

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2020

Многослойные зеркала на основе бериллия для мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового диапазонов длин волн <i>Ю. А. Вайнер, С. А. Гарахин, С. Ю. Зуев, А. Н. Нечай, Р. С. Плешков, В. Н. Полковников, Н. Н. Салащенко, М. В. Свечников, М. Г. Сертсу, Р. М. Смертин, А. Соколов, Н. И. Чхало, Ф. Шаферс</i>	3
Рентгеновская спектроскопия поглощения на источниках синхротронного излучения как метод исследования геологических материалов <i>А. Н. Кравцова</i>	15
Эксперименты с синхротронным излучением на ВЭПП-4М <i>Г. Баранов, В. Борин, А. Журавлев, К. Золотарев, С. Карнаев, К. Купер, Е. Левичев, О. Мешков, С. Мишев, И. Николаев, А. Николенко, П. Пиминов</i>	34
Формирование микроструктур йодноватой кислоты в пористых системах на основе полиэтилентерефталата <i>В. В. Березкин, С. А. Бедин, А. Б. Васильев, Ю. В. Григорьев, В. П. Назьмов</i>	39
Разрушение дальнего порядка и формирование аморфной фазы в полосе суперлокализации монокристаллов Ni_3Ge <i>Ю. В. Соловьева, С. В. Старенченко, В. А. Старенченко, А. И. Анчаров</i>	43
Кристалл-дифракционный метод ультрапрецизионной нейтронной спектроскопии. Анализ влияния стабильности температуры и уровня вибраций <i>Ю. П. Брагинец, Ю. В. Борисов, В. В. Воронин, М. В. Ласица, С. Ю. Семенхин, В. В. Федоров</i>	49
Влияние импульсного гамма-нейтронного облучения на морфологию самоформирующихся наностроек $\text{GeSi}/\text{Si}(001)$ <i>М. М. Иванова, Д. О. Филатов, А. В. Нежданов, В. Г. Шенгуров, В. Ю. Чалков, С. А. Денисов</i>	55
Анализ причин неравномерности распределения радионуклида ^{36}Cl в облученном ядерном графите <i>Е. В. Беспала, А. О. Павлюк, С. Г. Котляревский, И. Ю. Новоселов</i>	63
Влияние фрагментов ядерной реакции на сбой электроники при прохождении быстрых протонов через кремний <i>Н. В. Новиков, Н. Г. Чеченин, Т. В. Чувильская, В. Я. Чуманов, А. А. Широкова</i>	72
Влияние имплантации ионов кислорода на состав поверхности и коррозионно-электрохимические свойства сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ <i>Ф. З. Гильмутдинов, Т. С. Картапова, О. Р. Бакиева, В. Л. Воробьев, А. А. Колотов, Е. М. Борисова, С. М. Решетников</i>	80
Исследование резонансных явлений в процессе перфорирования тонкой пленки при прохождении многозарядных ионов <i>Г. М. Филиппов, В. А. Александров, А. В. Степанов</i>	90
Электрический потенциал и топография поверхности кальций-фосфатного покрытия, полученного в плазме ВЧ-разряда <i>Ю. П. Шаркеев, К. С. Попова, К. А. Просолов, Е. Freimanis, Yu. Dekhtyar, И. А. Хлусов</i>	95
Изменение свойств монокристаллов твердых растворов CSBN после воздействия электронного луча <i>О. В. Малышкина, А. И. Иванова, Ю. А. Малышкин, А. С. Фоломеева, Е. В. Барабанова, J. Dec</i>	103
Электронно-микроскопический анализ кристалломорфологических картин в биологических жидкостях <i>А. И. Иванова, Л. А. Курбатова</i>	108

Contents

No. 2, 2020

Multilayer Mirrors Based on Beryllium For Soft X-Ray and Extreme Ultraviolet Range <i>Yu. A. Vainer, S. A. Garakhin, S. Yu. Zuev, A. N. Nechay, R. S. Pleshkov, V. N. Polkovnikov, N. N. Salashchenko, M. V. Svechnikov, M. G. Sertsu, R. M. Smertin, A. Sokolov, N. I. Chkhalo, F. Schäfers</i>	3
Synchrotron-Based X-Ray Absorption Spectroscopy as a Method of Investigation of Geological Materials <i>A. N. Kravtsova</i>	15
Experiments with Synchrotron Radiation at the VEPP-4M <i>G. Baranov, V. Borin, A. Zhuravlev, K. Zolotarev, S. KarnaeV, K. Kuper, E. Levichev, O. Meshkov, S. Mishnev, I. Nikolaev, A. Nikolenko, P. Piminov</i>	34
Formation of HIO ₃ Microstructures in Porous Systems on the Basis of Polyethylene Terephthalate <i>V. V. Berezkin, S. A. Bedin, A. B. Vasiliev, Yu. V. Grigoriev, V. P. Nazmov</i>	39
Destruction of the Long-Range Order and Formation of Amorphous Phase in Superlocalized Shear Bands of Ni ₃ Ge Single Crystals <i>Yu. V. Solov'eva, S. V. Starenchenko, V. A. Starenchenko, A. I. Ancharov</i>	43
Crystal Diffraction Method of Ultra-Precision Neutron Spectrometry. Analysis of the Influence of Temperature Stability and Vibration Level <i>Yu. P. Braginets, Yu. V. Borisov, V. V. Voronin, M. V. Lasitsa, S. Yu. Semenikhin, V. V. Fedorov</i>	49
Effect of Pulsed Gamma-Neutron Irradiation on the Morphology of Self-Assembled GeSi/Si(001) Nanoislands <i>M. M. Ivanova, D. O. Filatov, A. V. Nezhdanov, V. G. Shengurov, V. Yu. Chalkov, S. A. Denisov</i>	55
Analysis of Causes of Irregular ³⁶ Cl Radionuclide Distribution in Irradiated Nuclear Graphite <i>E. V. Bepala, A. O. Pavlyuk, S. G. Kotlyarevskiy, I. Yu. Novoselov</i>	63
Influence of Nuclear Reaction Products on Single Event Effects Coupled with Fast Proton Passage through Silicon <i>N. V. Novikov, N. G. Chechenin, T. V. Chuvilskaya, V. Ya. Chumanov, A. A. Shirokova</i>	72
The Effect of the Oxygen Ion Implantation on the Surface Composition and Corrosion-Electrochemical Properties of the Cu ₅₀ Ni ₅₀ Alloy <i>F. Z. Gil'mutdinov, T. S. Kartapova, O. R. Bakieva, V. L. Vorob'ev, A. A. Kolotov, E. M. Borisova, S. M. Reshetnikov</i>	80
Resonant Phenomena Investigation in the Process of Thin Film Perforation at the Passage of High Charged Ions <i>G. M. Filippov, V. A. Aleksandrov, A. V. Stepanov</i>	90
Electrical Potential and Topography of the Surface of Calcium Phosphate Coating Deposited with the RF-Magnetron Discharge <i>Yu. P. Sharkeev, K. S. Popova, K. A. Prosolov, E. Freimanis, Yu. Dekhtyar, I. A. Khlusov</i>	95
Properties of CSBN Single Crystals after the Action of Electrons <i>O. V. Malyshekina, A. I. Ivanova, Yu. A. Malyshekin, A. S. Folomeeva, E. V. Barabanova, J. Dec</i>	103
Electron Microscopic Analysis of Crystallomorphological Pictures in Biological Liquids <i>A. I. Ivanova, L. A. Kurbatova</i>	108

