ранее реализованная применительно к бинарному компоненту CdS, была закреплена патентом [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе системы ZnS—CdS получены новые материалы, аттестованные по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами электронно-микроскопических, оптических исследований как твердые растворы замещения с гексагональной структурой вюрцита.

По УФ-спектрам впервые определена важнейшая характеристика полученных полупроводниковых материалов — ширина запрещенной зоны (ΔE).

Изучены поверхностные свойства (кислотно-основные и адсорбционные). Изучение кислотно-основных свойств исходных и подвергнутых воздействиям газов (NH_3 , СО) поверхностей позволило определить среднюю силу, концентрацию активных центров, выявить их природу, особенности и механизмы кислотно-основных взаимодействий, согласующихся с адсорбционными, что важно не только для подтверждения и углубления предложенных механизмов атомно-молекулярных взаимодействий в алмазоподобных полупроводниках, но и для поиска новых перспективных материалов.

Установлены закономерности изменений объемных и поверхностных свойств с составом системы ZnS—CdS. Многие из них носят экстремальный характер, обусловленный в значительной степени сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов.

Обнаружена и обоснована связь между установленными закономерностями, открывающая возможность прогнозировать уже по объемным свойствам поверхностную активность и селективность новых материалов по отношению к газовым микропримесям окружающей и технологических сред.

По разработанной методике, основанной на определении водородного показателя изоэлектрического состояния ($\text{pH}_{\text{изо}}$), оценены чувствительность и селективность поверхностей бинарных и многокомпонентных полупроводников системы ZnS—CdS по отношению к микропримесям типа NH_3 , СО. Предложены материалы оптимальных составов (преимущественно твердые растворы с наименьшими значениями $\text{pH}_{\text{изо}}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. 367 с.
2. Fang X., Zhai T., Gautam U.K. et al. // Progress Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 175.

3. *Jeyasubramanian K., Nisanthi M., Benitha V.S., Selvakumar N.* // Acta Metall. Sinica (English Lett.) 2015. V. 28. Iss. 1. P. 103.
4. *Sun G.-J., Kheel H., Koand T.-G., Lee Ch.* // J. Korean Phys. Soc. 2016. V. 69. P. 390.
5. *Li L., Yang Sh., Han F. et al.* // Sensors. 2011. V. 14. Iss. 4. P. 7332.
6. *Кировская И.А.* Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. 400 с.
7. *Кировская И.А.* Поверхностные явления. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001. 175 с.
8. *Мясников И.А.* // ЖВХО. 1975. Т. 20. № 1. С. 19.
9. *Hiroyuki Y., Jun T., Koji M. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 43. № 2. P. 36.
10. Патент № 2464554 (RU). Газовый сенсор для индикации диоксида азота / НИЦ “Курчатовский институт”. *Гаськов А.М., Румянцева М.Н.* // 2012. Бюл. № 29.
11. *Будников Г.К.* // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 3. С. 75.
12. *Charbonnier M., Murat M.* // C. R. Acad. Sci. 1974. V. 278. № 4. P. 259.
13. *Cherin P., Lind E.L., Davis E.A.* // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 2. P. 233.
14. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$: справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 162 с.
15. Тонкие пленки антимионида индия. Получение, свойства, применение / Ред. Касьян В.А. и др. Кичишев: Штиинца, 1989. 162 с.
16. *Кировская И.А.* Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. 300 с.
17. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
18. *Смыслов Е.Ф.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33.
19. *Левшин Л.В.* Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия. М.: МГУ, 1994. 320 с.
20. *Косьяченко А.А., Склярчук В.М., Склярчук О.В.* // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 10. С. 1323.
21. *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
22. *Гоулдстейн Дж.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 303 с.
23. *Майдановская Л.Г.* Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1963. 212 с.
24. *Крешков А.П.* Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967. 192 с.
25. *Kirovskaya I.A., Mironova E.V., Kosarev B.A. et al.* // J. Phys. Chem. 2016. V. 90. № 10. P. 2029.
26. *Кировская И.А., Миронова Е.В., Григан А.А., Леонов В.Е.* // Россия молодая. Передовые технологии в промышленность. 2015. № 2. С. 164.
27. Патент № 2400737 (RU). Датчик микропримесей аммиака / Омский гос. тех. ун-т. Кировская И.А., Земцов А.Е., Тимошенко О.Т., Филатова Т.Н. // 2010. Бюл. № 27.

New Semiconductor Adsorbents – Solid Solutions of $A^{II}B^{VI}$ Type Compounds

I. A. Kirovskaya*

Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia

*e-mail: iakirovskaya@omgtu.tech

Based on the zinc and cadmium sulfides, the advanced materials have been obtained, certified as substitutional solid solutions with a hexagonal wurtzite structure. Studies of the structure, bulk and surface properties (spectroscopic, acid-base and adsorption) have been carried out, enriching the information on multicomponent diamond-like semiconductors. As a result of studying the surface properties of the components of the ZnS–CdS system, the average strength and concentration of active sites, their nature, relative contribution, features and mechanisms of acid-base interactions consistent with adsorption have been determined. The consistent patterns of changes with the composition of bulk and surface properties have been established, which can be used for a preliminary assessment of the sensitivity and selectivity of surfaces to gases of various electronic natures. Practical recommendations are given on the use of the obtained materials of optimal composition (with the lowest pH_{iso} values) for the manufacture of the sensors for trace amounts of ammonia and other basic gases.

Keywords: advanced materials, solid solutions, bulk and surface properties, adsorption properties, active sites, mechanisms, consistent patterns, practical guidelines, sensors.

УДК 004.932.2

МЕТОДИКА АТТЕСТАЦИИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО ЗРЕНИЯ

© 2022 г. Н. В. Кузнецов^а, *, С. А. Бедин^{б, в}, **^аСколковский институт науки и технологий, Москва, 121205 Россия^бМосковский педагогический государственный университет, Москва, 119992 Россия^вФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: nikuznetsoff@gmail.com

**e-mail: bserg5@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 14.12.2021 г.

При использовании трековых мембран для шаблонного синтеза наноматериалов важно иметь данные об их характеристиках (пористости, распределении пор на поверхности и других). Реализована методика сегментации изображений трековых мембран для поиска пор на их поверхности с помощью модели UNet++. Результатом работы программы является бинарная маска, состоящая из черных и белых областей, выделяющих фон и поры соответственно. С помощью анализа масок показана возможность получения таких характеристик трековых мембран, как пористость, локализация и количество пор.

Ключевые слова: трековые мембраны, поверхность, поры, машинное обучение, сегментация изображений.

DOI: 10.31857/S1028096022070111

ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны – это тонкие полимерные пленки толщиной 10–20 мкм с системой идентичных калиброванных пор диаметром от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров. На сегодняшний день существует развитая технология их производства путем облучения полимерной пленки ионами на ускорителе с последующей физико-химической обработкой [1, 2]. Трековые мембраны нашли применение в качестве высокоэффективных фильтров для очистки воды [3], плазмафереза крови [4]. Важно распределение пор на поверхности мембраны, что напрямую влияет на ее прочность и эксплуатационные характеристики [5].

Еще одно широкое применение трековые мембраны получили в качестве шаблонов для синтеза наноматериалов [6, 7], а именно ансамблей нанопроволок из металлов. В данном случае необходимо точно знать плотность пор мембран и их диаметр, которые во многом определяют свойства получаемых наноматериалов. Например, при получении магнитных нанопроволок важно знать ориентацию, размер и взаимное расположение пор в исходной мембране [8, 9]. И в случае близкого расположения нанопроволок наблюдается сильное влияние магнитных полей соседних

проволок, не позволяющее их перемагничивать. Относительное расположение нанопроволок необходимо учитывать при использовании ансамблей нанопроволок из серебра в качестве активных подложек для поверхностно усиленного комбинационного рассеяния света [10]. В этом случае оно может значительно влиять на механизмы усиления сигнала.

Поверхностная плотность пор трековых мембран определяется условиями облучения полимерной пленки в процессе изготовления. Диаметр пор задается в процессе физико-химической обработки мембран и варьируется в пределах нескольких процентов. Распределение пор на поверхности готовой мембраны можно определить путем анализа данных оптической и электронной микроскопии. В основном расчет реализуется вручную, что связано со сложностью идентификации пор на изображениях, особенно при наличии на поверхности группы сливающихся пор. Это является неэффективным способом, так как из-за временных затрат нет возможности набрать хорошую статистику данных на большой площади поверхности.

Существуют готовые программные решения, которые упрощают процедуру получения характеристик трековых мембран, но и они имеют не-

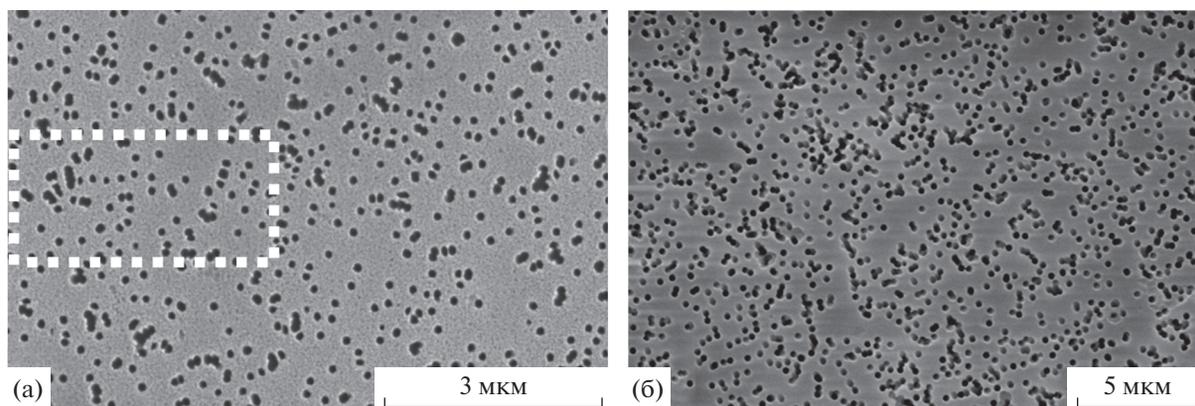


Рис. 1. Изображения трековых мембран, полученные с помощью электронного микроскопа в разном масштабе.

которые особенности. В качестве примера можно привести программу ImageJ [11], с помощью которой были получены качественные результаты [12]. При анализе изображений данная программа работает по пороговому принципу: все цвета, которые темнее или светлее заданного порога, отбрасываются, остаются только цвета из выбранного промежутка. Этот подход удобен в случаях контрастных, не цветных изображений, которым присуще явное бимодальное распределение цветов. Но в случаях, когда распределение отличается от бимодального, сложно выделить конкретную цветовую компоненту, из-за чего точность сегментации падает. Кроме того, программа не различает области слипшихся пор и определяет такие области как одну большую пору. Подобный алгоритм ускоряет обработку изображений в сравнении с ручным подходом, но в случае изображений с нетипичным распределением цветов может принципиально не работать. В настоящей работе предлагается использовать машинное обучение для решения этих двух проблем. Во-первых, обучаемая модель извлекает признаки необходимых объектов, поэтому инвариантна относительно распределения цветов. Во-вторых, из-за отсутствия ручной настройки можно получать маски большего числа изображений за меньшее время, что позволяет автоматизировать процесс.

ОБУЧЕНИЕ МОДЕЛИ

В задачах, связанных с машинным обучением, ключевым фактором является набор данных, на котором происходит обучение. В настоящей работе модель обучали на наборе из 608 изображений трековых мембран, сделанных с помощью электронного микроскопа (рис. 1). В работе использовали трековые мембраны, изготовленные в ОИЯИ (г. Дубна), диаметром 0.1 (рис. 1а) и 0.2 мкм (рис. 1б). Изначально в распоряжении имелось 37 изображений, но путем аугментации

удалось увеличить набор данных примерно в 16 раз. Далее изображения сжимали до размера 256×256 пикселей для непосредственной загрузки в модель.

В работе была использована модель UNet++ [13] из библиотеки Segmentation Models [14]. Структурно она похожа на модель UNet [15], принцип работы которой заключается в следующем: архитектура модели состоит из сжимающего пути, где изображение сворачивается с помощью операций свертки, после чего следует разжимающий путь, во время которого применяется операция pooling для расширения карты признаков. Инновационной чертой данной модели являются пропускные соединения (skip-connections), которые соединяют слои сжимающего и разжимающего путей для расширения карты признаков модели, что помогает обучать модели на меньшем наборе данных. Модель же UNet++ имеет два основных отличия. Во-первых, наличие слоев свертки на месте пропускных соединений, что позволяет избежать семантического разрыва между картами признаков в начале и в конце модели. Во-вторых, наличие полносвязных соединений на месте пропускных соединений, что улучшает градиентную оптимизацию. Различия между моделями показаны на рис. 2 (круг соответствует операции свертки, пунктирная линия – пропускное соединение, L – функция потерь).

Еще одним ключевым моментом в машинном обучении является функция потерь, потому что именно ее минимизация позволяет обучить модель и достичь желаемого результата. В работе использовали функцию бинарной кросс-энтропии (BCELoss), которую применяют для количественной оценки разницы между двумя распределениями вероятностей, т.е. предсказанную вероятность элемента изображения сравнивают с его фактическим классом (фон или пора), и затем вычисляют поправку, с помощью которой можно улучшить результат.

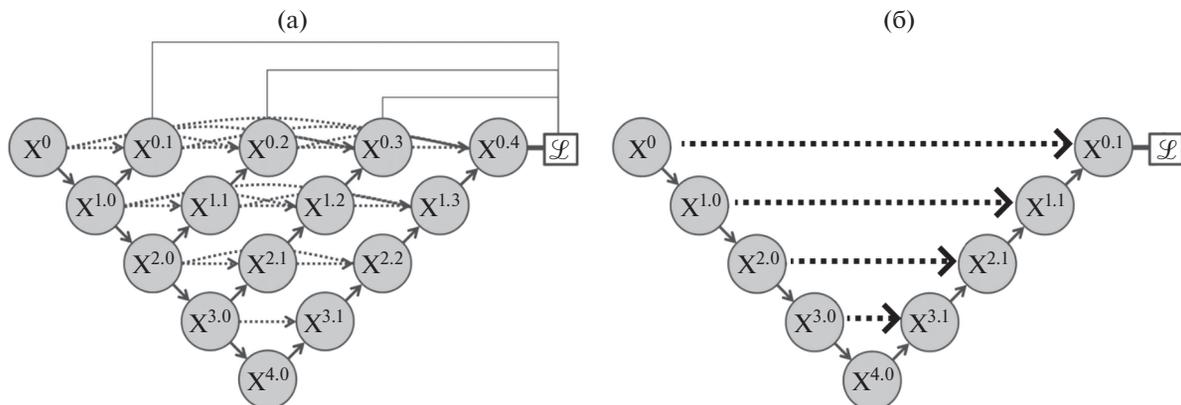


Рис. 2. Архитектура: а – UNet++; б – UNet.

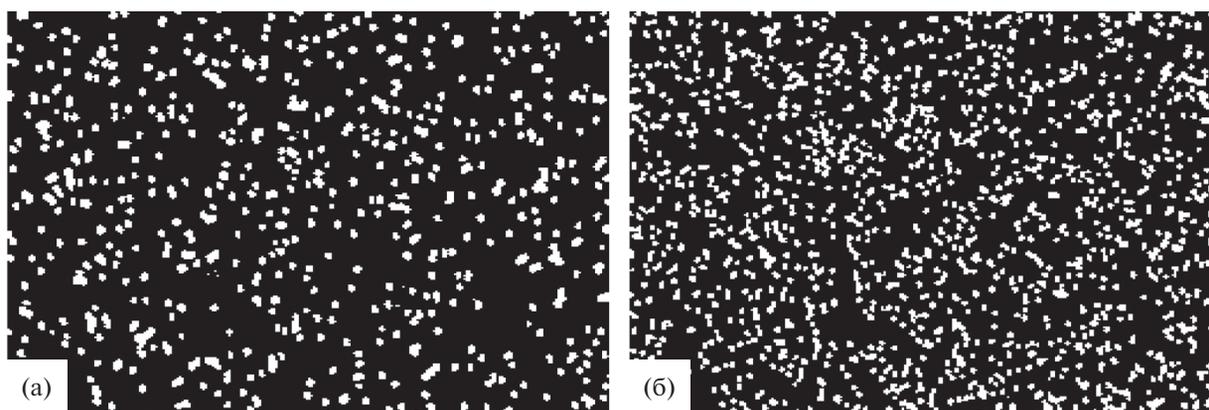


Рис. 3. Маски изображений трековых мембран (рис. 1), полученные с помощью обученной модели.

Чтобы понять, насколько качественно обучилась модель, необходимо оценить сделанные ей предсказания. Для этого была использована такая метрика, как мера Жаккара. Суть метрики заключается в том, что сравнивают маску изображения из набора данных и маску, полученную моделью. После выполнения операции деления площади пересечения белых областей на площадь их объединения. В идеальном случае такое отношение будет равно единице, потому что области полностью совпадут, и пересечение будет равно объединению. В результате обучения модели в работе было достигнуто значение метрики 0.99.

АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Результатом загрузки изображения в модель является бинарная маска. На рис. 3 представлены такие маски для трековых мембран, изображенных на рис. 1. Так как эти изображения содержат только два цвета, где белые области представляют собой поры, легко рассчитать необходимые характеристики мембран с помощью классических

алгоритмов. Например, расчет пористости мембраны представляет из себя следующие простые действия: подсчет количества белых пикселей; подсчет общего числа пикселей; деление первого на второе. Таким образом можно высчитать, какой процент занимают поры от общей площади, что и является пористостью.

Следующим шагом является анализ белых областей. Для этого используется библиотека OpenCV [16]. С помощью функции `findContours` были найдены контуры всех белых областей, а затем рассчитаны их площади с помощью функции `contourArea`. Затем были построены распределения площадей (рис. 4). После выбора медианной площади (медиана полученного распределения площадей) найденные раннее контуры фильтровали исходя из условия, что площадь контура должна быть больше половины медианной площади (данный порог вводится эвристически). Отобранные области изображены на рис. 5 (цвета инвертированы, использован фрагмент маски, отмеченный пунктирной рамкой на рис. 1а). Точки внутри областей означают центры масс этих

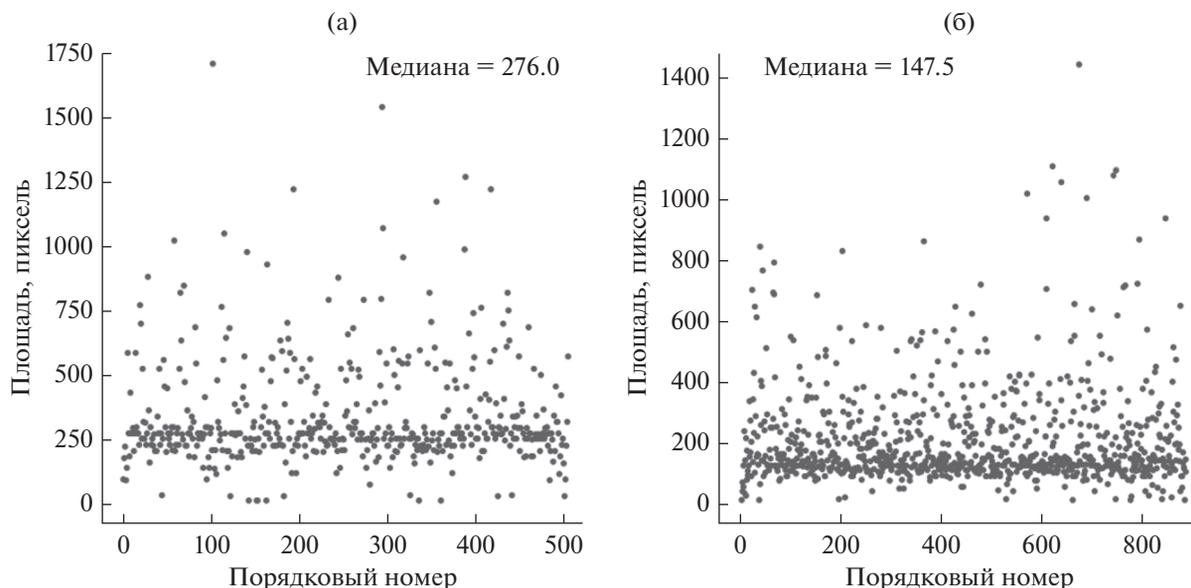


Рис. 4. Распределение площадей пор, изображенных на рис. 1.

областей и рассчитываются с помощью функции moments. В случае одиночной поры эта точка будет равна ее центру, но в случае слипшихся пор это не так. Здесь проявляется ограничение алгоритма, которое связано со сложностью определения центра индивидуальной поры в ансамбле пересекающихся пор, поэтому полученное значение характеризует именно центр масс всей области.

Для подсчета количества пор можно ввести еще один эвристический алгоритм: будем считать, что поры пересеклись, если площадь области больше трех вторых от медианной площади. Брать просто площадь одной поры не совсем правильно, так как мембраны облучаются под углом, в связи с чем форма поры больше похожа на эллипс. Из-за этого пора может занимать чуть большую площадь, чем идеально круглая пора. Таким образом можно найти все области, удовлетворяющие введенному условию и, поделив площадь

области на медианную площадь и округлив до целого в сторону больших значений, посчитать, сколько пор находится в данной области. Результат данного подхода показан на рис. 6 (цвета инвертированы, использован фрагмент маски, отмеченный пунктирной рамкой на рис. 1а).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для начала сравним результаты подсчетов, полученных ручным способом и с помощью обученной модели. Были рассчитаны такие характеристики, как пористость и количество пор. Результаты представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что для изображения трековой мембраны на рис. 1а характеристики рассчитаны с небольшой разницей, в то время как для рис. 1б различия в характеристиках достаточно весомые. Этот факт легко объяснить. Для начала стоит описать методику ручного подсчета пористости: на изображении вручную считают поры, диаметры этих пор

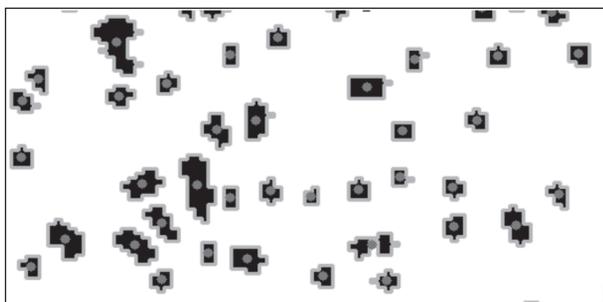


Рис. 5. Отбор пор на изображении, их контуры и центры масс.

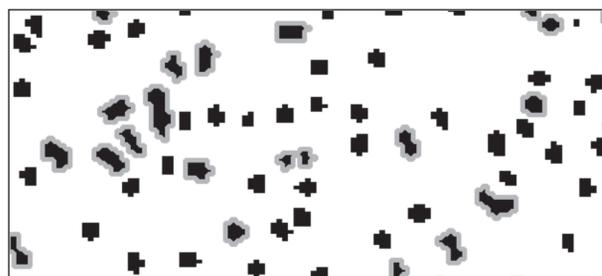


Рис. 6. Отбор областей пересечения пор (выделены контуром).

Таблица 1. Сравнение предложенной методики с ручным подсчетом

Изображение	Способ подсчета	Пористость, %	Количество пор
Рис. 1а	Подсчет с помощью модели	12.14	633
	Ручной подсчет	13.73	624
Рис. 1б	Подсчет с помощью модели	19.32	1257
	Ручной подсчет	39.80	1426

известны и не сильно варьируются, т.е. возможно посчитать примерную площадь одной поры, после чего умножить полученное значение на количество пор и разделить на всю площадь изображения, получив процент площади, занимаемый порами. В случае рис. 1а довольно много единичных пор и мало ансамблей пересекающихся пор, что обеспечивает маленькую разницу при разных способах подсчета. На рис. 1б, наоборот, ансамбли пор превалируют над единичными порами. Поэтому при подсчете вручную получается, что несколько пересекающихся пор занимают большую площадь, чем на самом деле, потому что при ручном подсчете не учитывается факт пересечения пор. При подсчете с помощью модели не важно расположение и пересечение пор, так как считается только количество пикселей, относящихся к порам в маске. Поэтому можно сделать вывод, что подсчет пористости с помощью обученной модели более точный, нежели подсчет вручную.

Обратная ситуация возникает в случае подсчета количества пор. Из описанного ранее подхода к подсчету данной характеристики очевидно, что не всегда в области находится число пор, кратное медианной площади, так как поры могут пересекаться в разных отношениях и, например, площадь двух пересекающихся пор может быть равна площади трех таких пор. В случае рис. 1а разница невелика все по той же причине – на изображении мало пересекающихся пор. Но в случае рис. 1б пересекающиеся поры встречаются намного чаще, поэтому разница в результатах так велика. При подсчете данной характеристики точнее оказывается ручной метод в случае большого количества пересекающихся пор на изображении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был представлен подход к анализу изображений трековых мембран с использованием методов машинного обучения, а также классических алгоритмов компьютерного зрения. С помощью обученной модели сегментации удалось получить значение меры Жаккара, равное 0.99. Было показано, что при подсчете пористости мембраны обученная модель дает достаточно точный результат, в некоторых случаях даже точнее, чем ручной подсчет. Также было показано, что в

случаях, когда на изображении много пересекающихся пор, алгоритм подсчитывает количество пор с меньшей точностью, чем это делает человек, но лучше, чем это делает описанная программа ImageJ, так как в предложенном подходе хоть и приближенно, но возможно рассчитать количество пор в областях их пересечения. Подсчет количества пор в области их пересечения является отдельной задачей классификации, которую планируется реализовать в дальнейших работах для повышения точности анализа изображений с целью подсчета характеристик мембран.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике” при поддержке Министерства просвещения РФ (АААА-А20-120061890084-9).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флеров Г.Н., Баращенко В.С. // Успехи физических наук. 1974. Т. 114. № 10. С. 351. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0114.197410e.0351>
2. Apel P. // Rad. Measur. 2001. V. 34. № 1. P. 559. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00228-1)
3. Francis M.R., Sarkar R., Roy S., Jaffar S., Mohan V.R., Kang G., Balraj V. // Am. J. Tropical Medicine Hygiene. 2016. V. 95. № 5. P. 1192. <https://doi.org/10.4269/ajtmh.15-0675>
4. Siami G.A., Siami F.S. // Ther. Apher. Dial. 2001. V. 5. № 4. P. 315. <https://doi.org/10.1046/j.1526-0968.2001.00316.x>
5. Gumirova V.N., Abdurashidova G.S., Bedin S.A., Zabalueva N.P., Kuvaitseva M.A., Razumovskaya I.V. // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 2. P. 344. <https://doi.org/10.1134/S1063783415020134>
6. Martin C.R. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 8. P. 1739. <https://doi.org/10.1021/cm960166s>
7. Spohr R. Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications / Wiesbaden: Vieweg–Teubner Verlag, 1990. 274 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-83103-3>

8. *Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Хайбуллин Р.И., Лядов Н.М., Загорский Д.Л., Бедин С.А., Долуденко И.М.* // Микроэлектроника. 2018. № 3. С. 212. <https://doi.org/10.7868/S0544126918030055>
9. *Долуденко И.М., Муслимов А.Э., Хайбуллин Р.И., Загорский Д.Л., Черкасов Д.А.* // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 9. С. 1531. <https://doi.org/10.21883/FIT.2020.09.49782.28H>
10. *Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoyntsyn S.N., Tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V.* // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 4. P. 1375. <https://doi.org/10.3390/app11041375>
11. *Rueden C.T., Schindelin J., Hiner M.C., DeZonia B.E., Walter A.E., Arena E.T., Eliceiri K.W.* // BMC Bioinformatics. 2017. V. 18. № 1. P. 529. <https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z>
12. *Haeri M., Haeri Moh.* // J. Open Res. Soft. 2015. V. 3. p. e1. <https://doi.org/10.5334/jors.bn>
13. *Zhou Z., Rahman Siddiquee M.M., Tajbakhsh N., Liang J.* // Deep Learning in Medical Image Analysis and Multimodal Learning for Clinical Decision Support / Ed. Stoyanov D. et al. Cham: Springer, 2018. P. 3. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00889-5_1
14. *Yakubovskiy P.* Segmentation Models Pytorch. GitHub Repository. 2020.
15. *Ronneberger O., Fischer P., Brox T. U* // Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention – MICCAI 2015 / Ed. Navab N. et al. Cham: Springer, 2015. P. 234. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24574-4_28
16. *Bradski G.* // Dr. Dobb's J. Soft. Tools. 2000. V. 120. P. 122.

Method for Certification of Track Membranes Using Computer Vision

N. V. Kuznetsov^{1, *}, S. A. Bedin^{2, 3, **}

¹*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, 121205 Russia*

²*Moscow Pedagogical State University, Moscow, 119992 Russia*

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

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

***e-mail: bserg5@gmail.com*

When using track membranes for the template synthesis of nanomaterials, it is important to have data on their characteristics (porosity, pore distribution on the surface, etc.). A method for segmentation of track membrane images to search for pores on the surface using the UNet++ model has been implemented. The result of the program is a binary mask, consisting of black and white areas, highlighting the background and pores, respectively. The analysis of masks has shown the possibility of obtaining such characteristics of track membranes as porosity, localization, and the number of pores.

Keywords: track membranes, surface, pores, machine learning, image segmentation.

УДК 532.64:546.311

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НАТРИЯ В РАСПЛАВАХ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Pb–Na МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. Б. С. Карамурзов^a, Х. Х. Калажоков^b, З. Х. Калажоков^b,
М. Х. Понежев^b, В. А. Созаев^c, А. Х. Шерметов^{b, *}, Н. С. Реутская^b

^aРоссийская академия образования, Москва, 119121 Россия

^bКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, 360004 Россия

^cСеверо-Кавказский горно-металлургический институт,
Владикавказ, 362021 Россия

*e-mail: shermetov-astemir@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 11.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии с проведением локального химического анализа, изучены составы поверхностных слоев сплавов бинарной системы Pb–Na. Показано, что свинец и натрий находятся в поверхностных слоях как в металлическом, так и в оксидном состояниях. На поверхности исследованных образцов в большем количестве находятся фрагменты углеводородных, загрязняющих поверхность образца, соединений. Обработка поверхности ионным пучком позволяет лишь уменьшить толщину загрязненного слоя. В отличие от метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии метод растровой электронной микроскопии позволил обнаружить в поверхностных, изученных образцов элементы, входящие в состав подложки: Ca, Fe, Ti, Si, Ni. С повышением температуры положение пика адсорбции натрия смещается по шкале составов. Это связано с диссоциацией крупных квазимолекулярных образований, которые появляются на поверхности при более низких температурах в виде продуктов взаимодействия присутствующих на поверхности Pb, Na, элементов, входящих в состав используемой подложки, а также фрагментов углеводородных соединений, загрязняющих поверхность исследуемых сплавов.

Ключевые слова: адсорбция, система свинец–натрий, составы поверхностных слоев.

DOI: 10.31857/S1028096022070093

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] были получены политермы плотности и поверхностного натяжения бинарной системы Pb–Na. По результатам измерений были построены изотермы поверхностного натяжения и по ним рассчитана адсорбция Na в системе Pb–Na при содержании натрия до 0.5 ат. %. Показано наличие резкого уменьшения поверхностного натяжения в интервале концентраций Na от 0.20 до 0.25 ат. %. (рис. 1).

При этих концентрациях достигается максимум адсорбции натрия, который при повышении температуры смещается в область составов более богатых натрием. Для выяснения причины такого изменения поверхностного натяжения и адсорбции натрия была поставлена задача изучить поверхность кристаллизованных сплавов Pb–Na с содержанием натрия 0.18 и 0.46 ат. % методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Одна из возможных причин подобного поведения – рост содержания квазимолекулярных образований на поверхности образца. Ранее в работе [2] в приближении жесткого монослоя (т.е. без учета возможного изменения плотности в области поверхности) получено уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов типа A–B:

$$\sigma = \sigma_0^{(i)} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \chi_i, \quad (1)$$

где $\sigma_0^{(i)} = \sigma_i^{(0)} \frac{\bar{\omega}_i^{(0)}}{\bar{\omega}_i} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}$; $\chi_i = C_i^\omega \chi_i / C_i \chi_i^\omega$,

C_i и C_i^ω – равновесные концентрации в объемном и поверхностном растворе соответственно группировок типа A–A, B–B и A_{m1} – B_{m2} , связанных квазихимической реакцией:

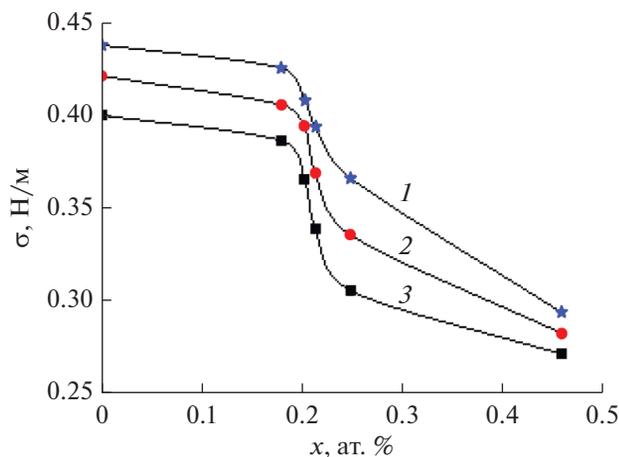


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения расплавов Pb–Na, полученные при температурах 633 (1); 773 (2) и 923 К (3) в зависимости от содержания натрия в составе.

$$\gamma_1(A-A) + \gamma_2(B-B) = \gamma_3(A_{m1} - B_{m2}).$$

Концентрации можно найти из решения системы уравнений, выражающих: нормировку концентраций; закон действия масс; сохранение числа частиц i -го сорта, для объемного и поверхностного растворов.