УДК 621.793.14

МНОГОСЛОЙНЫЕ ЗЕРКАЛА НА ОСНОВЕ БЕРИЛЛИЯ ДЛЯ МЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО И ЭКСТРЕМАЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНОВ ДЛИН ВОЛН

© 2020 г. Ю. А. Вайнер^а, С. А. Гарахин^а, С. Ю. Зуев^а, А. Н. Нечай^а, Р. С. Плешков^а,
В. Н. Полковников^{а, *}, Н. Н. Салашенко^а, М. В. Свечников^а, М. Г. Сертсу^б,
Р. М. Смертин^а, А. Соколов^б, Н. И. Чхало^а, Ф. Шаферс^б

^аИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бHelmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Straße 15, Berlin, D-12489 Germany

*e-mail: polkovnikov@ipmras.ru

Поступила в редакцию 14.04.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 25.04.2019 г.

Приводится обзор последних экспериментальных результатов, полученных при изучении бериллийсодержащих многослойных зеркал. Зеркала представляют интерес для проекционной нанолитографии, солнечной астрономии, рентгеновской микроскопии и других приложений. Показано, что для ряда диапазонов бериллийсодержащие многослойные зеркала по своим рентгенооптическим характеристикам превосходят имеющиеся в мире аналоги.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, многослойные зеркала, магнетронное распыление.

DOI: 10.31857/S1028096020020168

ВВЕДЕНИЕ

Развитие многослойной оптики мягкого рентгеновского (МР) и экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) спектральных диапазонов 1–30 нм идет по пути улучшения оптических свойств элементов, в частности, характеристик отражения многослойных зеркал нормального падения. На сегодняшний день практически во всем рассматриваемом диапазоне длин волн достигнуты почти предельные величины. Разумеется, это утверждение относится к известным и используемым на практике сочетаниям материалов. Просматриваются возможности улучшения характеристик структур за счет применения дополнительных методов – инженерии переходных слоев, заключающихся в нанесении барьерных и аморфизирующих слоев, ионной полировке границ, ионном ассистировании в процессе нанесения пленок. Очевидно, что для традиционных пар материалов эти методы уже применяли, и на этом пути сложно ожидать прорывных результатов.

Как правило, высоких коэффициентов отражения удастся достичь вблизи краев поглощения химических элементов, на базе которых синтезируют структуры. Вдали от этих областей спектра эффективность отражающих покрытий может значительно снижаться. Например, в диапазоне длин волн 3–8 нм выделяется ограниченный на-

бор таких краев поглощения: Sc ($\lambda = 3.14$ нм), С ($\lambda = 4.47$ нм), В ($\lambda = 6.63$ нм), Y ($\lambda \sim 8$ нм). В области ЭУФ-излучения это Be ($\lambda = 11.1$ нм), Si ($\lambda = 12.4$ нм), Al ($\lambda = 17.1$ нм), Mg ($\lambda = 25$ нм). И если вблизи этих длин волн благодаря аномально низкому поглощению в непосредственной близости к краю поглощения многослойные зеркала на основе соответствующих материалов еще обеспечивают высокие коэффициенты отражения, то по мере удаления от края поглощения коэффициенты отражения заметно падают [1–3].

Обычно переход на качественно иной уровень осуществляется при внедрении новых пар элементов. В настоящей работе описываются последние результаты, полученные с многослойными зеркалами на основе бериллия. Ранее бериллий применялся в ЭУФ-диапазоне в качестве слабо поглощающего материала зеркала [4–8]. Однако, как показали эти работы, многослойные зеркала на основе Be обеспечили высокие (рекордные) коэффициенты отражения только в очень узком диапазоне длин волн 11.2–12.4 нм. На других длинах волн бериллийсодержащие зеркала уступали традиционным зеркалам на основе Si, Al и Mg. Поэтому интерес к этому материалу был утерян. Недавно в [9] было показано, что в диапазоне длин волн $\lambda > 17.1$ нм наблюдается уникальное сочетание мнимой и действительной ча-

стей показателя преломления бериллия, что позволяет использовать его в качестве рассеивающего материала и одновременно получать и рекордно высокие коэффициенты отражения, и спектральную селективность. Результаты теории были подтверждены на практике. Таким образом, поиск новых композиций многослойных зеркал на основе Ве для ЭУФ-диапазона крайне актуален.

Как один из наиболее легких химических элементов, бериллий характеризуется относительно малым поглощением в МР-диапазоне. У него только один край поглощения $\lambda_K = 11.1$ нм. Таким образом, в большей части МР-диапазона наблюдаются гладкие спектральные зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления бериллия. Эти свойства указывают на хорошие перспективы применения бериллия в качестве слабо поглощающего материала для МР-диапазона. Работы по применению Ве в этом диапазоне авторам неизвестны.