Подобный подход (1) позволяет объяснить особенности изотерм поверхностного натяжения и адсорбции натрия в системе Pb–Na. Данные о влиянии малых добавок к свинцу необходимы при разработке жидкокристаллических теплоносителей и припоев для пайки тугоплавких металлов [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

До ионной очистки в поверхностном слое образца сплава регистрируют, в основном, компоненты, загрязняющие его – углерод и кислород в различных соединениях.

Очистка поверхности образца проведена в течение 20 мин ионами Ag^+ с энергией 500 эВ в условиях вакуума $\sim 10^{-7}$ Па. Очистка поверхности позволяет удалить загрязнения не полностью. В табл. 1 приведены результаты анализа состава поверхности сплавов Pb–Na с содержанием натрия 0.18 и 0.46 ат. % методом РФЭС. Для устранения влияния заряженной поверхности на расчет энергии связи электронов с ядром атома во

время экспериментов методом РФЭС была проведена калибровка с использованием пика высокого разрешения C 1s относительно связи C–H (284.8 эВ) в качестве реперного. Для иллюстрации на рис. 2 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр поверхности сплава на основе свинца с добавкой 0.18 ат. % натрия после очистки поверхности ионами аргона. Видно, что на поверхности образца даже после очистки присутствуют кислород, углерод, свинец, хлор и натрий. Углерод входит во фрагменты органических загрязнений.

Рассмотрим подробнее спектр в высоком разрешении дублета свинца Pb 4f (рис. 3). Энергия связи электронов, дающих вклад в основные пики дублета Pb 4f_{5/2} и Pb 4f_{7/2} и соответствующие металлическому состоянию, равны 141.8 и 136.9 эВ соответственно. На металлическое состояние большей части свинца указывает также энергия расщепления [4], равная 4.9 эВ. Остальная часть свинца представляет собой смешанный оксид, о чем говорит энергия связи менее интенсивной составляющей пика Pb 4f_{7/2}, равная 137.8 эВ [5, 6].

Как видно из рис. 4, зарегистрированный спектр натрия по величине сравним с уровнем шума из-за того, что его содержание в поверхностном слое сплава очень мало и близко к концентрации фрагментов, загрязняющих поверхностный слой. Низкая интенсивность сигнала от линии Na 1s не позволяет точно идентифицировать химическое состояние атомов натрия. Величина пика и значительное смещение в область высокой энергии связи позволяют предположить, что в поверхностном слое сплава атомы натрия находятся в соединениях Na₂O (1072.5 эВ), NaOH (1072.6 эВ) и NaCl (1071.9 эВ) [6].

Из анализа спектра на рис. 2 следует, что и углерод находится в поверхностном слое в различных состояниях. Для выяснения, какие именно это соединения, рассмотрим спектр C в высоком разрешении, представленный на рис. 5. Согласно этим данным, в поверхностном слое исследуемого сплава углерод находится в составе оксидов и фрагментов углеводородных соединений: CO, CO₂, CH⁻ и др.

О состояниях кислорода на поверхности расплавов изученных составов можно сделать заключение по спектру в высоком разрешении вблизи пика O 1s, который представлен на рис. 6. Легко

Таблица 1. Результаты анализа составов поверхностей сплавов Pb–Ni с различным содержанием натрия, полученные методом РФЭС

Сплав, ат. % Na	Содержание элементов, ат. %	O	C	Cl	Pb	Na
0.18	В поверхностном слое x^{σ}	44.52	39.33	5.5	8.42	2.22
	В объеме x	–	–	–	99.82	0.18
0.46	В поверхностном слое x^{σ}	36.66	42.14	9.91	9.45	1.84
	В объеме x	–	–	–	99.56	0.44

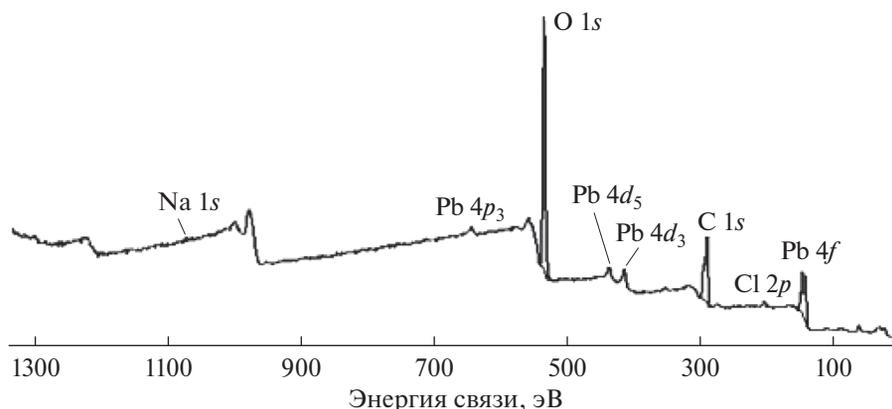


Рис. 2. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % после ионной очистки.

увидеть, что кислород находится в соединениях OH, CO, CO₂, PbO, PbO₂, Na₂O, NaOH.

Из полученных методом РФЭС данных видно, что на поверхности сплавов на основе свинца с содержанием натрия 0.18 и 0.46 ат. % в большем количестве присутствует кислород и углерод, а хлор, свинец и натрий содержатся в гораздо меньшем количестве. Малое содержание свинца в поверхностном слое сплавов может быть следствием того, что анализирующие электроны, проходя через толстый слой оксидов углерода (CO, CO₂ и так далее) испытывают значительные потери, что уменьшает интенсивность потока электронов основных элементов — свинца и натрия. Натрия в свободном состоянии в поверхностных слоях очень мало, а в объеме образца натрия практически не обнаружен. Вместе с тем эксперименты по РФЭС показывают избыточное содержание натрия на поверхности — 2.22 и 1.84 ат. %, что, соответственно, в 12 и в 4 раза больше концентрации

натрия в объеме. Вероятно, это связано с тем, что в результате адсорбции натрия, как поверхностно активное вещество, практически весь выходит из объема сплава в поверхностный слой. Интересно, что такое малое содержание натрия оказывает заметное изменение поверхностного натяжения сплава, несмотря на значительное загрязнение поверхности образца. Это указывает на необходимость более детального исследования процессов, происходящих в системе Pb–Na с содержанием натрия от 0.18 до 0.46 ат. %.

Для оценки аналитических возможностей метода РФЭС для изучения поверхностей металлических сплавов были проведены исследования различных участков поверхностей сплавов, содержащих 0.180, 0.203 и 0.214 ат. % натрия (табл. 2).

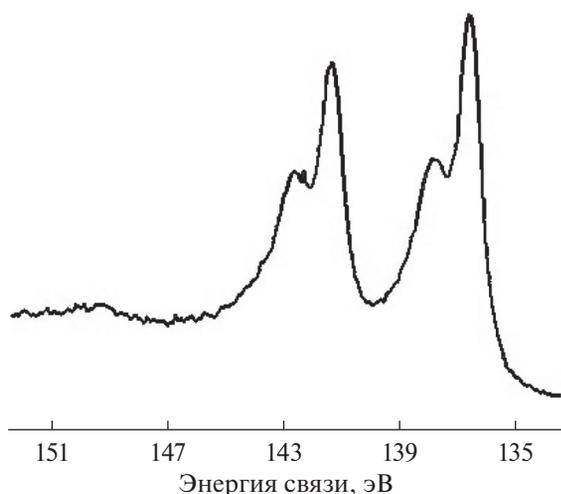


Рис. 3. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика Pb4f.

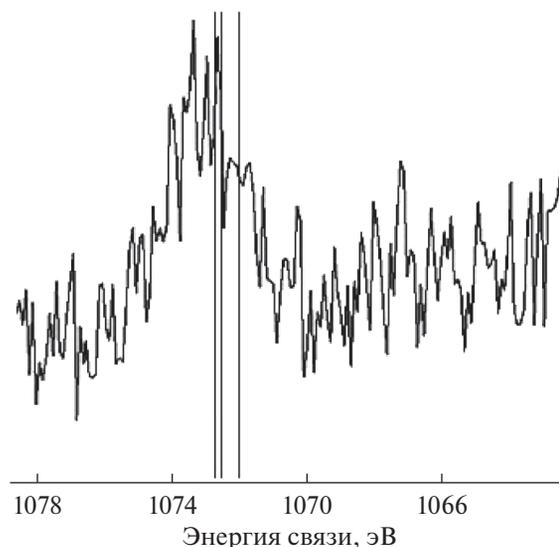


Рис. 4. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика Na1s. Наиболее значимые пики соответствуют соединениям: 1 – Na₂O (1072.5 эВ); 2 – NaOH (1072.6 эВ); 3 – NaCl (1071.9 эВ).

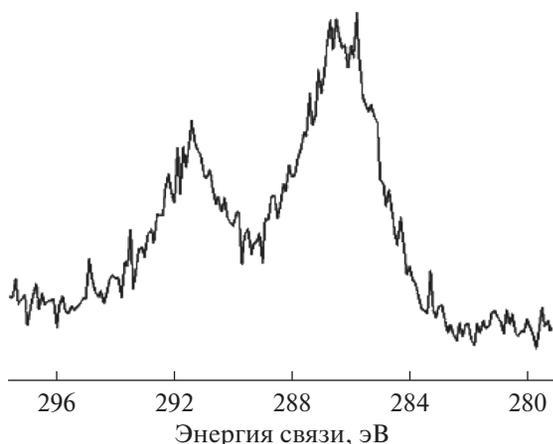


Рис. 5. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика C1s.

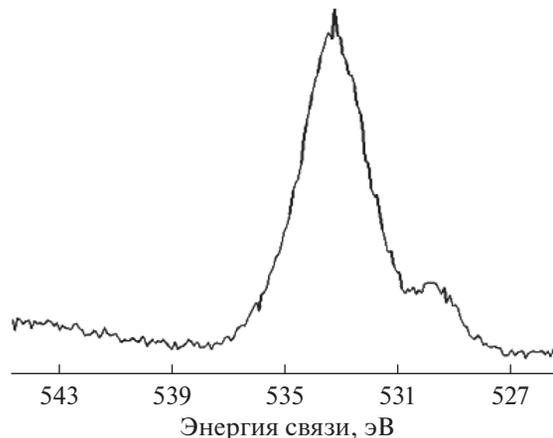


Рис. 6. Спектр поверхности Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % в высоком разрешении вблизи пика O1s.

Анализ результатов показал, что на поверхности образца в большом количестве присутствует кислород и свинец. По спектрам РФЭС видно, что на поверхности присутствует и углерод, однако методом РЭМ он не был обнаружен. Такое противоречие, по-видимому, связано с тем, что углерод локализован в тонком (моноатомном) поверхностном слое, а другие элементы, например, кислород, содержатся как в поверхностном слое, так и в объеме образца. Для описания этих результатов можно воспользоваться формулой Сиха и Денча, которая выражает связь между средней длиной пробега электрона и энергией анализирующего электрона E [7]:

$$\lambda_{cp} = 0.41\sqrt{Ea^3}, \quad (2)$$

где a – размер атома, определяемый из соотношения

$$10^3 \rho_m N_A a^3 = A_m. \quad (3)$$

Здесь E – кинетическая энергия анализирующих электронов; ρ_m – плотность изучаемого сплава; N_A – число Авогадро, A_m – средний атомный вес атомов кристаллической решетки вещества.

В процессе изучения образцов методом РФЭС использованы фотоны с энергиями порядка нескольких кэВ. При использовании метода РЭМ наиболее интенсивные линии вторичных электронов, которые могут быть возбуждены первичными электронами, имеют значительно более высокие энергии, чем в случае РФЭС. Например, энергия анализирующих электронов E , применяемых для исследования образцов из свинца методами РЭМ и РФЭС, равна примерно 2400 и 136 эВ соответственно. Это означает, что толщина слоя l_0 , который можно проанализировать методом РФЭС, меньше толщины слоя l_0 , анализируемого методом РЭМ. Другими словами, сигнал, полученный методом РФЭС, будет всегда более слабым, чем полученный методом РЭМ, из-за разной проникающей способности используемых электронов. Из сказанного понятно, что метод РЭМ дает усредненную информацию о составе более глубоких приповерхностных слоев по сравнению с методом РФЭС. Поэтому в спектрах РЭМ присутствует в большом количестве, наряду со свинцом, и другие элементы: Ca, Fe, Ti, Si, Ni – они, вероятнее всего, попадают в зону анализа из подложки при относительно больших энергиях

Таблица 2. Результаты изучения поверхности образцов методом РЭМ

Сплав, ат. % Na	Содержание элементов, ат. %									
	O	Pb	Ca	Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Si	
0.180	Зона 1	66.4	23.6	–	–	–	–	–	–	–
	Зона 2	67	33	–	–	–	–	–	–	–
	Зона 3	61.8	38	0.2	–	–	–	–	–	–
0.203		90.1	9.9	–	–	–	–	–	–	–
0.180		76.8	23.2	–	–	–	–	–	–	–
0.214		22.1	77.1	0.9	0.5	0.2	0.2	–	–	–
0.214		37.3	–	1.0	31.3	15.3	1.4	5.2	4.2	4.0

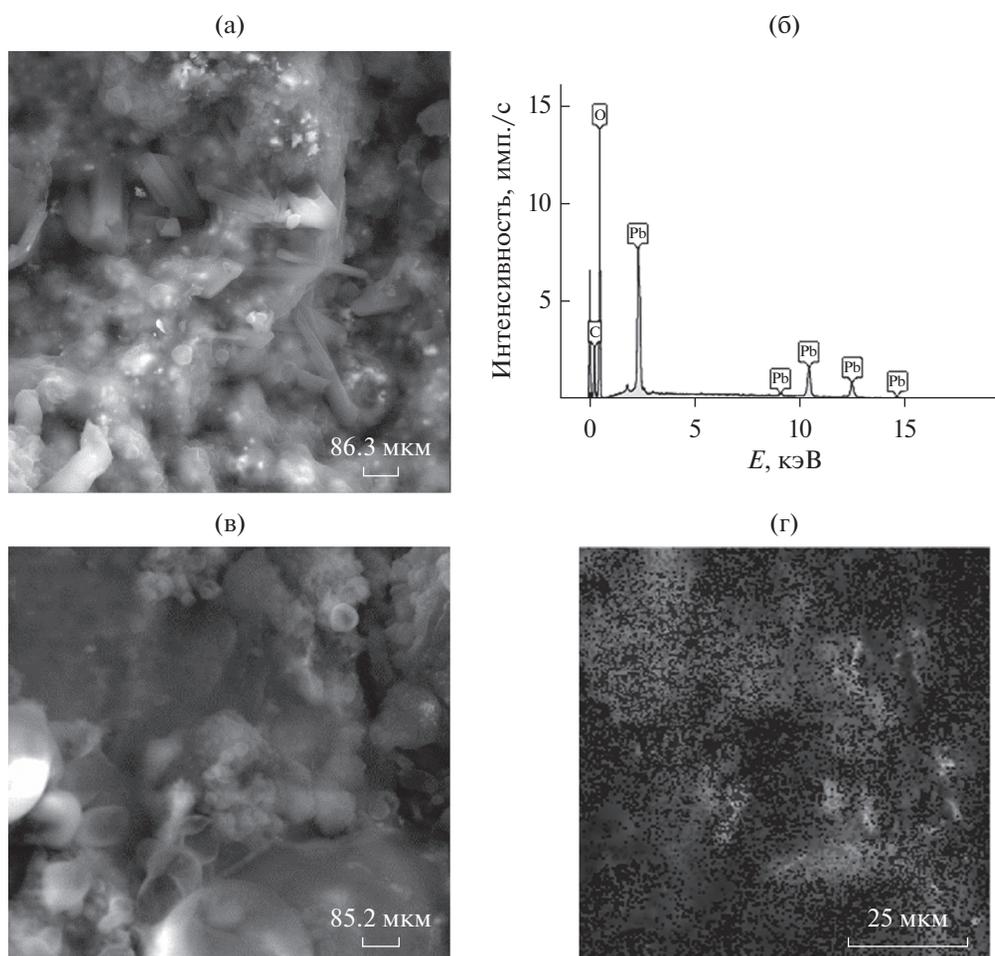


Рис. 7. Результаты исследования поверхности капли расплава Pb–Na с содержанием натрия 0.18 ат. % методом РЭМ: морфология поверхности при увеличении в 2400 (а) и 2440 (в) раз; количественный анализ поверхности расплава (б): O – 66.4 мас. %, Pb – 33.6 мас. %; карта химических элементов на поверхности капли расплава (г).

анализирующих электронов. Одновременно с этим метод РЭМ показывает практически нулевое содержание натрия в поверхностном слое. Полученные методом РЭМ результаты позволяют высказать предположение о “пятнистом” строении самого поверхностного мономолекулярного слоя, т.е. на поверхности молекулярного слоя различные соединения расположены неравномерно, в виде пятен. Подтверждением этого являются результаты исследований, которые представлены на рис. 7. Морфологию и элементный состав образцов, представленных на рис. 7, исследовали на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA3LMN с ЭДС-микронзондом для химического анализа (Нальчик, КБГУ). Полученные результаты указывают на протекание в системе Pb–Na сложных адсорбционных процессов при малых добавках натрия. Кроме того, в работах [8–11] имеются свидетельства структурных превращений и немонотонных изменений состава поверхностных слоев металлических расплавов. В работах [12–15] отмечается, что по-

верхность образцов подвержена структурным изменениям. Проведение таких исследований с построением диаграммы состояния этой системы для поверхностного слоя является самостоятельной и весьма актуальной задачей.