Для проведения исследований с бериллием в ИФМ РАН была создана сертифицированная лаборатория, позволяющая изготавливать Ве-содержащие многослойные зеркала. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты изучения отражательных характеристик многослойных зеркал на основе бериллия для диапазона длин волн 1–30 нм. Полученные результаты сравниваются с характеристиками традиционно применяемых в этом диапазоне многослойных структур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные зеркала осаждаются на сверхгладкие (среднеквадратичная величина шероховатости 0.1–0.2 нм) кремниевые подложки методом магнетронного распыления. Процесс синтеза проводится на установке магнетронного напыления с четырьмя магнетронами. Это число определяет максимальное количество материалов, которые можно осадить в рамках одного технологического процесса. Распыление проводили в аргоне с чистотой 99.998% при давлении 0.08–0.13 Па. Равномерность толщины покрытий по поверхности подложек составляла величину не хуже 1%.

Параметры структур (период, индивидуальные толщины слоев, плотность элементов, межслоевую шероховатость) определяли методом подгонки одновременно кривых отражения, измеренных на длине волны 0.154 нм и в ЭУФ- и МР-диапазонах. Параметрами подгонки выступали: индивидуальные толщины пленок, плотности материалов пленок и межслоевые переходные области, в общем случае разные по форме и протяженности на разных границах элементарной ячейки многослойного зеркала. Эксперименты на длине волны 0.154 нм проводили на четырех-

кристалльном дифрактометре Philips X'Pert Pro. Методику восстановления структурных параметров многослойных зеркал по данным рентгеновского отражения можно найти в [10].

Измерения в МР- и ЭУФ-областях спектра проводили как на лабораторных рефлектометрах, так и на синхротроне BESSY-II. Использовали два лабораторных рефлектометра, оснащенных решеточными спектрометрами-монокроматорами РСМ-500 (спектральный диапазон измерений 0.8–25 нм, разрешение 0.01–0.03 нм в зависимости от диапазона) и ЛНТ-30 (диапазон 25–200 нм, разрешение 0.1 нм) [11]. Синхротронные измерения в ЭУФ-диапазоне были выполнены на трехосном рефлектометре на оптической линии накопительного кольца BESSY-II [12]. Изучали угловые, при фиксированной энергии фотонов, и спектральные, при фиксированном угле падения излучения, зависимости коэффициентов отражения многослойных зеркал.

Кроме дифрактометрических и рефлектометрических измерений образцы изучали методом просвечивающей электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектроскопии на установке TOF.SIMS-5. Поперечные срезы были подготовлены на установке Quanta 3D FEG с использованием технологии фокусирующего ионного пучка, описанной, например, в [13]. Измерения проводили с помощью высокочастотного электронного микроскопа LIBRA 200 МС.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ЗЕРКАЛА ДЛЯ ДИАПАЗОНА 11.2–17.1 нм

Поскольку K -край поглощения бериллия соответствует длине волны 11.2 нм, в диапазоне длин волн больше 11.2 нм бериллий является одним из наиболее прозрачных материалов. На рис. 1 приведены дисперсионные зависимости действительной и мнимой поправок показателей преломления $n = 1 - \delta + i\gamma$ для кремния и бериллия. Из приведенных зависимостей следует, что в диапазоне 11.2–12.4 нм бериллий остается безальтернативным слабо поглощающим элементом, на основе которого можно создавать многослойные зеркала. В диапазоне $\lambda > 12.4$ нм оптический контраст кремния лучше (меньшая величина δ) по сравнению с рассеивающими элементами (в роли которых могут выступать, например, молибден, рутений, цирконий). Однако поглощение бериллия меньше (меньшая величина γ), что позволяет рассматривать его как конкурента кремния, традиционно применяемого в этой области длин волн. Зеркала на основе бериллия давно привлекали к себе внимание, прежде всего, благодаря теоретической возможности обеспечения пика отражения выше 70% вблизи края поглощения этого элемента ($\lambda = 11.1$ нм). Например, в [4–6] изучали структуры Mo/Ве, оптимизированные на

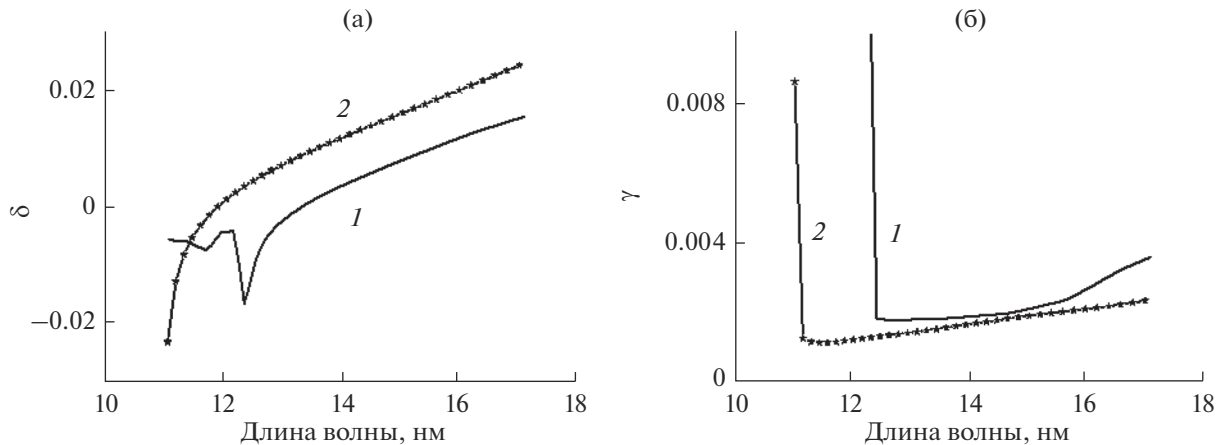


Рис. 1. Дисперсионные зависимости действительной и мнимой поправок показателей преломления $n = 1 - \delta + i\gamma$ для кремния (1) и бериллия (2).

спектральный диапазон вблизи 11.2 нм. Наилучший пиковый коэффициент отражения получен в [6]. Он составил 70.15% на длине волны 11.34 нм.

Важно отметить, что теоретически как пиковый, так и интегральный коэффициенты отражения многослойных зеркал, оптимизированных для данного диапазона, оказываются выше для структур на основе Ru и Be, а также для трех- и четырехкомпонентных зеркал. Численное моделирование подобных структур, проведенное в [7], показало, что теоретически пиковые коэффициенты отражения многослойных зеркал типа Ru/Sr–Be и Ru–Mo/Be на длине волны 11.3 нм могут превосходить 80%. Экспериментально многослойные зеркала на основе сплава Ru–Mo и Be изучали в [8]. Получены следующие отражательные характеристики зеркала: $R = 69.3\%$ на длине волны 11.4 нм, $\Delta\lambda = 0.35$ нм. Коэффициенты отражения Be-содержащих зеркал существенно ниже теоретического предела. Тем не менее, достигнутый пиковый коэффициент отражения 70.15% превосходит стандартно получаемые коэффициенты отражения $R = 69–70\%$ для зеркал на основе Mo/Si (в том числе и с барьерными слоями на основе V_4C и C), применяемых в оптических схемах установок литографии с рабочей длиной волны 13.5 нм [13–18].

На рис. 2 приведена угловая зависимость коэффициента отражения зеркала Mo/Be в области 11 нм, изготовленного в лаборатории. Измерения проведены на BESSY-II. Как можно видеть, пиковый коэффициент отражения на длине волны 11.3 нм составил рекордную величину $R = 70.25\%$, что, однако, далеко до предела. Причиной относительно невысокого коэффициента отражения являются протяженные переходные области на границах раздела пленок. Длина переходного слоя на границе Mo-на-Be составила 0.71 нм, в то время как Be-на-Mo – 0.36 нм.

С целью повышения коэффициентов отражения Mo–Be было изучено влияние прослоек C, V_4C и Si на переходные области и, соответственно, коэффициенты отражения в области 11 нм. К сожалению, применение прослоек только немного понизило коэффициенты отражения до 67–69%. Однако был обнаружен эффект сглаживания межслоевых шероховатостей и, соответственно, ширин переходных областей при нанесении кремниевых прослоек на бериллиевые пленки (структура Mo/Be/Si). Из-за сильного поглощения Si сразу за краем поглощения этот эффект не привел к увеличению коэффициента отражения в окрестности длины волны 11 нм. Однако, как показали расчеты, он мог положительно повлиять на коэффициенты отражения Mo/Be/Si M3 в области 13 нм.

В [19] продемонстрирован эффект улучшения отражательной способности Mo/Si при внедре-

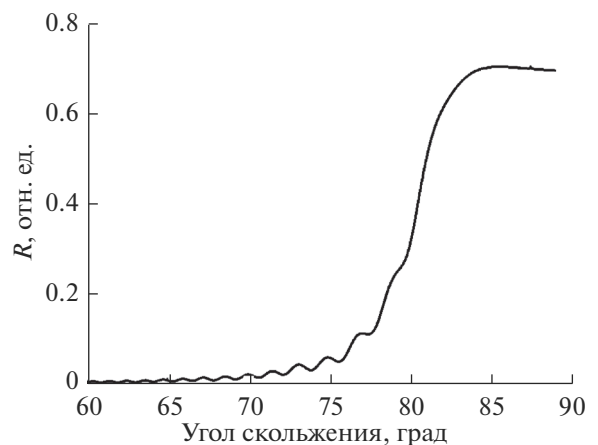


Рис. 2. Угловая зависимость коэффициента отражения зеркала Mo/Be ($\lambda = 11.3$ нм).

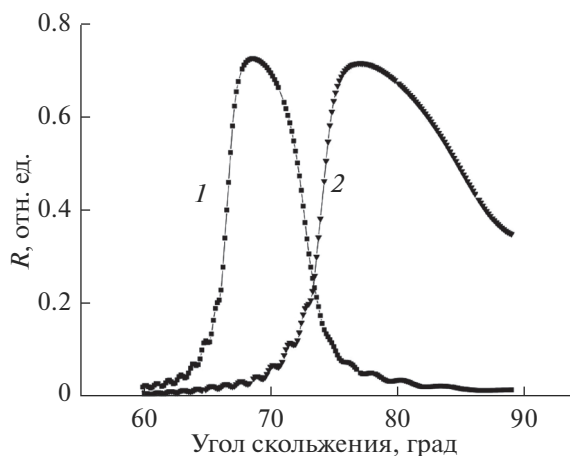


Рис. 3. Угловые зависимости коэффициентов отражения зеркала Mo/Be/Si, снятые на длине волны: 12.9 (1); 13.5 нм (2).

нии в систему Ве в качестве промежуточного слоя. Показано, что осаждение слоя бериллия на поверхность молибдена приводит к сглаживанию и границы (Мо-на-Si) до шероховатости порядка 0.6 нм. В то же время граница Ве-на-Мо оценивается как 0.4 нм. В результате в работе удалось достичь коэффициентов отражения более 71% при $\lambda = 13.5$ нм и почти 73% на длине волны $\lambda = 129$ нм (рис. 3). Этот результат на 1.5–2% превосходит ранее полученные рекордные коэффициенты отражения многослойных зеркал Mo/V₄C/Mo/V₄C [18]. Но и двойная система Mo/Ве имеет преимущества при использовании ее в диапазоне длин волн больше 12.4 нм. Благодаря меньшему поглощению бериллия и меньшему оптическому контрасту между бериллием и молибденом (относительно контраста между кремнием и молибденом) на основе этой пары можно получать многослойные зеркала, для которых наблюдается меньшая ширина пика отражения на половине высоты $\Delta\lambda_{1/2}$. Это особенно важно для астрофизических приложений, когда возникает задача эффективного выделения линии, например, ионов FeXXIII, FeXX ($\lambda = 13.2$ нм) из солнечного спектра.