ВЫВОДЫ

Методами РФЭС и РЭМ изучены составы поверхностей бинарных сплавов Pb–Na с малым (0.18 и 0.46 ат. %) содержанием натрия. Результаты, полученные этими методами, существенно различаются. К примеру, методом РФЭС на поверхности образцов заметен сигнал от натрия, тогда как на тех же поверхностях, изученных методом РЭМ, натрия не был обнаружен.

Важным аспектом подготовки поверхности образцов к исследованиям является их очистка. Скопления оксидов углерода, остаточных ОН-групп и углеводородных соединений на поверхности выбранных сплавов были настолько велики, что выделить линии основных элементов со-

става образцов удалось только после их ионной очистки.

При изучении поверхности образца методом РЭМ было отмечено присутствие элементов из подложки (Ca, Fe, Ti, Si, Ni), которые диффундируют на поверхность образца. По результатам РФЭС свинец и натрий на поверхности присутствуют в виде оксидов, PbO, PbO₂, Na₂O, NaOH. Кроме них на поверхности обнаружено наличие NaCl в заметном количестве, происхождение которого не известно. Однако итоги исследований одних и тех же образцов двумя методами не совпадают, поскольку методами РФЭС и РЭМ получена информация о составе поверхностного слоя различной толщины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карамурзов Б.С., Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Известия РАН. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 6. С. 845.
2. Карамурзов Б.С. Поверхностное натяжение, плотность и работа выхода электрона легкоплавких бинарных систем на основе галлия: Дис. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Нальчик: КБГУ, 1975. 208 с.
3. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасцаев Б.Д. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 48.
4. Gokagac G., Kennedy B.J. // Electroanal. Chem. 1993. V. 355. Iss. 1–2. P. 71. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80287-R](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80287-R)
5. Bozack M.J., Bryant K.W., Elemental Lead by XPS // Surf. Sci. 1992. V. 1. P. 324.
6. Morgan, W.E., van Wazer, J.R. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 7. P. 964.
7. Сух М.П., Бриггс Д., Ривьер Дж.К., Хофман С. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600с.
8. Kholzakov A.V., Shabanova I.N., Ponomarev A.G. XPS-studies of structural transformation and relaxation processes in transition metal melts // Vacuum. 1999. V. 53. № 1–2. P. 79.
9. Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomarev A.G. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2001. V. 114–116. P. 603. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00361-3](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00361-3)
10. Сапожников Г.В., Холзаков А.В., Шабанова И.Н., Пономарев А.Г. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2004. № 10. С. 63.
11. Холзаков А.В., Пономарев А.Г. // Хим. физ. мезоскопия. 2013. Т. 15. № 4. С. 622.
12. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 370 с.
13. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В. // ФММ. 1992. № 9. С. 111.
14. Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г., Кальво-Дальборг М., Дальборг У. // Расплавы. 2020. № 1. С. 3.
15. Баум Б.А. Металлические жидкости // М.: Наука, 1979. С. 120.

Study of Sodium Adsorption in Melts of the Pb–Na Binary System by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Methods

B. S. Karamurзов¹, Kh. Kh. Kalazhokov², Z. Kh. Kalazhokov², M. Kh. Ponegeev², V. A. Sozaev³, A. Kh. Shermetov^{2,*}, N. S. Reutskaya²

¹Russian Academy of Education, Moscow, 119121 Russia

²Kabardino-Balkarian State University H.M. Berbekova, Nalchik, 360004 Russia

³North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz, 362021 Russia

*e-mail: shermetov-astemir@rambler.ru

The surface layers composition of the Pb–Na alloys have been studied using X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy with a device for local chemical analysis. It is shown that lead and sodium are in the surface, both in the metallic and in the oxide states. Fragments of hydrocarbon compounds polluting the sample surface are found in larger quantities in the surfaces of the studied samples. Surface treatment with an ion beam only reduces the thickness of the contaminated layer. In contrast to the method of X-ray photoelectron spectroscopy, the scanning electron microscopy method made it possible to detect elements that are part of the substrate in the surfaces of the studied samples: Ca, Fe, Ti, Si and Ni. It was observed that the sodium adsorption peak position with the temperature increase shifted on the composition scale. That fact is associated with the dissociation of large quasi-molecular formations that appear on the surface at lower temperatures in the form of interaction products of Pb, Na, elements present on the surface of the substrate used, as well as fragments of hydrocarbon compounds polluting the surface of the alloys under study.

Keywords: adsorption, lead-sodium system, surface layers composition.

УДК 544.723.5

ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛООКСИДНОЙ СИСТЕМЫ Au/Al₂O₃/Mo(110) ЗА СЧЕТ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ЗАРЯДА СКВОЗЬ ОКСИДНУЮ ПЛЕНКУ

© 2022 г. Т. Т. Магкоев*

ФГБОУ ВО “Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова”,
Владикавказ, 362025 Россия

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 30.01.2022 г.

Формирование наночастиц золота на поверхности пленки оксида алюминия, образованной на кристалле Mo(110), и окисление молекул оксида углерода на их поверхности исследовано в условиях сверхвысокого вакуума методами электронной оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов, инфракрасной абсорбционной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, термопрограммируемой десорбции и измерения работы выхода. Основной акцент сделан на изучении эффективности процесса окисления молекул CO в зависимости от толщины оксидной пленки между Mo и нанесенными частицами Au с целью установления возможного влияния на данный процесс эффекта туннелирования заряда сквозь оксидную диэлектрическую прослойку. Достигнута наибольшая степень идентичности структурных, электронных и адсорбционных свойств систем Au/Al₂O₃/Mo(110). При различных толщинах пленки оксида алюминия (2, 4, 6, 8 монослоев), показано, что эффективность окисления молекул CO, определяемая как доля молекул CO₂ относительно CO, десорбируемых в газовую фазу в процессе измерений спектров термодесорбции, экспоненциально уменьшается с ростом толщины пленки оксида. Принимая во внимание установленный факт, что эффективность окисления CO зависит от величины избыточного заряда, приобретаемого наночастицей золота, можно сделать заключение, что туннелирование заряда сквозь оксидную прослойку повышает эффективность реакции на поверхности соответствующей металлооксидной системы.

Ключевые слова: реакции на поверхности, наночастицы металла, окисление оксида углерода, туннелирование заряженных частиц.

DOI: 10.31857/S1028096022070123

ВВЕДЕНИЕ

Металлические наночастицы на оксидах используют в различных областях, одной из которых является гетерогенный катализ, применяемый, в частности, для нейтрализации выбросов двигателей внутреннего сгорания, газовых источников энергии, очистки атмосферы промышленных и жилых помещений и др. [1–3]. Это мотивирует обширные исследования модельных катализаторов на металлической или оксидной подложке для лучшего понимания элементарных стадий, связанных с реакциями на их поверхности [2]. Одним из ключевых факторов, активирующих реакции на поверхности нанесенной металлической частицы, является величина заряда, приобретенного за счет переноса заряда между оксидной подложкой и частицей [3–5]. Например, для частицы Au на подложке из TiO₂(110) с

помощью теоретических расчетов методом функционала плотности было показано [6], что для обогащенной титаном поверхности перенос электрона происходит от шестикратно координированного атома Ti к атому Au, тогда как для обогащенной кислородом поверхности происходит обратный перенос от атома Au – к поверхностным и внутренним атомам кислорода. Этот процесс тесно связан с каталитическими свойствами системы Au/TiO₂. Аналогичная ситуация имеет место для Au, нанесенного MgO, для которого был выявлен [7] частичный перенос заряда с поверхности оксида на кластер золота, что играет существенную роль в активации наноразмерных кластеров золота в качестве катализаторов реакции окисления CO. Позже [8] обнаружили, что оксид магния является эффективным донором электронов для частиц Au за счет переноса заряда

от анионных вакансий (*F*-центров), что также активирует их в качестве катализаторов окисления СО. Каталитическая активация частиц Au, нанесенных на LiF, путем переноса заряда от анионных вакансий также недавно была продемонстрирована в работе [9]. Отрицательно заряженные наночастицы Au, как считается, активнее адсорбируют кислород и активируют связь O—O [10], а также способствуют активации СО [11]. Для металлических частиц, нанесенных на наноструктурированные оксидные слои, выращенные на металлических подложках, имеется дополнительный канал переноса заряда между металлической подложкой и металлическими частицами посредством туннелирования электронов сквозь промежуточный слой оксида [12]. Например, осаждение Cs на тонких пленках оксида алюминия, нанесенных на Mo(110), вызывает довольно большие (0.9–1.1 эВ) положительные сдвиги в кинетической энергии оже-перехода *KVV*O и энергии связи O 1s, Al 2p [13]. Осаждение алюминия на слой оксида алюминия, выращенный на NiAl(110), приводит к сдвигу энергии связи Al 2p, O 1s и O 2p в сторону более высоких значений на 0.47 ± 0.03 эВ [14]. Аналогичный сдвиг в сторону более высокой энергии связи на 0.5 эВ был обнаружен при нанесении V на такую же поверхность оксида алюминия [15]. С учетом того, что Cs, Al и V имеют низкую работу выхода, ожидаемо, что перенос заряда будет происходить от Mo к Cs [16], от NiAl к Al [14] и от NiAl к V [15].

Эти и подобные исследования в основном касаются “статического” состояния частиц на подложке, при котором туннелирование электронов через оксидную прослойку не оказывает заметного влияния на свойства систем рассматриваемого типа. Целью настоящей работы являлось установить характер влияния туннелирования заряда сквозь оксидную пленку на особенности реакции наночастиц металла, нанесенных на ее поверхность. Для нивелирования посторонних процессов, вызванных взаимодействием металла с оксидом и тем самым маскирующих возможный туннельный эффект, выбраны благородный металл (Au) и стабильный оксид (Al_2O_3), а также простые хорошо изученные реагенты (СО и O_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены в модифицированной сверхвысоковакуумной системе VG Escalab МП (давление остаточных газов: 3×10^{-10} мбар), в которой реализованы методы электронной оже-спектроскопии с помощью однокаскадного цилиндрического анализатора с коаксиальной пушкой (Riber); дифракции медленных электронов (Varian) с использованием четырехсеточной электронной оптики; инфракрасной спектроскопии в режиме скользящего падения луча (ИК-спектро-

скопии); температурно-программируемой десорбции (ТПД) с использованием квадрупольного масс-спектрометра (Hiden Analytical); измерения работы выхода по методу Андерсона и атомно-силовой микроскопия (АСМ) с применением нанозонда Scienta Omicron Nanoprobe, позволяющим реализовывать четырехконтактные измерения наноструктур. Эксперименты методом ИК-спектроскопии были проведены на Фурье-спектрометре Nicolet-Nexus 870 с использованием *P*-поляризованного света, применение которого обеспечивает чувствительность к колебаниям молекул, перпендикулярных к плоскости поверхности адсорбента. Такие колебания происходят, как правило, в системах, где двухатомные полярные молекулы, такие как СО, адсорбированы вертикально или под наклоном на большинстве металлических и неметаллических подложек [17].

В настоящей работе пленка оксида алюминия контролируемой толщины и структуры формировали на поверхности кристалла Мо, поддерживаемой при повышенной температуре, с помощью хорошо известной процедуры реактивного термического испарения атомов алюминия из ячейки Кнудсена в атмосфере кислорода при парциальном давлении порядка 10^{-7} мбар [18]. Выбор Мо обусловлен близостью параметров решетки Mo(110) и $\alpha-Al_2O_3(1000)$ и его тугоплавкостью, что допускает высокотемпературную термическую обработку, необходимую для формирования структурно упорядоченных пленок $\alpha-Al_2O_3$. Это позволяет получить эпитаксиальные пленки даже очень малой толщины. Толщину пленки θ оценивали с погрешностью $\sim 15\%$ посредством измерения потока атомов алюминия по изменению частоты кварцевого резонатора и ослаблению интенсивности оже-сигнала перехода *MNV* (188 эВ) при росте оксидной пленки в соответствии с процедурой [18, 19]. Регистрация частоты выполнена с помощью частотомера QCM-D NanoScience Instruments. Величина потока осаждаемых атомов Al дополнительно была проконтролирована по изменению работы выхода подложки Мо при росте субмонослойной пленки алюминия [20]. Атомы Au наносились на пленки оксида алюминия термическим напылением массивного Au (чистота: 99.9999%) из ячейки Кнудсена на подложки, поддерживаемые при комнатной температуре, с последующим отжигом до 500 К в течение 3 минут для достижения равновесного состояния. Величина покрытия Au определена с помощью кварцевого резонатора и по ослаблению оже-сигнала подложки O *KVV* (502 эВ). За один монослой условно был принят слой с поверхностной концентрацией атомов Au 1.45×10^{15} см⁻². Молекулы СО и O_2 контролируемым образом были поданы в сверхвысоковакуумную

камеру из резервуаров, содержащих соответствующие газы высокой степени очистки. Было принято, что экспозиция 1 Л соответствует 10^{-6} Торр · с. Конструкция экспериментальной установки, в которой кристалл Мо был установлен соосно с кварцевым резонатором, позволяла охлаждать образец до 90 К через присоединенный резервуар, наполняемый жидким азотом, и нагревать до умеренных температур (1000–1500 К) путем пропускания тока через образец и высоко-температурный прогрев до 2700 К электронной бомбардировкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вероятность туннелирования электронов через оксидный диэлектрический слой экспоненциально зависит от его толщины, поэтому измерения эффективности окисления СО на поверхности Au/Al₂O₃/Мо были проведены при различной толщине межслойного слоя оксида алюминия: в 2, 4, 6 и 8 монослоев. Поскольку реакция на поверхности адсорбента крайне чувствительна к состоянию поверхности, необходимо было обеспечить идентичность структурных, электронных и адсорбционных свойств поверхности пленок оксида алюминия, а также свойств Au/Al₂O₃. Согласно литературным данным, пленка оксида алюминия толщиной в 2 монослоя обладает свойствами, сходными со свойствами объемного оксида алюминия [18, 19, 21–23]. Более того, с дальнейшим увеличением толщины (более двух монослоев) пленка приобретает диэлектрические свойства [24–26]. Картины дифракции медленных электронов от пленок оксида алюминия толщиной 2, 4, 6 и 8 монослоев практически идентичны и демонстрируют гексагональную симметрию, соответствующую α -Al₂O₃(1000), подобно наблюдаемой в работах [18, 19, 27] (рис. 1а, 1б). Положение межатомного оже-перехода алюминия, а также его интенсивность по отношению к оже-линии O KVV практически идентичны для пленок оксида алюминия различной толщины. Это указывает на то, что стехиометрия оксидных пленок одинакова.

Более точной проверкой состояния поверхности пленок оксида алюминия является изучение адсорбционных свойств тестовых молекул, например, СО [28]. Одним из наиболее чувствительных методов для изучения таких свойств является ИК-спектроскопия из-за высокого разрешения и чувствительности к адсорбированным молекулам, колебательные свойства которых чрезвычайно зависят от деталей структурного и электронного состояний адсорбента [17]. ИК-спектры в области внутримолекулярных колебаний СО, адсорбированных при насыщающем покрытии (экспозиция 200 Л) на пленках оксида

алюминия выбранной толщины, охлажденных до 90 К, приведены на рис. 2. Видно, что спектры подобны, что свидетельствует о том, что состояние поверхности пленки оксида алюминия при всех исследованных толщинах практически одинаково. Поскольку известно, что СО не адсорбируется на регулярных участках оксида алюминия при 90 К [29], наблюдаемая ИК-линия поглощения, вероятно, связана с тем, что молекулы СО преимущественно адсорбируются на дефектах поверхности оксида [30]. Одинаковое энергетическое положение ИК-линии поглощения, ее интенсивность и полуширина позволяют предположить, что природа дефектов и их плотность одинаковы для всех исследованных пленок оксида алюминия. Довольно низкая интенсивность ИК-линии относительно фона указывает на то, что плотность дефектов довольно низкая. Наиболее вероятной природой таких дефектов являются анионные вакансии, которые существуют в определенной степени даже в случае структурно упорядоченных, преимущественно стехиометрических пленок оксида алюминия, выращенных путем реактивного осаждения [31]. Они стимулируют адсорбцию молекул СО на поверхности оксида алюминия за счет переноса заряда с F-центра подложки на антисвязывающую $2p^*$ -орбиталь молекулы СО – процесс незначительный на регулярных центрах идеальной подложки α -Al₂O₃(1000) [32].

Морфология слоев Au, нанесенных в количестве эквивалентном 0.7 монослоя на пленки оксида алюминия различной толщины, поддерживаемые при 500 К для достижения равновесия, сходна, как видно из соответствующих изображений АСМ (рис. 1в, 1г). Это подтверждается подобием отношения интенсивностей оже-линии Au VVV к Al LVV (рис. 1д, 1е) – величины, характеризующей относительную площадь подложки, покрытой адсорбатом [19, 33]. Эффективный размер частиц Au, как видно из рис. 1в, 1г, составляет порядка 5 нм в латеральном направлении и 5 нм вдоль нормали к поверхности. Согласно теоретическим расчетам [34, 35], Au связывается с α -Al₂O₃(1000) ионной связью при субмонослойном покрытии, в то время как при покрытии большей толщины, когда образуются трехмерные островки, характер связи металла с оксидом становится более ковалентным (из-за поляризационного эффекта). Особенностью нанесенных на поверхность оксида частиц Au является их, как правило, нейтральный характер на регулярных участках поверхности [12, 36, 37]. Гексагональная симметрия поверхности пленки оксида алюминия, наблюдаемая на картинах дифракции медленных электронов (рис. 1а, 1б), не зарегистрирована на АСМ-изображениях наночастиц золота, нанесенных на поверхность оксида (рис. 1в, 1г). Это следует связать с тем, что для АСМ наблюда-

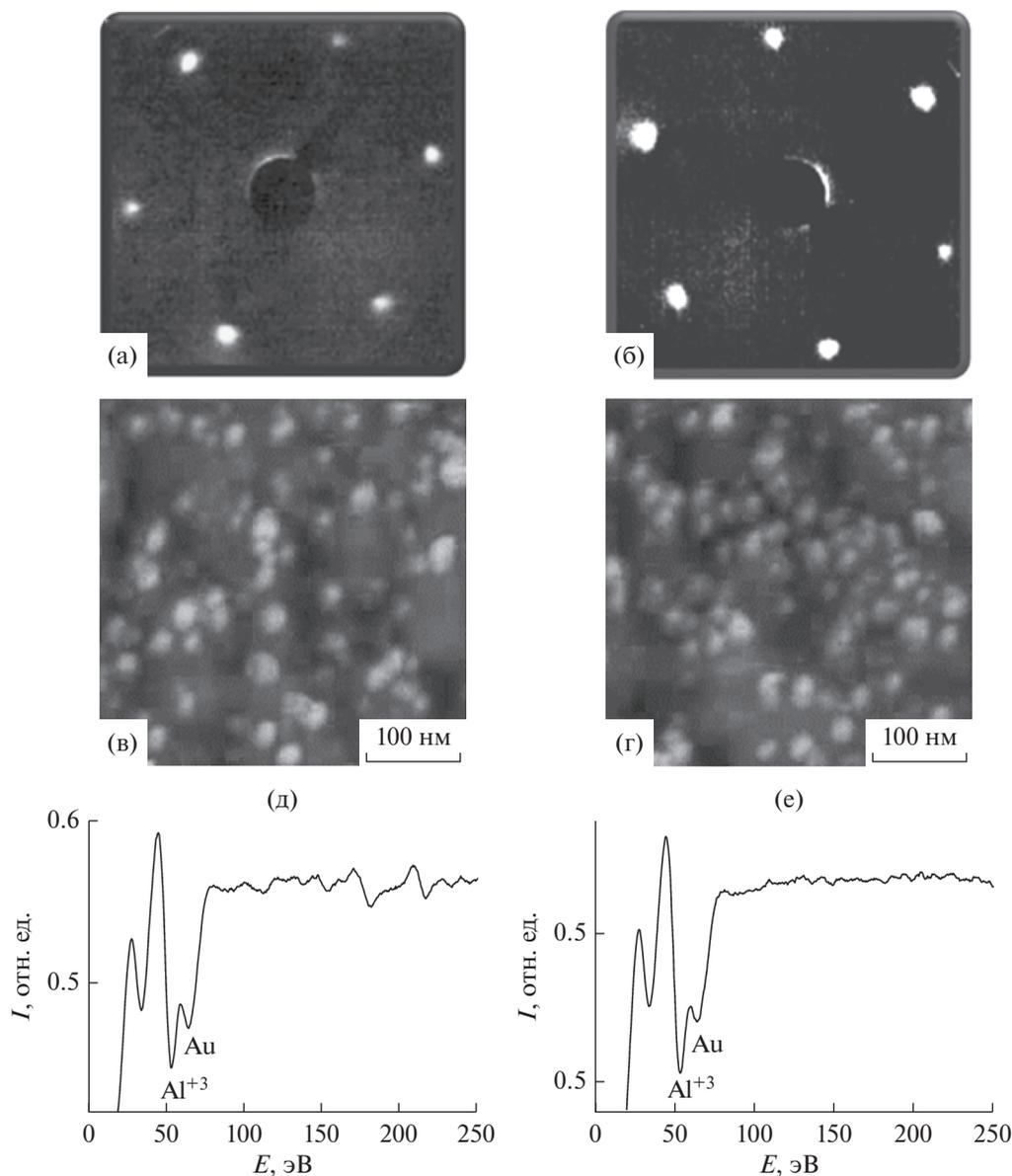


Рис. 1. Картины дифракции медленных электронов от оксида алюминия толщиной 2 (а) и 8 (б) монослоев на поверхности Мо. АСМ изображения (в, г) поверхностей оксида указанной толщины, покрытых слоем золота толщиной 0.7 монослоя; соответствующие оже-спектры (д, е).

емые поверхности обладали более неравномерным рельефом, следовательно, сканирование проходило в условиях постоянного меняющегося рельефа, что не позволяет достичь атомного разрешения.

Для более точной проверки, зависит ли состояние частиц Au от толщины пленки оксида алюминия, адсорбция молекул CO, как тестовых частиц, была исследована с помощью ИК-спектроскопии при экспозиции порядка 100 Л. Все зарегистрированные в этих условиях спектры, состоящие из колебательной линии CO, практически идентичны друг другу (рис. 3). С учетом чрез-

вычайной чувствительности молекулярных колебательных мод к деталям атомной и электронной структуры подложки [17] наблюдаемое сходство ИК-спектров свидетельствует об одинаковом морфологическом и структурном состоянии частиц Au, независимо от толщины пленки оксида алюминия. Поскольку CO практически не адсорбируется на регулярной поверхности Au при используемых условиях [38], наблюдаемая линия поглощения может быть отнесена к молекулам, связанным с низкокоординированными центрами в наноразмерных кластерах Au, а также к межфазной границе раздела металл/оксид, в русле многочисленных интерпретаций, сделанных для

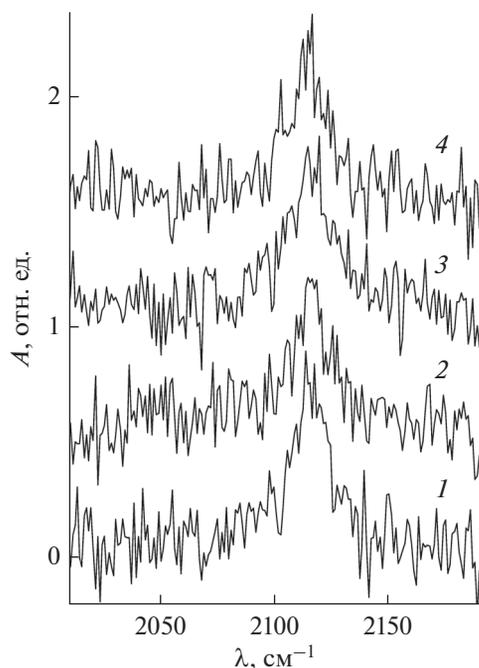


Рис. 2. ИК-спектры СО, полученные после экспозиции 200 Л, на поверхности пленок оксида алюминия толщиной в 2 (1), 4 (2), 6 (3) и 8 (4) монослоев.

этого и других типов частиц Au на оксидных подложках [12, 29, 38–40]. Более низкое значение волнового числа СО на Au (2098 см^{-1}), по сравнению с таковым на поверхности оксида алюминия (2115 см^{-1}), может быть обусловлено более высокой степенью переноса заряда от Au, чем от анионной вакансии оксида, на антисвязывающую $2\pi^*$ -орбиталь молекулы СО.

Постадсорбция кислорода на поверхности системы СО/Au/ Al_2O_3 при экспозиции 100 Л и температуре 90 К приводит к смещению линии поглощения СО на $5\text{--}6\text{ см}^{-1}$ в более коротковолновую область без заметного изменения ее интенсивности. Такое довольно незначительное изменение волнового числа вряд ли может быть приписано смещению молекулы в другой адсорбционный центр, вызванное адсорбцией кислорода. В последнем случае колебательный сдвиг был бы более значительным [41]. Поскольку известно, что молекулярный кислород диссоциирует на ультрамалых частицах Au [3], наблюдаемый сдвиг ИК-линии можно объяснить снижением заселенности антисвязывающей $2\pi^*$ -орбитали СО вследствие переноса заряда на $2p$ -уровень атома кислорода, обладающий более высоким сродством к электрону [42]. Наблюдаемая довольно низкая чувствительность ИК-спектров СО к постадсорбции O_2 позволяет предположить, что монооксид углерода и кислород не конкурируют за центр адсорбции на поверхности частицы золота

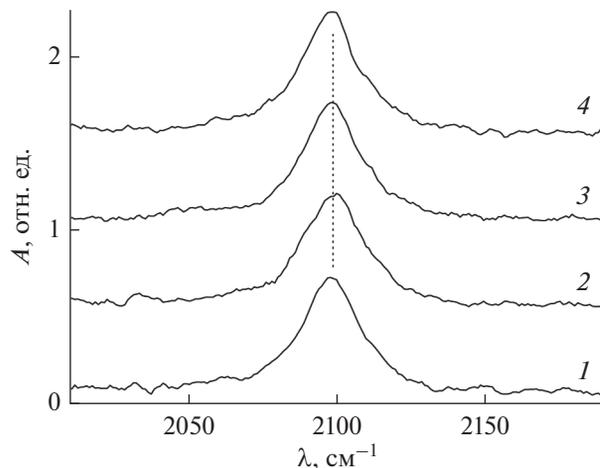


Рис. 3. ИК-спектры СО на поверхности нанесенных на пленку оксида алюминия толщиной 2 (1), 4 (2), 6 (3) и 8 (4) монослоев кластеров золота (с эффективным покрытием, эквивалентным 0.7 монослоя), поддерживаемых при температуре 90 К. Значение волнового числа k максимума линии поглощения во всех случаях составляет 2098 см^{-1} . Экспозиция составляла 100 Л.

при 90 К. Вместо этого они, вероятно, находятся в соседних адсорбционных центрах, слегка влияя друг на друга, что и проявляется в наблюдаемом незначительном сдвиге ИК-линии поглощения. Согласно расчетам [43], преимущественным адсорбционным центром атомарного кислорода является полость, образованная четырьмя атомами Au, в то время как СО связывается с низкокоординированными атомами кластера Au.

Более выраженный эффект, в конечном итоге приводящий к молекулярному превращению $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, появляется при нагревании, стимулирующем миграцию адсорбированных частиц по поверхности и их активацию. Спектры ТПД для СО и CO_2 , полученные при непрерывном воздействии на систему СО/Au/ Al_2O_3 кислорода, напускаемого в вакуумную камеру до парциального давления 10^{-6} мбар, приведены на рис. 4а, 4б. Скорость изменения температуры была выбрана равной 1 К/с для обеспечения равновесности процесса, а масс-спектрометр был настроен для одновременной регистрации сигналов с молекулярной массой 28 (СО) и 44 (CO_2). Как видно, наряду с десорбцией СО (рис. 4а), образуется также CO_2 , хотя и в меньшей степени (рис. 4б). Механизм окисления СО на поверхности частиц Au, нанесенных на оксид, является предметом интенсивных исследований в течение последних десятилетий. Считается, что это является результатом сочетания различных параметров, таких как размер частиц, их морфология и структура, природа оксидной подложки и ее стехиометрия, состояние границы раздела металл/оксид, условия реакции и др. [12, 29, 38–40, 44]. Общее мне-

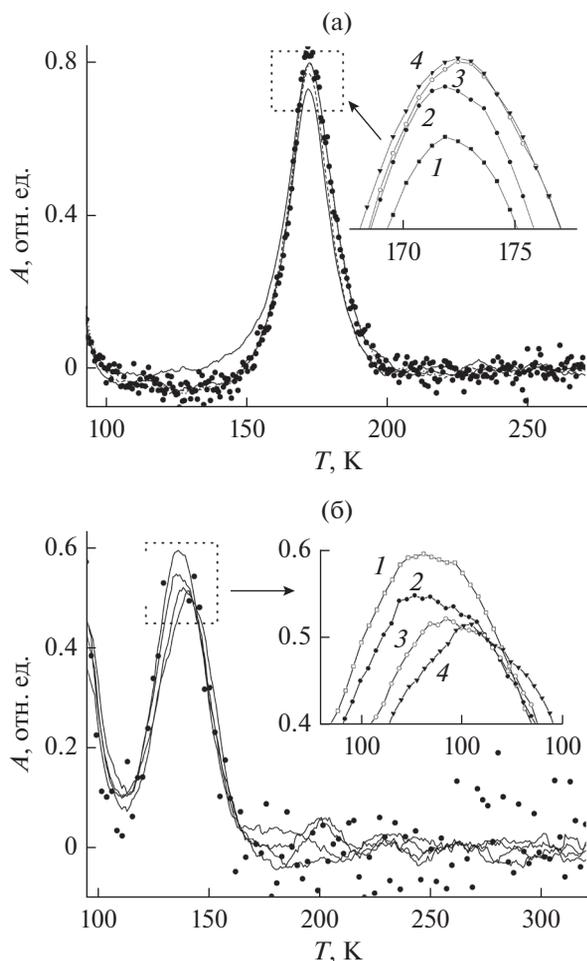


Рис. 4. ТПД-спектры CO (а) и CO_2 (б), полученные при непрерывной экспозиции системы $\text{CO}/\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в кислороде посредством заполнения вакуумной камеры до парциального давления 10^{-6} Торр. На вставке приведены области максимумов ТПД-линий. Толщина пленки оксида алюминия составляла 2 (1), 4 (2), 6 (3) и 8 (4) монослоев.

ние в этом отношении состоит в том, что знак и величина заряда частицы Au, контролирующей активацию молекул CO и O_2 , является ключевым фактором, определяющим характер и скорость реакции [44].

Более детальное рассмотрение ТПД-спектров вблизи максимумов (рис. 4) показывает, что интенсивность сигнала CO растет, а интенсивность сигнала CO_2 соответственно, падает с увеличением толщины оксидной пленки. Это означает, что эффективность окисления CO выше для более тонкой межслойной пленки оксида алюминия. Эту эффективность σ можно качественно определить, как отношение интенсивности I ТПД-линий CO_2 и CO . В качестве величин интенсивностей были использованы величины максимумов ТПД-линий для каждой толщины оксидного

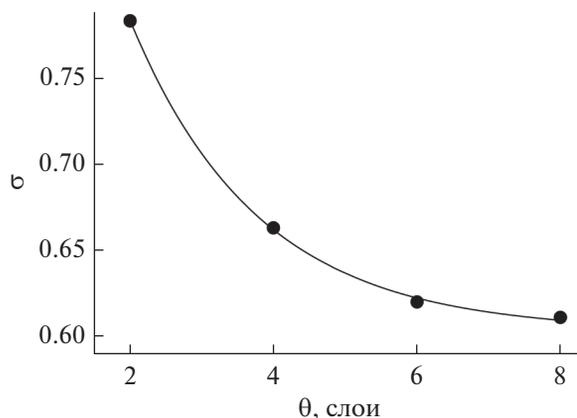


Рис. 5. Зависимость отношения интенсивности ТПД-линий CO_2 к CO от толщины пленки оксида алюминия (точками). Непрерывной кривой обозначена экспоненциальная аппроксимация экспериментальной зависимости.

слоя. Зависимость σ от толщины пленки оксида алюминия приведена на рис. 5. Полученная кривая, как видно из рисунка, достаточно хорошо соответствует экспоненциальной зависимости. Принимая во внимание вышеупомянутый факт, что скорость окисления CO на поверхности нанесенных кластеров Au зависит от величины их заряда, наблюдаемую зависимость σ можно расценивать как указание на то, что туннелирование электронов металлической подложки Mo через пленку оксида алюминия в область реакции на поверхности $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ повышает эффективность окисления CO . Реакция происходит при избыточном заряде, который формируется в результате туннельного эффекта сквозь прослойку оксида алюминия. Это согласуется с результатами соответствующих теоретических исследований, свидетельствующих о том, что перезарядка нанесенного кластера Au во время цикла окисления CO существенно влияет на энергетику всех окислительно-восстановительных стадий в каталитических превращениях [45]. Кроме того, согласно ранее опубликованным результатам [46], молекула O_2 при адсорбции приобретает отрицательный заряд, а длина связи $\text{O}-\text{O}$ увеличивается до 1.39–1.47 Å в зависимости от размера кластера Au на поверхности оксидной подложки. Дополнительно к этому на границе раздела металл/оксид происходит перераспределение заряда, вызванное адсорбцией реагентов. Теоретически такая особенность обоснована расчетами [45], согласно которым для реализации процесса реакции на поверхности металлооксидных систем требуется резервуар электронов, которым в настоящей работе является металлическая подложка Mo, являющаяся источником туннелирующих электронов. Данный эффект, однако, не является доминиру-

ощим: как видно из рис. 5, повышение эффективности окисления СО не превышает 20%.