В [20] показано, что при одинаковой величине $\Delta\lambda_{1/2} = 0.35$ нм наилучшее отражение (58%) демонстрируют структуры Mo/Ве. Структуры Mo/Si, оптимизированные для достижения $\Delta\lambda_{1/2} = 0.35$ нм, дают коэффициент отражения 54%. С учетом двух отражений в телескопе Ричи–Кретьена выигрыш в светосиле составит около 20%. По этой причине можно рассматривать пару Mo/Ве как альтернативу Mo/Si в спектральной области около 13 нм, а не только в области 11.1–12.4 нм. Можно также надеяться на прогресс в увеличении коэффициентов отражения многослойных зеркал Mo/Ве и в области 11 нм. В [21]

было показано, что при отжиге зеркал Mo/Ве в вакууме при температуре 300°C коэффициент отражения на длине волны 11.34 нм вырос примерно на 2.5%. В работе исследовано относительное увеличение коэффициента отражения, так как измерения проводились только на лабораторном рефлектометре.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ЗЕРКАЛА ДЛЯ ДИАПАЗОНА 17.1–25 нм

Задачи солнечной астрономии в диапазоне длин волн $\lambda = 17.1$ –25 нм акцентируются на излучении ионов FeXII–FeIX (17.1–19.5 нм). Их регистрация, в частности, используется для обнаружения активных областей короны, ответственных за формирование микровспышек, которое является одним из самых мелкомасштабных процессов энерговыделения в атмосфере Солнца. Их природа и происхождение остаются предметом научных исследований и дискуссий. Для решения этой проблемы в настоящее время разрабатывается обсерватория “АРКА”, которая должна обеспечивать рекордно высокое пространственное, спектральное и временное разрешение [22].

Базовым слабо поглощающим материалом для многослойных зеркал в спектральной области $\lambda = 17.1$ –25 нм является алюминий, L -край поглощения которого соответствует длине волны $\lambda_L = 17.04$ нм. Выбор рассеивающих материалов довольно широк. В табл. 1 представлены наиболее эффективно отражающие многослойные зеркала для этого диапазона (зеркала оптимизированы на $\lambda = 17.1$ нм). Для эффективного подавления близко лежащих линий (например, в случае канала регистрации 17.1 нм необходимо отклонение от 17.5 нм и наоборот) спектральная полоса пропускания многослойных зеркал для каналов 17.1 и 17.5 нм высокоразрешающих обсерваторий не должна превышать 0.4 нм. Для канала регистрации 19.5 нм это требование менее жесткое: предельное $\Delta\lambda_{1/2} < 1$ нм (для отклонения от 17.5 нм слева и от 21 нм справа). Из табл. 1 следует, что ни одно из ранее использовавшихся в астрофизических экспериментах многослойных зеркал, даже Si/Al, не удовлетворяет новым требованиям к ограничению спектральной полосы пропускания. Таким образом, возникает задача поиска и синтеза новых структур, для которых $\Delta\lambda_{1/2}$ не превышала бы заданных значений. Для сохранения временного разрешения телескопов желательно иметь коэффициенты отражения не ниже ранее достигнутых.

На рис. 4 приведены дисперсионные зависимости поправок к действительной (δ) и мнимой (γ) частям показателя преломления циркония, кремния, алюминия и бериллия в диапазоне $\lambda = 17$ –22 нм. Из рисунка видно, что скачок дей-

ствительной части показателя преломления на границе Be–Al выше, чем у Si–Al, что указывает на то, что для многослойных зеркал Be/Al можно ожидать более высокого, чем у зеркал Si/Al коэффициента отражения. А так как поглощение Be мало, то можно ожидать и высокую спектральную селективность.

Теоретические расчеты показывают (рис. 5), что с точки зрения максимума коэффициента отражения наибольший интерес представляет четырехкомпонентная структура Zr/Be/Si/Al (порядок материалов от подложки к поверхности). Be/Al характеризуется близкими к Si/Al спектральной селективностью ($\Delta\lambda_{1/2} = 0.45$ нм) и к Zr/Al пиковым коэффициентом отражения (68.8%). С результатами исследований рентгенооптических свойств многослойных зеркал Be/Al можно ознакомиться в [9]. В табл. 2 представлены основные результаты этой работы. Порядок материалов указан в направлении от подложки к поверхности. Измеренная полуширина пика отражения составила 0.4 нм. Здесь обращает на себя внимание сглаживающий эффект тонких (0.7–1 нм) слоев кремния. Межслоевая шероховатость двухкомпонентной структуры Be/Al составляла величину $\sigma = 1.3$ нм. Осаждение Si на поверхность Be приводит к сглаживанию шероховатости на всех границах до 0.6 нм. Этот факт можно объяснить аморфизацией металлических пленок. Благодаря перемешиванию кремния и алюминия в процессе роста пленки Al кристаллиты не успевают развиться до тех же размеров, которые характерны для многослойных зеркал Al/Be.

В настоящей работе проведены эксперименты с аморфизацией слоев структуры Zr/Al. Были изучены двухкомпонентные многослойные зеркала Zr/Al и образцы типа Zr/Si/Al с тонкими (0.8 нм) буферными слоями кремния, осажденного на поверхность циркония. Измерения про-

Таблица 1. Измеренные отражательные характеристики различных многослойных зеркал в окрестности $\lambda = 17.1$ нм

Зеркало	R, %	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм
Mo/Si [23]	54	0.875
Al/Mo/SiC [24, 25]	53.4	0.76
Al/Mo/B4C [24, 25]	55.5	0.875
Zr/Al [20]	56	0.6
Si/Al [20]	48	0.48

Таблица 2. Экспериментально полученные коэффициенты отражения зеркала Be/Al с прослойками Si и без них ($\lambda = 17.1$ нм)

Зеркало	$R_{\text{эксп}}$, %
Be/Al	47
Al/Si/Be	51
Be/Si/Al	61
Be/Si/Al/Si	56

водились на длине волны 17.1 нм. Для зеркал Zr/Al получены результаты, повторяющие приведенные в табл. 1 ($R = 56\%$). Отражение же от трехкомпонентной структуры составило 57.8%.

Далее изучали четырехкомпонентную структуру Zr/Be/Si/Al. Толщины материалов оптимизированной на максимум отражения структуры: $d_{\text{Zr}} = 3.5$ нм, $d_{\text{Be}} = 1.2$ нм, $d_{\text{Si}} = 0.7$ нм, $d_{\text{Al}} = 4$ нм. Результаты измерений отражения от этого зеркала на длинах волн 17.1, 17.38, 17.63 и 17.9 нм приведены на рис. 6. Измеренная величина $\Delta\lambda_{1/2} = 0.6$ нм. Как и следовало ожидать, наибольшее отражение (66.7%) зафиксировано на длине волны $\lambda = 17.14$ нм, наиболее близкой к краю поглощения алюминия.