Принимая во внимание возможность туннелирования электронов через оксидный слой, можно ожидать, что заряд частиц Au будет проявляться в изменении частоты ИК-линий поглощения СО с изменением толщины оксидной пленки. Однако это не соответствует действительности: как видно на рис. 3, частота линии СО практически одинакова для всех исследованных толщин пленки оксида алюминия. Это означает, что в "статическом" режиме туннелирование может быть незначительным. Эффект усиливается в условиях реакции, когда молекулярное окисление требует интенсивной динамической зарядки или перезарядки частиц Au, границы раздела металл/оксид и реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурные, морфологические и адсорбционные свойства наноразмерных частиц золота на упорядоченной пленке оксида алюминия, выращенной на подложке Mo, не зависят от толщины оксидной пленки, по крайней мере, в диапазоне от 2 до 8 монослоев. В отличие от регулярной поверхности массивного Au, СО легко адсорбируется на нанесенных нанокластерах золота и на границе раздела металл/оксид при температуре подложки 90 К. Состояние адсорбированных молекул СО довольно слабо зависит от последующей адсорбции молекул кислорода, что свидетельствует о том, что эти молекулы занимают различные адсорбционные центры. Нагрев соадсорбированного слоя ($\text{CO} + \text{O}_2$) приводит к десорбции в газовые фазы как СО, так и CO_2 . Характерной особенностью этого процесса является то, что доля десорбирующихся молекул CO_2 относительно СО экспоненциально уменьшается с увеличением толщины пленки оксида алюминия. Последнее, с учетом известного факта, что эффективность окисления СО зависит от количества избыточного заряда, приобретенного частицей Au, поверхностью раздела металл/оксид и реагентами, является свидетельством того, что туннелирование электронов между реакционной зоной и металлической подложкой через промежуточный оксидный слой стимулирует процесс окисления молекул СО.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта по госзаданию FEFN-2021-0005 с Минобрнауки РФ с использованием оборудования лаборатории физики адсорбционных явлений СОГУ. Автор выражает благодарность за сотрудничество профессору Франциско Заера (Francisco Zaera), Калифорнийский университет, Риверсайд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis / Ed. Védrine J.C. Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01790-4>
2. Chen S., Xiong F., Huang W. // Surf. Sci. Rep. 2019. V. 74. P. 100471. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2019.100471>
3. Picone A., Riva M., Brambilla A. et al. // Surf. Sci. Rep. 2016. V. 71. P. 32. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.01.003>
4. Cai Y., Feng Y.P. // Progr. Surf. Sci. 2016. V. 91. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.11.001>
5. Honkala K. // Surf. Sci. Rep. 2014. V. 69. P. 366. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.002>
6. Okazaki K., Morikawa Y., Tanaka S. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 69. P. 235404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.235404>
7. Sanchez A., Abbet S., Heiz U. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 9573.
8. Yan Z., Chinta S., Mohamed A.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 1604. <https://doi.org/10.1021/ja043652m>
9. Tvauri I.V., Gergieva B.E., Grigorkina G.S. et al. // Solid State Commun. 2015. V. 213–214. P. 42. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2015.04.017>
10. Yoon G., Hakkinen H., Landman U. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 4066. <https://doi.org/10.1021/jp027596s>
11. Lopez N., Norskov J.K., Janssens T.V.W. et al. // J. Catal. 2004. V. 225. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.008>
12. Fu Q., Wagner T. // Surf. Sci. Reports. 2007. V. 62. P. 431. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
13. Heemeier M., Stempel S., Shaikhutdinov S.K. et al. // Surf. Sci. 2003. V. 523. P. 103. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02404-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02404-4)
14. Libuda J., Frank M., Sandell A. et al. // Surf. Sci. 1997. V. 384. P. 106. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00170-2)
15. Baumer M., Biener J., Madix R.J. // Surf. Sci. 1999. V. 432. P. 189. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00400-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00400-8)
16. Rodriguez J.A., Kuhn M., Hrbek J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 18240. <https://doi.org/10.1021/jp962195w>
17. Hirschmugl C.J. // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 577. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00607-5>
18. Goodman D.W. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. P. 1526. <https://doi.org/10.1116/1.580290>
19. Wu M.-C., Goodman D.W. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 9874. <https://doi.org/10.1021/j100090a023>
20. Grigorkina G.S., Tvauri I.V., Kaloeva A.G. et al. // Solid State Commun. 2016. V. 233. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.02.010>
21. Jaeger R.M., Kuhlbeck H., Freund H.-J. et al. // Surf. Sci. 1991. V. 259. P. 235. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90555-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90555-7)
22. Becker C., Kandler J., Raaf H. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 1000. <https://doi.org/10.1116/1.581221>

23. *Jennison D.R., Verdozzi C., Schultz P.A., Sears M.P.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 15605.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R15605>
24. *Magkoev T.T., Vladimirov G.G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. L655.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/28/101>
25. *Magkoev T.T., Christmann K., Moutinho, A.M.C., Murata Y.* // Surf. Sci. 2002. V. 515. P. 538.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01972-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01972-6)
26. *Magkoev T.T., Vladimirov G.G., Remar D., Moutinho A.M.C.* // Solid State Commun. 2002. V. 122. P. 341.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00511-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00511-7)
27. *Frederick G., Apai G., Rhodin T.N.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 1880.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.1880>
28. *Fierro J.L.G., De La Banda J.F.G.* // Catal. Rev. 1986. V. 28. P. 265.
<https://doi.org/10.1080/01614948608082252>
29. *Campbell C.T.* // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 27. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00011-8)
30. *Zecchina A., Scarano D., Bordiga S. et al.* // Catal. Today. 1996. V. 27. P. 403.
<https://doi.org/10.1023/A:1019089309446>
31. *Renaud G., Villette B., Vilfan I., Bourret A.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 1825.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1825>
32. *Casarin M., Maccato C., Vittadini A.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.084>
33. *Ossicini S., Memeo R., Ciccacci F.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1985. V. 3. P. 387.
<https://doi.org/10.1116/1.573226>
34. *Bogicevic A., Jennison D.R.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 4050.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4050>
35. *Mattsson A.E., Jennison D.R.* // Surf. Sci. 2002. V. 520. P. L611.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02209-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02209-4)
36. *Cao Y., Hu S., Yu M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 17660.
<https://doi.org/10.1039/C6CP02324J>
37. *Marquez A.M., Graciani J., Sanz J.F.* // Theor. Chem. Acc. 2010. V. 126. P. 265.
<https://doi.org/10.1007/s00214-009-0703-0>
38. *Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov Sh. K., Freund H.-J.* // Gold Bulletin. 2004. V. 37. P. 72.
<https://doi.org/10.1007/BF03215519>
39. *Grisel R., Weststrate K., Gluhoi A., Nieuwenhuys B.E.* // Gold Bulletin. 2002. V. 35. P. 39.
<https://doi.org/10.1002/chin.200249203>
40. *Hussain A., Ferre D.C., Gracia J. et al.* // Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 2734.
<https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2009.07.023>
41. *Davis S.P., Abrams M.C., Brauet J.W.* Fourier-transform Spectroscopy / New York, London: Academic Press, 2001.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-042510-5.X5000-8>
42. *Doyen G., Ertl G.* // Surf. Sci. 1974. V. 43. P. 197.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90228-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90228-3)
43. *Hussain A., Muller A.J., Nieuwenhuys B.E. et al.* // Top Catal. 2011. V. 54. P. 415.
<https://doi.org/10.1007/s11244-011-9672-3>
44. *Wang Y.-G., Yoon Y., Glezakou V.-A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 10673.
<https://doi.org/10.1021/ja402063v>
45. *Camellone M.F., Kowalski P.M., Marx D.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035413.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035413>
46. *Harding C., Habibpour V., Kunz S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 131. P. 538.
<https://doi.org/10.1021/ja804893b>

Increasing the Efficiency of Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide on the Surface of Au/Al₂O₃/Mo(110) Metal/Oxide System via the Charge Tunneling through the Oxide Layer

T. T. Magkoev*

North Ossetian State University named after K.L. Khetagurov, Vladikavkaz, 362025 Russia

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Formation of gold nanosized particles on aluminum oxide film grown on Mo(110) substrate and oxidation of carbon monoxide molecules on their surface have been studied *in-situ* in ultra-high vacuum by means of Au-ger electron spectroscopy, reflection-absorption infrared spectroscopy, low-energy electron diffraction, atomic force microscopy, temperature-programmed desorption and work function measurements. The main focus was to follow how the alumina film thickness influences the efficiency of CO oxidation in an attempt to find out an evidence of possible effect of electron tunneling between the metal substrate and the Au particle through the oxide interlayer. Providing the largest degree of surface identity of the studied metal/oxide system at different thicknesses of the alumina film (2, 4, 6 and 8 monolayers), it was found that the CO oxidation efficiency, defined as CO₂ to CO temperature programmed desorption peaks intensity ratio, exponentially decays with the oxide film thickness growth. Taking into account the known fact that the CO oxidation efficiency depends on the amount of excess charge acquired by Au particle, the latter suggests that electron tunneling adds efficiency to the oxidation process.

Keywords: surface reaction, metal nanoparticles, carbon monoxide oxidation, tunneling of charged particles.

ПОГЛОЩЕНИЕ НЕЙТРОНОВ В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ

© 2022 г. Ю. В. Никитенко*

Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка
Объединенного института ядерных исследований,
Дубна, Московская область, 141980 Россия

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

Поступила в редакцию 12.12.2021 г.

После доработки 25.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

Развитие рефлектометрии нейтронов в настоящее время связано, в частности, с регистрацией вторичного излучения, испускаемого атомными ядрами. В этой связи актуальной является задача определения вероятности поглощения нейтронов в слоистой структуре. Приведены различные выражения для коэффициента поглощения нейтронов. В качестве примера выполнены расчеты для трехслойной резонаторной структуры.

Ключевые слова: слоистая структура, поглощение нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096022070135

ВВЕДЕНИЕ

Стандартная рефлектометрия нейтронов использует их отражение от исследуемой структуры [1]. В связи с исследованиями магнитных эффектов близости, возникающих при контакте ферромагнитного и сверхпроводящего слоев [2], принципиально важным является то, с каким из двух контактирующих элементов связаны возникающие на границе раздела изменения пространственного распределения намагниченности. Для выяснения этого необходимо одновременно регистрировать нейтроны и вторичное излучение, возникающее после захвата нейтронов атомными ядрами. В работе приводятся соотношения для вычисления различными способами коэффициента поглощения нейтронов в слоистой структуре. В качестве примера приведены расчеты коэффициента поглощения нейтронов для трехслойной резонаторной структуры.

ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ

При прохождении нейтронов через слоистую структуру образуются отраженный J_R , пропущенный через структуру J_T и поглощенный в структуре J_M потоки нейтронов. Для количественной характеристики процесса вводят, соответственно, коэффициенты отражения R , пропускания T и поглощения M нейтронов, являющиеся отношением потоков J_R , J_T и J_M к падающему на структуру потоку J_0 . Для коэффициентов R , T и M выпол-

няется соотношение, отражающее баланс потоков в структуре [3]:

$$R + T + M = 1. \quad (1)$$

Рассмотрим трехслойную структуру. При определенных значениях параметров данная структура обладает резонансными свойствами (резонаторная структура), что отражается в больших значениях производных для $R(k)$, $T(k)$ и $M(k)$, где k – волновой вектор нейтрона, [4, 5]. В этом случае вычисление $M(k)$ необходимо проводить с высокой точностью. На рис. 1 показан пространственный профиль потенциала взаимодействия нейтронов с резонаторной структурой. Нейтроны падают на структуру со стороны первого слоя, имеющего высокий потенциал взаимодействия нейтронов с веществом. Второй слой имеет низкий потенциал взаимодействия. Третий слой, как и первый, имеет высокий потенциал взаимодействия и представлен в виде полубесконечной среды, одновременно играющей роль подложки. Рассмотрим процедуру вычисления амплитуд отражения и пропускания нейтронов. Используем метод введения “вакуумных щелей”, сформулированный В.К. Игнатовичем [6]. Данный метод вычисления амплитуд для всей структуры использует амплитуды отдельных слоев. Для амплитуд отражения r и пропускания t отдельного слоя имеем:

$$\begin{aligned} r &= r_0 + t_i (1 - e r_i e r_i)^{-1} e r_i e t_0, \\ t &= t_i (1 - e r_i e r_i)^{-1} e t_0, \quad t_{i,0} = 1 + r_{i,0}, \end{aligned} \quad (2)$$

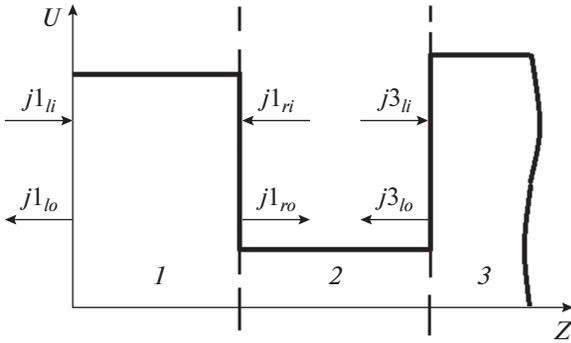


Рис. 1. Пространственный профиль потенциала взаимодействия нейтронов с резонаторной структурой с указанием входящих и выходящих потоков в слоях 1, 2 и 3.

где $e = \exp(ik_z d)$, $k_z = (k_{0z}^2 - k_v^2 + ik_w^2)$ – перпендикулярная компонента волнового вектора нейтрона в слое, k_{0z} – перпендикулярная компонента волнового вектора нейтрона в вакууме, $k_v = (2mV)^{1/2}/\hbar$, $k_w = (2mW)^{1/2}/\hbar$, $U = V - iW$ – потенциал взаимодействия нейтрона с веществом, d – толщина слоя, $r_0 = (k_{0z} - k_z)/(k_{0z} + k_z)$ – амплитуда отражения нейтронной волны от границы раздела вакуум–слой, $r_i = -r_0$, $t_{0,i} = 1 + r_{0,i}$, m – масса нейтрона, \hbar – постоянная Планка. Выражения (2) записаны в виде, позволяющем их использовать и в случае магнитных структур, когда составляющие их сомножители представляют собой действующие на спинор операторы в виде матриц 2×2 .

Для вычисления амплитуд структуры введем между слоями вакуумные щели бесконечно малой толщины [7], которые на рис. 1 показаны штриховыми линиями. Имеем соотношения для амплитуд структур из двух слоев:

$$\begin{aligned} r_{12} &= r_1 + t_1(1 - r_2 r_1)^{-1} r_2 t_1, & r_{21} &= r_2 + t_2(1 - r_1 r_2)^{-1} r_1 t_2, \\ r_{23} &= r_2 + t_2(1 - r_3 r_2)^{-1} r_3 t_2, & t_{12} &= t_2(1 - r_1 r_2)^{-1} t_1, \\ t_{21} &= t_1(1 - r_2 r_1)^{-1} t_2, & t_{23} &= t_3(1 - r_2 r_3)^{-1} t_2. \end{aligned} \quad (3)$$

В (3) порядок следования подстрочных индексов в направлении слева направо указывает направление распространения нейтронной волны. Для структуры из трех слоев следуют соотношения:

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{21}/(1 - r_3 r_{21})^{-1} r_3 t_{12}, \\ t_{123} &= t_3(1 - r_{21} r_3)^{-1} t_{12}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для коэффициента отражения от всей структуры из трех слоев имеем:

$$R_{\text{str}} = |r_{123}|^2. \quad (5)$$

Поскольку третий слой является в данном случае неограниченной средой, то для коэффициента поглощения нейтронов во всей структуре имеем:

$$M_{\text{str}} = 1 - R_{\text{str}}. \quad (6)$$

Рассмотрим теперь способы вычисления коэффициента поглощения нейтронов в отдельных слоях структуры, в некоторой части слоя, а также в случае отдельного изотопа элемента при наличии их смеси.

В [8] рассматривался вопрос определения интенсивности выхода вторичного излучения из слоя конечной толщины. Было отмечено, что в 1978 г. Афанасьевым и Коном было предложено определять интенсивность поглощенного рентгеновского излучения как разность входящих в слой и выходящих из слоя потоков. Действительно, условие (5), записанное для всей структуры, означает, что поглощенный в структуре поток есть разность между падающим на структуру (входящим в структуру) и отраженным от нее (выходящим из структуры) потоками. Аналогично для отдельного слоя внутри структуры поглощенный в ней поток будет разностью следующих составляющих: суммы двух входящих с разных сторон потоков и суммы двух выходящих из разных сторон слоя потоков. На рис. 1 показаны входящие j^1_{li} , j^1_{ri} , j^3_{li} и выходящие j^1_{lo} , j^1_{ro} , j^3_{lo} потоки, для слоев 1 и 3 соответственно. Слой 2 находится между слоями 1 и 3; для него входящими будут потоки, выходящие из слоев 1 и 3, а выходящими – потоки, входящие в слои 1 и 3.

Полагая $|\psi_0|^2 = 1$, имеем для входящего и выходящего потоков j^1_i и j^1_o и коэффициента поглощения M_1 в первом слое:

$$\begin{aligned} j^1_i &= v_0 \left(1 + |(1 - r_{23} r_1)^{-1} r_{23} t_1|^2 \right), \\ j^1_o &= v_0 \left(R_{\text{str}} + |(1 - r_1 r_{23})^{-1} t_1|^2 \right), \\ M_1 &= \left(1 + |(1 - r_{23} r_1)^{-1} r_{23} t_1|^2 \right) - \\ &\quad - \left(R_{\text{str}} + |(1 - r_1 r_{23})^{-1} t_1|^2 \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогично для коэффициентов поглощения в слоях 2 и 3 имеем:

$$\begin{aligned} M_2 &= |(1 - r_1 r_{23})^{-1} t_1|^2 + |(1 - r_3 r_{21})^{-1} r_3 t_{12}|^2 - \\ &\quad - |(1 - r_{23} r_1)^{-1} r_{23} t_1|^2 + |(1 - r_{21} r_3)^{-1} t_{12}|^2, \\ M_3 &= |t_3(1 - r_{21} r_3)^{-1} t_{12}|^2 - |(1 - r_3 r_{21})^{-1} r_3 t_{12}|^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Из (7), (8) для коэффициента поглощения в структуре из трех слоев следует:

$$M_{\text{str}} = M_1 + M_2 + M_3 = 1 - R_{\text{str}}. \quad (9)$$

Отметим, что коэффициент поглощения нейтронов в слое 3 пропорционален потоку j_3 , входящему в этот слой:

$$M_3 = \text{Re}(k_3) |t_{123}|^2 / k_{0z} = j_3 / v_0. \quad (10)$$

В слое 3 в виде полубесконечной среды, характеризуемой потенциалом с мнимой частью, поток j_3 будет полностью поглощаться. В среде с потенциалом без мнимой части поток будет распространяться в слое 3 без поглощения.

Как уже отмечалось, для решения некоторых задач необходимо определять пространственное распределение элементов в структуре. Для нейтронов соответствующая задача состоит в определении парциального (для конкретного изотопа элемента) коэффициента поглощения нейтронов.

Запишем выражение для парциального коэффициента поглощения. Поглощенный в структуре поток нейтронов j_{abs} пропорционален установившемуся в структуре потоку нейтронов $j_{\text{str}} = nv$ ($n = |\psi|^2$ – плотность нейтронов), умноженному на макроскопическое сечение поглощения нейтронов ядрами $N\sigma$, где N – плотность ядер, σ – сечение поглощения нейтронов ядром. С другой стороны, $N\sigma v = 2W/\hbar$ [9]. В результате имеем для парциального (индекс “ p ”) коэффициента поглощения [10]:

$$M_p(k_{0z}) = \int |\psi(z)|^2 k_{p,w}^2(z) / (k_{0z} |\psi_0|^2) dz, \quad (11)$$

где $k_{p,w}^2 = 2mW_p/\hbar^2$.

Как следует из (11), парциальный коэффициент M_p является сверткой плотности конкретного элемента N_p и плотности нейтронов $|\psi(z)|^2$. Зависимость $|\psi(z)|^2$ определяется суммарным распределением потенциалов изотопов элементов, в то время как $k_{p,w}^2$ пропорционально мнимой части парциального потенциала. Из (10) и соотношения для потенциала смеси элементов $U = \sum_p U_p$ следует, что полный коэффициент поглощения в структуре M равен сумме парциальных коэффициентов $M = \sum_p M_p$. Рассмотрим для примера выражение $\psi(z)$ в среднем слое резонаторной структуры:

$$\begin{aligned} \psi(z) = & (1 - \exp(ik_2(d_2 - z))) r_{2r} \exp(ik_2 d_2) r_{2l} \times \\ & \times \exp(ik_2 z)^{-1} [1 + \exp(ik_2(d_2 - z)) \times \\ & \times r_{2r} \exp(ik_2(d_2 - z))] \times \\ & \times \exp(ik_2 z) t_{2o} (1 - r_{1r} r_{2o})^{-1} t_{1l} \psi_0, \end{aligned} \quad (12)$$

где $r_{2l} = -r_{2i} + t_{2o}(1 - r_{1r} r_{2o})^{-1} r_{1l} t_{2i}$ – амплитуда отражения от структуры “левая граница второго слоя–первый слой”, $r_{2r} = -r_{2i} + t_{2,o}(1 - r_{3r} r_{2o})^{-1} r_{3l} t_{2i}$ – амплитуда отражения от структуры “правая граница второго слоя–третий слой”.

В принципе, для вычисления $\psi(z)$ в слое можно поступить аналогично способу вычисления амплитуд для структуры, сделав в слое на уровне с координатой “ z ” вакуумный разрез. В результате получим структуру с подложкой и четырьмя следующими слоями: первый слой, “второй слева

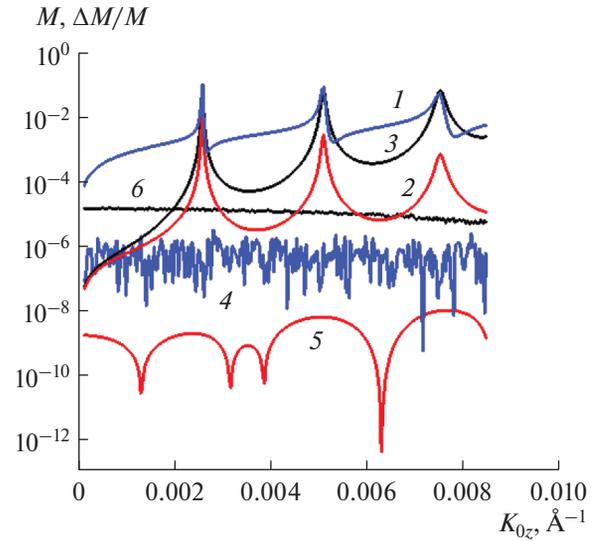


Рис. 2. Зависимости коэффициентов поглощения M_i и их относительной разности $\Delta M_i/M_i$ от k_{0z} для слоев $i = 1-3$ структуры: 1 – M_1 , 2 – M_2 , 3 – M_3 , 4 – $\Delta M_1/M_1$, 5 – $\Delta M_2/M_2$, 6 – $\Delta M_3/M_3$. Параметры структуры: $d_1 = 20$ нм, $d_2 = 100$ нм, $k_{1v} = k_{3v} = 0.091$ нм $^{-1}$, $k_{1w}^2 = k_{3w}^2 = 3 \times 10^{-3} k_{1v}^2$, $k_{2v} = 0$, $k_{2w}^2 = 10^{-5} (0.055)^2$ нм $^{-2}$. Шаг интегрирования 0.1 нм, верхний предел интегрирования в слое 3 равен 1 мм.

слой” от начала второго слоя до координаты “ z ”, “второй справа слой” от координаты “ z ” до конца второго слоя и третий слой. После этого волновую функцию в точке “ z ”, являющуюся суммой встречно распространяющихся функций, определим, используя рекуррентные соотношения для амплитуд отражения и пропускания четырех полуплечных слоев.

На рис. 2 приведены зависимости M_1 , M_2 и M_3 , полученные из соотношений (7), (8), и зависимости $\Delta M_1/M_1$, $\Delta M_2/M_2$ и $\Delta M_3/M_3$, где $\Delta M_{1,2,3}$ – разность коэффициентов, рассчитанных по соотношениям (7), (8) и (10). Из рисунка видно, что отличие расчетных значений коэффициентов, полученных исходя из формул (7), (8) и (10), не превышает 10^{-5} для M_1 , 10^{-6} для M_2 и 10^{-8} для M_3 и обусловлено точностью вычисления коэффициентов.

В случае магнитных слоев и поляризованных нейтронов используются те же соотношения, но для операторов амплитуд. Уравнение баланса потоков выглядит как

$$\sum_f R_{if} + T_{if} + M_{if} = 1, \quad (13)$$

где “ i ” – индекс начального спинового состояния, “ f ” – индекс конечного спинового состояния. Суммирование в (13) идет по конечному состоянию.

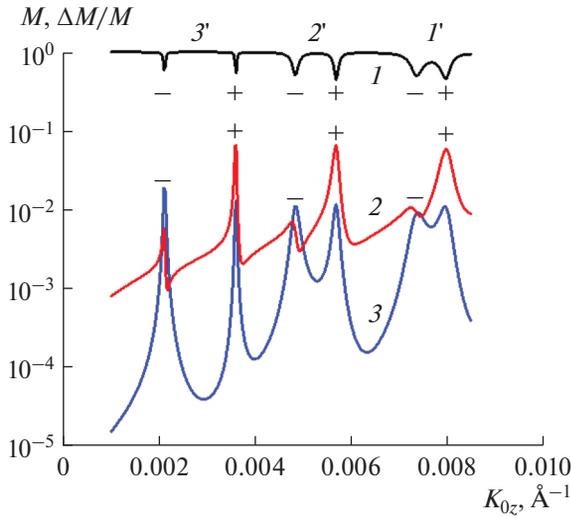


Рис. 3. Зависимости коэффициентов отражения R^{++} (1), поглощения M^{++} (2) и M^{+-} (3) для магнитно-неколлинеарной структуры. Области 1', 2', 3' на кривой 1 соответствуют трем интерференционным порядкам (текст). Параметры структуры: $d1 = 15$ нм, $d2 = 100$ нм, $k1_v = k3_v = 0.091$ нм $^{-1}$, $k1_w^2 = k3_w^2 = 3 \times 10^{-3} k1_v^2$, $k2_v = 0.015$ нм $^{-1}$, $k2_w^2 = 10^{-5} k2_v^2$. X- и Z-компоненты намагниченности слоев 1–3: $m1_x = m1_z = m3_x = m3_z = 2$ кГс, $m2_x = m2_z = 1$ кГс.

Запишем выражение для коэффициента поглощения в случае магнитной неколлинеарной структуры, когда имеют место переходы из начального спинового состояния в другое, конечное:

$$M_{if} = \int |\psi_f(z)|^2 k_w^2(z) / (k_{0z,i} |\psi_{0,i}|^2) dz. \quad (14)$$

При записи (14) предполагается, что оператор волнового вектора имеет вид:

$$k(\sigma) = (k_{0z}^2 - k_v^2 + ik_w^2 - k_B^2 \sigma \mathbf{b})^{1/2}, \quad (15)$$

где \mathbf{b} – единичный вектор индукции магнитного поля \mathbf{B} , $k_B^2 = 2m\mu B/\hbar^2$, B – модуль вектора магнитной индукции, μ – магнитный момент нейтрона, σ – вектор матриц Паули.

В случае структуры, находящейся в магнитном поле с напряженностью H , для оператора волнового вектора при начальном спиновом состоянии нейтрона “+(-)” имеем [7]:

$$k_{\pm}(\sigma) = (k_{0z}^2 - k_v^2 \pm k_H^2 + ik_w^2 - k_B^2 \sigma \mathbf{b})^{1/2}, \quad (16)$$

где $k_H^2 = 2m\mu H/\hbar^2$.

На рис. 3 приведены зависимости R^{++} (кривая 1), M^{++} (кривая 2) и M^{+-} (кривая 3) для магнитно-неколлинеарной структуры. Здесь наблюдаются три интерференционных порядка при $k_{0z} \approx 0.008$ Å $^{-1}$

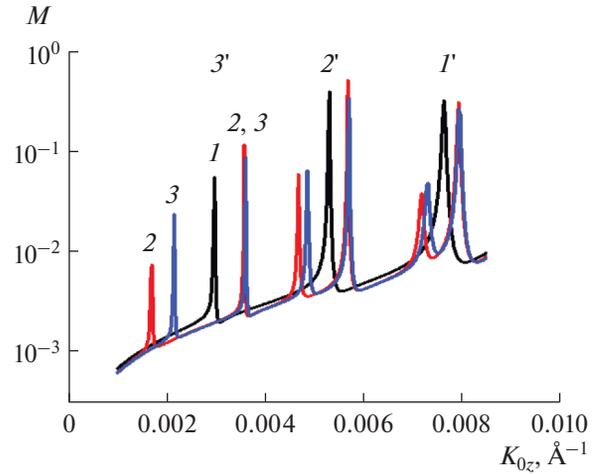


Рис. 4. Зависимость $M(k_{0z})$: немагнитной структуры (1); магнитной структуры при $H = 0$ (2); при $H = 340$ Э (3). Области 1', 2', 3' соответствуют трем интерференционным порядкам (текст). Параметры немагнитной структуры: $d1 = 30$ нм, $d2 = 100$ нм, $k1_v = k3_v = 0.091$ нм $^{-1}$, $k1_w = k3_w = 3 \times 10^{-3} k1_v^2$, $k2_v = 0.015$ нм $^{-1}$, $k2_w = 10^{-5} k2_v^2$. X- и Z-компоненты намагниченности слоев 1–3: $m1_x = m1_z = m3_x = m3_z = 2$ кГс, $m2_x = m2_z = 1$ кГс.

(обозначен как 1'), 0.0055 Å $^{-1}$ (обозначен как 2') и 0.003 Å $^{-1}$ (обозначен как 3'), каждый из которых представлен двумя провалами для R и двумя пиками для M , соответствующих потокам в состояниях “+” и “-” нейтронов в слоях структуры. Поток в состоянии “-” обусловлен переходом из начального “+” в конечное состояние “-”.

На рис. 4 приведены зависимости коэффициента поглощения в случае немагнитной структуры (кривая 1), магнитной структуры при $H = 0$ (кривая 2) и магнитной структуры в магнитном поле $H = 340$ Э (кривая 3). Видно, что магнитное поле сдвигает в основном пики, соответствующие потоку в спиновом состоянии “-” (кривая 2). Расчеты зависимостей на рис. 3 и 4, выполненные по соотношениям (7)–(10) и (14), совпадают с точностью, не превышающей 0.05%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено и проведено сравнение различных соотношений для коэффициента поглощения нейтронов в отдельных слоях трехслойной резонаторной структуры. Представлены и обоснованы соотношения, позволяющие проводить расчеты парциальных коэффициентов поглощения, соответствующих пространственным распределениям изотопов элементов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.Д. Жакетову за проведение отдельных тестовых расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитенко Ю.В., Сыромятников В.Г.* Рефлектометрия поляризованных нейтронов. М.: Физматлит, 2013. 218 с.
2. *Жакетов В.Д., Никитенко Ю.В., Раду Ф., Петренко А.В., Чик А., Борисов М.М., Мухамеджанов Э.Х., Аксенов В.Л.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 1. С. 132.
3. *Никитенко Ю.В., Игнатович В.К.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 12. С. 1.
4. *Khaidukov Yu.N., Nikitenko Yu.V.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2011. V. 629. P. 245.
5. *Никитенко Ю.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 10. С. 25.
6. *Игнатович В.К.* Новый метод решения одномерного уравнения Шредингера. ОИЯИ Р4–87–878. Дубна: ОИЯИ, 1987.
7. *Игнатович В.К.* // УФН. 1986. Т. 150. С. 145.
8. *Ковальчук М.В., Кон В.Г.* // УФН. 1986. Т. 149. Вып. 1. С. 69.
9. *Шапиро Ф.Л.* Нейтронные исследования. М.: Наука, 1976. 348 с.
10. *Жакетов В.Д., Храшко К., Петренко А.В., Хайдуков Ю.Н., Чик А., Копач Ю.Н., Гундорин Н.А., Никитенко Ю.В., Аксенов В.Л.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 10.

Neutron Absorption in a Layered Structure

Yu. V. Nikitenko*

Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

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

The development of neutron reflectometry is currently associated, in particular, with the detection of secondary radiation emitted by atomic nuclei. In this regard, the problem of determining the probability of neutron absorption in a layered structure is very important. Various expressions are derived for the neutron absorption coefficient. As an example, calculations are performed for a three-layer resonator structure.

Keywords: layered structure, neutron absorption.

УДК 53.07

СУПЕРЗЕРКАЛО ДЛЯ АНТИНЕЙТРОНОВ

© 2022 г. Ю. В. Никитенко^{а, *}, А. Е. Суханов^б^аЛаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ, Дубна, 141980 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nikiten@nfjinr.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 17.12.2021 г.

Определение вероятности трансформации нейтрона в антинейтрон является предметом исследований в течение пяти десятилетий. Для повышения светосилы в экспериментах по измерению вероятности данного процесса было предложено использовать нейтроновод, увеличивающий телесный угол видимости источника нейтронов. Для увеличения диапазона значений волнового вектора нейтронов и антинейтронов предлагается использовать нейтроновод с суперзеркальным покрытием. В настоящей работе выполнен расчет многослойной структуры, в которой расширен диапазон значений волнового вектора. Структура представляет собой суперзеркало, в котором слои состоят из изотопов вольфрама и бария.