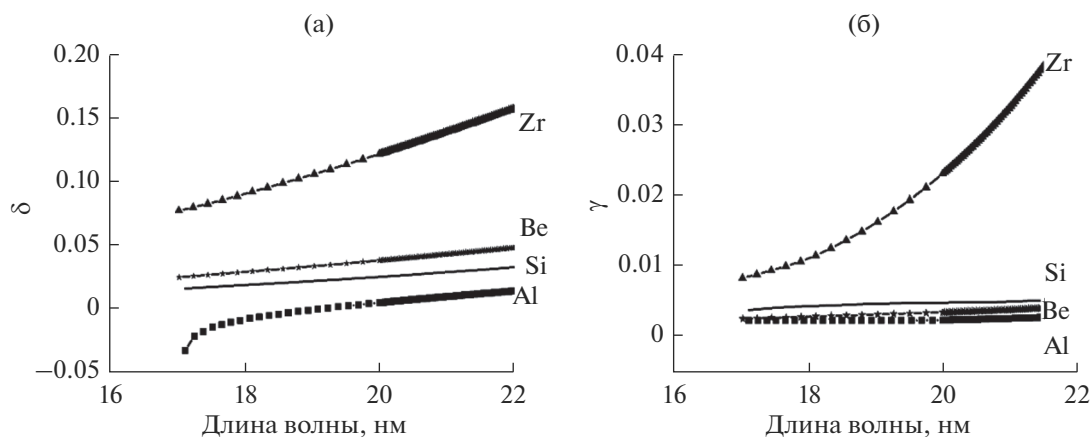


Рис. 4. Дисперсионные зависимости действительной и мнимой поправок показателей преломления $n = 1 - \delta + i\gamma$ для алюминия, циркония, кремния и бериллия.

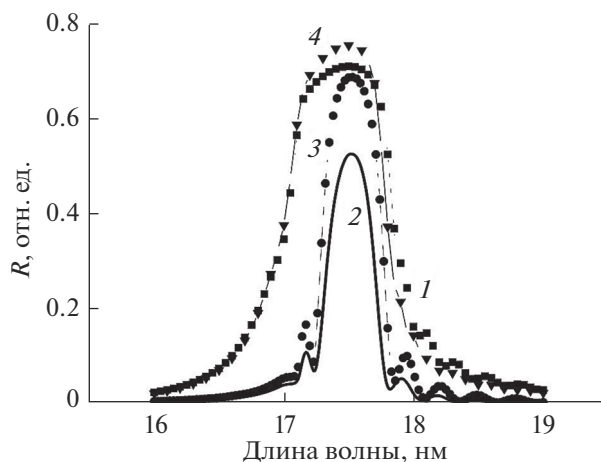


Рис. 5. Расчетные спектральные зависимости коэффициентов отражения многослойных зеркал Zr/Al (1), Si/Al (2), Be/Al (3) и Zr/Be/Si/Al (4) при нормальном падении. Расчеты сделаны для “идеальных” структур с табличной плотностью материалов и нулевой межслоевой шероховатостью, состав которых оптимизирован на максимум коэффициента отражения.

Это значение существенно превосходит коэффициент отражения и для Zr/Al (56%), и для Be/Si/Al (61%), о которых сообщалось ранее [9, 20]. На данный момент — это наибольшее отражение, экспериментально достигнутое для многослойных зеркал, оптимизированных на длину волны 17.1 нм. Также отражательные характеристики зеркал Zr/Si/Al и Zr/Be/Si/Al изучали на $\lambda = 19.5$ нм. Экспериментально измеренные значения приведены в табл. 3.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ЗЕРКАЛА ДЛЯ ОКРЕСТНОСТИ ДЛИНЫ ВОЛНЫ 30.4 нм

Другой наиболее информативной линией излучения в спектре Солнца является линия иона HeII ($\lambda = 30.4$ нм, температура возбуждения $(4 \times 10^4) - 10^5$ К). Она важна и с точки зрения диагностики высокотемпературной плазмы токамаков. В связи с этим представляется важной задача изготовления многослойной рентгеновской оптики нормального падения, предназначенной для диапазона длин волн в окрестности $\lambda = 30.4$ нм. Традиционно для этой цели широко применялись многослойные зеркала на основе пары мате-

Таблица 3. Экспериментально полученные отражательные характеристики многослойных зеркал Zr/Si/Al и Zr/Be/Si/Al ($\lambda = 19.5$ нм)

Зеркало	$R_{\text{эксп}}, \%$	$\Delta\lambda_{1/2}, \text{нм}$
Zr/Si/Al	53	0.77
Zr/Be/Si/Al	55	0.61

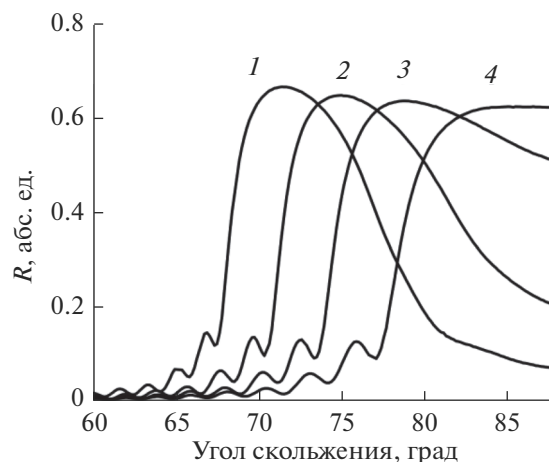


Рис. 6. Экспериментальные угловые зависимости коэффициента отражения многослойных зеркал Zr/Be/Si/Al, снятые на длине волны: 17.14 (1); 17.38 (2); 17.63 (3) и 17.9 нм (4).

риалов Mo/Si (пиковый коэффициент отражения $R = 20 - 25\%$, спектральная селективность $\lambda/\Delta\lambda \approx 10$) [26]. Однако использование таких структур затруднено в связи с рядом их недостатков. Во-первых, в астрономических приложениях относительно невысокая спектральная селективность не позволяет отсечь излучение достаточно яркой линии FeXV = 28.4 нм. Вторая проблема — наложение линий ионов Fe в спектральной области 17.1–17.5 нм на второй интерференционный максимум отражения Mo/Si-покрытия.

Как альтернатива зеркалам на основе Mo/Si, рассматриваются многослойные структуры на основе Mg. Использование Mg в качестве слабо поглощающего элемента в многослойной структуре имеет ряд особенностей. Рабочий диапазон длин волн лежит за L -краем поглощения Mg ($\lambda_L = 25$ нм), что позволяет надеяться на более высокую отражательную способность. Второй интерференционный максимум таких структур приходится на диапазон длин волн $\lambda < \lambda_L$, что существенно снижает коэффициенты отражения зеркал в этой области из-за сильного поглощения излучения в слоях магния. Однако недостатком материала Mg является его высокая химическая активность и, в частности, подверженность окислению. В [27] отмечается стремительное ухудшение отражательных характеристик зеркал Si/Mg. Нанесение барьерных слоев из Cr и V_4C позволило частично решить проблему. Но все равно имеет место снижение пикового значения коэффициента отражения от 38 до 30%. Это значение сохраняется, по крайней мере, в течение пяти лет.

Такой же неустойчивой можно признать структуру SiC/Mg. При начальном отражении 42–44% ($\lambda/\Delta\lambda \sim 20$) в [28] зафиксировано сниже-

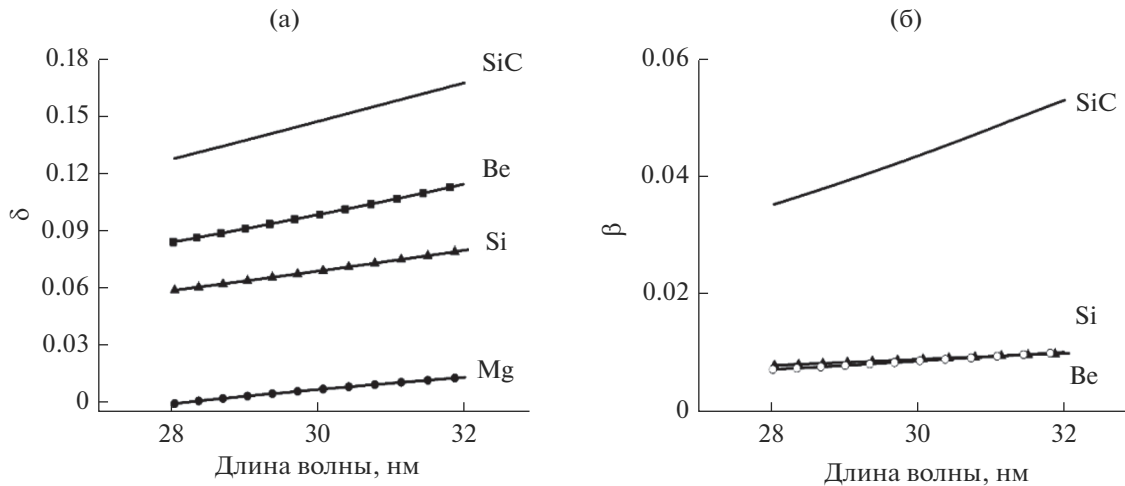


Рис. 7. Спектральные зависимости действительной (а) и мнимой (б) добавок к показателям преломления $n = 1 - \delta + i\gamma$.

ние до 30% за пять лет. Выходом из сложившейся ситуации является поиск альтернативных структур, одновременно обладающих стабильными характеристиками и удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к оптике современных солнечных телескопов. Требования же для зеркал телескопов следующего поколения, оптимизированных на 30.4 нм, формулируются следующим образом: пиковое значение коэффициента отражения не менее 25%, ширина пика отражения на половине высоты $\Delta\lambda_{1/2} < 1$ нм (для эффективного подавления линий Fe с длинами волн 28.4 и 33.5 нм).

В настоящей работе изучены альтернативные Be-содержащие зеркала для 30.4 нм, а именно зеркала Be/Al с буферным слоем Si и Be/Mg с защитным покрытием Al. На рис. 7 приведены спектральные зависимости действительной и мнимой добавок к показателям преломления ($n = 1 - \delta - i\beta$) наиболее часто используемых рассеивающих материалов для магнийсодержащих зеркал в сравнении с бериллием. Из приведенных зависимостей следует, что бериллий, близкий к кремнию по поглощению, превосходит его по оптическому контрасту относительно магния. Карбид кремния обладает большей рассеивающей способностью, однако его поглощение существенно больше, чем у бериллия. Таким образом, исходя из краткого анализа оптических свойств можно сказать, что бериллий – наиболее привлекательный рассеивающий материал для магнийсодержащих многослойных зеркал.

На рис. 8 приведены теоретические спектральные зависимости коэффициентов отражения наиболее оптимальных с точки зрения максимума отражения зеркал на основе магния и структуры Be/Al. В табл. 4 представлены пиковые значения коэффициентов отражения R этих зеркал, а также ширины пиков отражения на половине вы-

соты $\Delta\lambda_{1/2}$. Номинально уступая в отражении магниевым зеркалам, структуры Be/Al характеризуются одним из лучших значений спектральной селективности (отношение $\lambda/\Delta\lambda$). Кроме того, изучение зеркал Be/Si/Al (последовательность материалов дана в направлении от подложки к поверхности), оптимизированных на длину волны 17.1 нм, показало высокую временную стабильность отражательных характеристик при таком сочетании материалов.