Ключевые слова: антинейтрон, слоистая структура, отражение.

DOI: 10.31857/S1028096022070147

ВВЕДЕНИЕ

Нейтроны широко и эффективно используются в исследованиях в ядерной физике и физике конденсированных сред. Они находят применение и при решении фундаментальных проблем физики элементарных частиц и космологии [1–8]. Исследование, в частности, нейтрон-антинейтронных осцилляций [1–3] может пролить свет на такие вопросы, как механизм нарушения барионного числа, причины нарушения универсальности барион–антибарион, механизм генерации масс нейтрино и другие проблемы. Определение вероятности преобразования нейтрона в антинейтрон или установление ее границы является предметом исследований в течение нескольких десятилетий [1–3, 9, 10]. Недавно [10] было предложено для решения этой задачи использовать нейтроновод [11], в котором реализуется отражение антинейтронов от его стенок. Для вывода антинейтронов из накопителя можно использовать нейтроновод, отражающий антинейтроны в широком интервале значений волнового вектора. Известное решение для обеспечения большого диапазона угла скольжения (большого интервала длин волнового вектора) в случае нейтронов состоит в использовании суперзеркала [12, 13]. Суперзеркало является многослойной структурой, отражающей нейтроны в диапазоне выше критического значения волнового вектора, являющегося границей полного отражения. Суперзеркало

состоит из сплошного слоя и следующих за ним периодических структур с уменьшающимся по глубине периодом. В настоящей работе выполнен расчет параметров слоистой структуры, обеспечивающей увеличение отражения антинейтронов в заданном диапазоне модулей волнового вектора.

РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае нейтронов условия определения оптимальных параметров структуры формулируются так: коэффициент отражения от структуры R_{str} превышает коэффициент отражения от сплошной среды R_{med} , а их разность максимальна во всем необходимом диапазоне значений волнового вектора $k = 0 - k_{max}$, ($k_{max} > k_v$), где $k_v = 2(\pi N b_v)^{1/2}$, N – плотность ядер, b_v – реальная часть длины упругого когерентного рассеяния нейтрона ядром. В случае антинейтронов первое условие выполнить невозможно. Это связано с тем, что мнимая часть потенциала взаимодействия антинейтрона со средой, определяемая вероятностью его аннигиляции с веществом, на три порядка превышает соответствующую часть потенциала для нейтрона. В этой связи для определения параметров структуры было использовано соотношение

$$\int (R_{str} - R_{med}) dk / k_{max} \rightarrow \max. \quad (1)$$

Далее при расчетах надо принять во внимание тот факт, что в случае распространения нейтрона–антинейтрона в течение некоторого времени и их многократного отражения от материальных стенок нейтроновода вероятность трансформации нейтрона в антинейтрон пропорциональна квадрату времени (квазисвободный режим распространения) до достижения ее критического значения, определяемого величиной магнитного поля и разностью $\Delta\varphi$ фаз φ_n и φ_a комплексных амплитуд отражения нейтрона и антинейтрона:

$$n(\varphi_n - \varphi_a) \leq \pi/2, \quad (2)$$

где n – число отражений.

Как следует из (2), для достижения наибольшего числа отражений необходимо стремиться к минимальной разности фаз $\Delta\varphi = \varphi_n - \varphi_a$ при одном отражении. Для фазы отражения в случае $k_w < (k_v^2 - k_0^2)^{1/2}$, где k_0 – перпендикулярная компонента волнового вектора в вакууме, $k_w = 2(\pi N b_w)^{1/2}$, b_w – мнимая часть длины упругого когерентного рассеяния нейтрона ядром, получаем:

$$\varphi \approx -\arctg \left\{ 2k_{z0}^{-1} (k_v^2 - k_0^2)^{1/2} \times \right. \\ \left. \times \left[(1 - k_w^4/4(k_v^2 - k_0^2)^2) \right] \right\}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что для создания условия $\Delta\varphi \approx 0$ в первом приближении значения k_v для нейтрона и антинейтрона должны быть равны [8]. Это можно сделать путем приравнивания реальной части потенциала нейтрона для смеси из изотопов элемента к потенциалу антинейтрона для элемента. В целях обеспечения максимального отражения от структуры для пары элементов, составляющих число периодических структур, брали максимальную разность реальных частей длин рассеяния. Для минимального поглощения антинейтронов в структуре мнимые части длин рассеяния выбирали минимальными. В результате в качестве пары элементов, удовлетворяющей всем выше обозначенным требованиям, были определены вольфрам и барий.

Реальная часть длины рассеяния антинейтрона обусловлена атомным номером A ; она одинаковая для изотопов элемента и равна $b_R = 1.54A^{1/3}$ [10]. Мнимая же часть длины рассеяния антинейтрона одинакова для всех элементов и составляет $b_{A1} = 1$ фм [10]. Для вольфрама реальная длина рассеяния антинейтрона $b_{AR}(W) = 6.47$ фм, для бария $b_{ARd}(Ba) = 5.9$ фм. В случае нейтрона такую же реальную амплитуду $b_{NR}(W) = b_{AR}(W)$ имеет вольфрамовая смесь $^{nat}W(38.5\%) + ^{184}W(61.5\%)$, реальную амплитуду $b_{NR}(Ba) = b_{AR}(Ba)$ – бариевая смесь $^{nat}Ba(52.8\%) + ^{137}Ba(47.2\%)$. В случае нейтрона мнимая длина рассеяния для вольфрамо-

вой смеси $b_{NI}(W) = 3.48 \times 10^{-4} b_{NR}(W)$, для бариевой смеси – $b_{NI}(Ba) = 1.07 \times 10^{-4} b_{NR}(Ba)$. Потенциал взаимодействия $U = V - iW$ рассчитывают по известным соотношениям: $V = \hbar^2(4\pi N b)/(2m)$, $W = \hbar^2 4\pi N(k\sigma/4\pi)/(2m)$, где N – плотность атомов, m – масса нейтрона, σ – сечение взаимодействия нейтрона с ядром, \hbar – постоянная Планка.

В результате расчетов определена структура, состоящая из поверхностного слоя вольфрама толщиной $d1(W) = 42$ нм и следующих за ним четырех периодических структур с числом бислоев и периодом соответственно: 4 и 28, 8 и 20, 33 и 16, 48 и 12 нм. Формула структуры (далее структура W/Ba): $W(42 \text{ нм})/4 \times (Ba(16 \text{ нм})W(12 \text{ нм}))/8 \times (Ba(11.5 \text{ нм})W(8.5 \text{ нм}))/33 \times (Ba(8.5 \text{ нм})W(7.5 \text{ нм}))/48 \times (Ba(6 \text{ нм})W(6 \text{ нм}))/Ba$.

Общая толщина периодических структур следующая: 112, 160, 528 и 576 нм. Уменьшение периода и увеличение толщины периодических структур по глубине структуры являются признаками ее суперзеркальности. Эти признаки отражают следующую закономерность: нейтроны с большим значением волнового вектора слабее поглощаются, проходят большее расстояние от поверхности вглубь структуры и отражаются от периодической структуры с меньшим периодом.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости коэффициента отражения антинейтрона и нейтрона соответственно от среды из вольфрама (кривая 1) и от оптимальной для антинейтрона структуры W/Ba (кривая 2). Из сравнения данных рис. 1 и 2 видно, что во всем диапазоне значений волнового вектора зависимости коэффициента отражения для антинейтрона проходят ниже зависимостей для нейтрона. В случае антинейтрона (рис. 1) коэффициент отражения от структуры меньше коэффициента отражения от среды вольфрама в диапазоне $0 - k_v$ ($k_v = 0.0714 \text{ нм}^{-1}$) и больше в диапазоне $k_v - 3k_v = 0.0714 - 0.25 \text{ нм}^{-1}$.

В табл. 1 приведены средний коэффициент отражения антинейтрона от структуры $R_a = \int R_{st} dk / \int dk$ и отношение средних коэффициентов отражения антинейтрона от структуры и среды $R_{rel} = R_a/R_m$, где $R_m = \int R_{med} dk / \int dk$ в интервалах значений волнового вектора $k_{min} - k_{max} \equiv 0 - k_v$, $k_v - 2k_v$, $2k_v - 3k_v$, $0 - 2k_v$ и $0 - 3k_v$. Как следует из таблицы, в удвоенном интервале $0 - 2k_v$, по сравнению с интервалом $0 - k_v$ (при нулевой мнимой длине рассеяния это интервал полного отражения), коэффициент отражения возрастает на 60%, в утроенном интервале $0 - 3k_v$ – на 9%.

На рис. 3 представлена фаза отражения антинейтрона от среды вольфрама (кривая 1) и от структуры (кривая 2). Видно, что в диапазоне $0 - k_v$ зависимости практически совпадают. В диапазоне $k_v - 3k_v$ фаза амплитуды отражения анти-

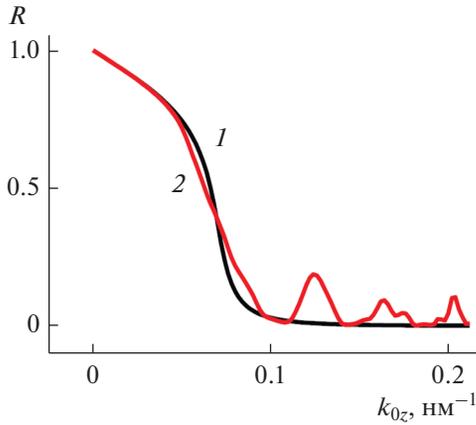


Рис. 1. Коэффициент отражения антинейтрона от среды из вольфрама $^{nat}W_{0.385} + ^{184}W_{0.615}$ (1) и от структуры W/Ba (2).

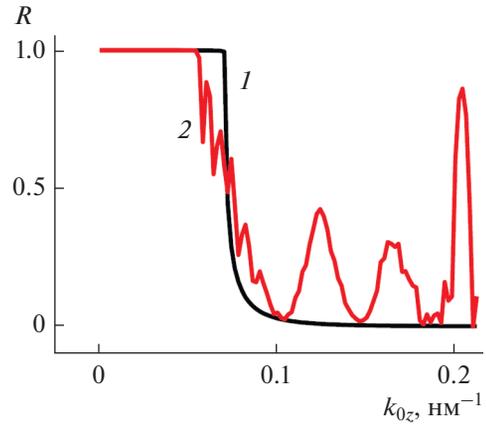


Рис. 2. Коэффициент отражения нейтрона от среды из вольфрама $^{nat}W_{0.385} + ^{184}W_{0.615}$ (1) и от структуры W/Ba (2).

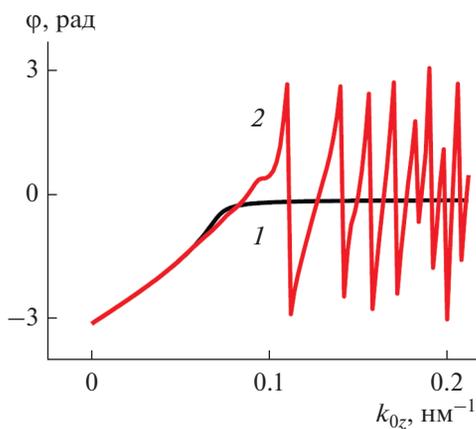


Рис. 3. Фаза амплитуды отражения антинейтрона от среды из вольфрама W (1) и от слоистой структуры W/Ba (2).

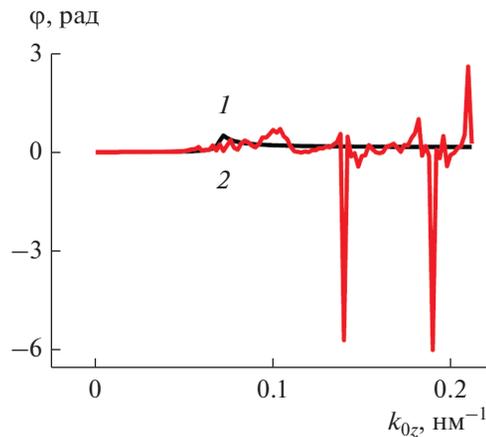


Рис. 4. Разность фаз амплитуд отражения антинейтрона и нейтрона в случае среды из вольфрама (1) и слоистой структуры W/Ba (2).

нейтрона от среды равна нулю, а фаза амплитуды отражения от структуры осциллирует в диапазоне $[-\pi, +\pi]$. На рис. 4 приведена разность фаз амплитуд отражения антинейтрона и нейтрона в случае среды вольфрама (кривая 1) и структуры W/Ba (кривая 2). Видно, что в среде разность достигает 0.5 рад при значениях k в окрестности k_v , а далее с увеличением k стремится к нулю. В случае структуры разность фаз осциллирует с амплитудой 1 рад. В результате, когда коэффициент поглощения порядка 0.1 ($k = k_v - 3k_v$), реализуется когерентность между нейтроном и антинейтроном.

Зависимость 2 на рис. 4 носит осциллирующий характер со среднеквадратичным значением разности фаз $\delta_{\Delta\phi} = 0.87$, что для обеспечения квазисвободного режима распространения нейтрона–антинейтрона допускает три–четыре отражения. Чтобы уменьшить значение $\delta_{\Delta\phi}$, следует пригото-

вить волнистую поверхность. Нейтрон–антинейтрон в этом случае будет отражаться при различных углах скольжения, усредняя таким образом разность фаз и уменьшая ее среднеквадратичное значение.

Таблица 1. Коэффициенты отражения антинейтрона R_a и R_{rel} в интервале значений волнового вектора $k_{min} - k_{max}$

$k_{min} - k_{max}$	R_a	R_{rel}
$0 - k_v$	0.79	0.98
$k_v - 2k_v$	0.12	2.2
$2k_v - 3k_v$	0.032	15
$0 - 2k_v$	0.45	1.6
$0 - 3k_v$	0.31	1.09

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для отражения антинейтронов предложена многослойная структура из вольфрама и бария, для которой, по сравнению со сплошной средой, расширен диапазон значений волнового вектора. В этом диапазоне отражение антинейтрона возрастает. Коэффициент отражения антинейтронов от структуры увеличен на 60% в удвоенном интервале и на 9% в утроенном интервале по сравнению с интервалом от нуля до критического значения волнового вектора. Структура может быть использована в качестве покрытия стенок нейтронвода в эксперименте по определению времени осцилляций “нейтрон–антинейтрон”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazarnovskii M.V., Kuz'min V.A., Chetyrkin K.G., Shaposhnikov M.E. // ZETP Lett. 1980. V. 32. № 1. P. 88.
2. Chetyrkin K.G., Kazarnovskii M.V., Kuz'min V.A., Shaposhnikov M.E. // Phys. Lett. B. 1981. V. 99. № 4. P. 358.
3. Baldo-Ceolin M., Benetti P., Bitter T. et al. // Phys. Lett. B. 1990. V. 236. № 1. P. 95.
4. Окунь Л.Б. // УФН. 2007. Т. 177. № 4. 397.
5. Serebrov A.P., Aleksandrov E.B., Dovator N.A., Dmitriev S.P., Fomin A.K., Geltenbort P., Kharitonov A.G., Krasnoschekova I.A., Lasakov M.S., Murashkon A.N., Shmelev G.E., Varlamov V.E., Vassiljev A.V., Zherebtsov O.M., Zimmer O. // Phys. Lett. B. 2008. V. 663. P. 181.
6. Bereziani Z., Matthew F., Kamyshkov Yu., Rybolt B., Varriano L. // Phys. Rev. D. 2017. V. 96. P. 035039.
7. Себров А.П. // УФН. 2019. Т. 189. № 6. С. 635.
8. Ezhov V.F., Andreev A.Z., Ban G., Bazarov B.A., Geltenbort P., Glushkov A.G., Knyazkov V.A., Kovrizhnykh N.A., Krygin G.B., Naviliat-Cuncic O., Ryabov V.L. // ZETP Lett. 2018. V. 107. № 11. P. 707.
9. Theoraine C. // Nucl. Phys. News. 2015. V. 25. P. 13.
10. Nesvizhevsky V.V., Gudkov V., Protasov K.V., Snow W.M., Voronin A.Yu. // EPJ Web Conf. 2018. V. 191. P. 01005.
11. Maier-Leibnitz H. // J. Nucl. En. 1963. V. 17. P. 217.
12. Hayter J.B., Mook H.A. // J. Appl. Crystallogr. 1989. V. 22. P. 35.
13. Scharpf O. // Physica B. 1991. V. 174. P. 514.

Supermirror for Antineutrons

Yu. V. Nikitenko^{1, *}, A. E. Sukhanov²

¹Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

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

Determining the probability of the neutron–antineutron transformation has been the subject of research for five decades. To increase the luminosity in experiments to measure the probability of this process, it has been proposed to use a neutron guide that increases the solid angle of the neutron source visibility. To increase the range of values of the wave vector of neutrons and antineutrons, it is proposed to use a neutron guide with a supermirror coating. In this work, we have simulated a multilayer structure in which the range of wave vector values is extended. The structure is a supermirror in which the layers consist of tungsten and barium isotopes.

Keywords: antineutron, layered structure, reflection.