На рис. 9 приведены угловые зависимости коэффициента отражения многослойных зеркал Be/Si/Al, снятые на длине волны 30.4 нм сразу после напыления, через восемь и через 20 мес. Как видно из рисунка, за 20 мес. хранения на воздухе коэффициент отражения изменился не более чем

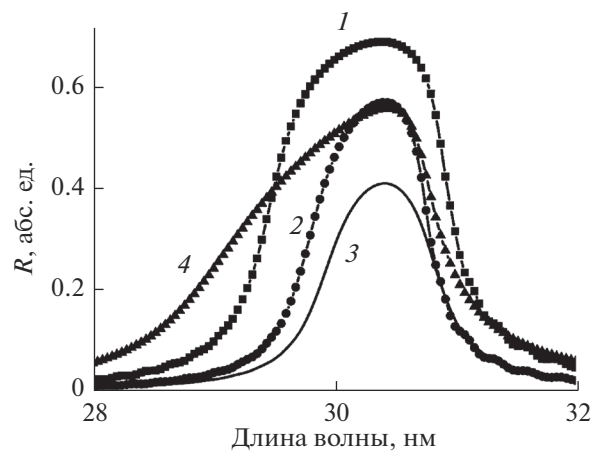


Рис. 8. Теоретические спектральные зависимости коэффициентов отражения многослойных зеркал Be/Mg (1), Si/Mg (2), SiC/Mg (3), Be/Al (4) в окрестности длины волны 30.4 нм при нормальном падении излучения (для идеальных структур).

Таблица 4. Теоретические значения отражательных характеристик идеальных зеркал на длине волны 30.4 нм

Структура	$\Delta\lambda$, нм	R , %
Be/Mg	1.52	68.5
Be/Al	1.00	41.0
Si/Mg	1.04	57.0
SiC/Mg	1.84	55.7

на 2%. Для этой же структуры снимали спектральную зависимость $R(\lambda)$ при угле падения излучения 2° относительно нормали. Результаты измерений приведены на рис. 10. Синтезированная структура Be/Si/Al показала на длине волны 31.3 нм следующие, практически неизменные во времени, отражательные характеристики: $R = 34.3\%$, $\Delta\lambda_{1/2} = 1$ нм. Таким образом, предлагаемые в работе многослойные зеркала Be/Si/Al превосходят магниевые зеркала как по пиковому коэффициенту отражения, так и по спектральной селективности и временной стабильности.

В случае магниевых-бериллиевых зеркал изучали как простые двухкомпонентные зеркала Mg/Be, так и структуры с защитной тонкой пленкой алюминия, осажденной сверху, Mg/Be + Alcap. После синтеза зеркала помещали на хранение в разных условиях. Половина образцов хранилась в комнатных условиях, другая половина находилась в форвакууме (давление остаточной атмосферы ~ 100 Па). На рис. 11 приведены данные о временной зависимости коэффициентов отражения для этих образцов. Без защитного покрытия наблюдается сильная деградация коэффициента отражения многослойного зеркала Be/Mg. За девять месяцев он упал с 49 до 30%. Исходя из того, что образец, помещенный в вакуум, продемонстри-

ровал высокую стабильность, можно сделать вывод, что ключевым фактором, приводящим к деградации коэффициента отражения, является окисление.

На рис. 12 приведены спектральные зависимости коэффициентов отражения образца многослойного зеркала Mg/Be + Alcap, хранившегося в атмосфере (символы), и образца, хранившегося в вакууме (сплошная линия). Угол падения излучения 2° относительно нормали. Кривые были сняты спустя девять месяцев после напыления. При абсолютной временной стабильности структура обладает рекордно высоким коэффициентом отражения $R = 56\%$ при умеренной полосе пропускания $\Delta\lambda_{1/2} = 1.6$ нм ($\lambda/\Delta\lambda \approx 20$).

МНОГОСЛОЙНЫЕ ЗЕРКАЛА ДЛЯ МЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ДИАПАЗОНА ДЛИН ВОЛН

В качестве базовой предпосылки успешности применения бериллия как основы многослойных зеркал МР-диапазона следует указать его уникальные оптические свойства. На рис. 13 представлены дисперсионные зависимости действительной и мнимой добавок к показателю преломления ($n = 1 - \delta + i\gamma$) бериллия и наиболее часто употребляемых слабо поглощающих материалов в спектральной области 0.5–6 нм. Из приведенных данных видно, что бериллий в рассматриваемом диапазоне обладает наименьшим поглощением (зависимость γ), что делает его привлекательным для применения в качестве слабо поглощающего материала. В диапазоне длин волн больше 3 нм наиболее прозрачным материалом становится скандий. Бериллий же сохраняет свою относительную прозрачность, что важно

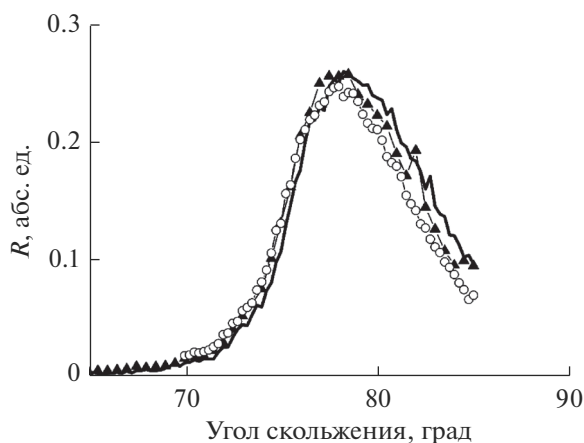


Рис. 9. Угловые зависимости коэффициента отражения зеркала Be/Si/Al, снятые на длине волны 30.4 нм сразу после напыления (сплошная кривая), через восемь (треугольники) и через 20 мес. (кружки).

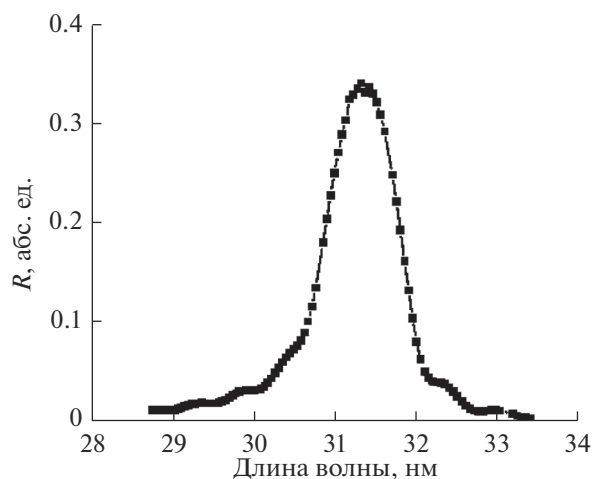


Рис. 10. Спектральная зависимость коэффициента отражения зеркала Be/Si/Al, снятая при угле падения излучения 2° относительно нормали.

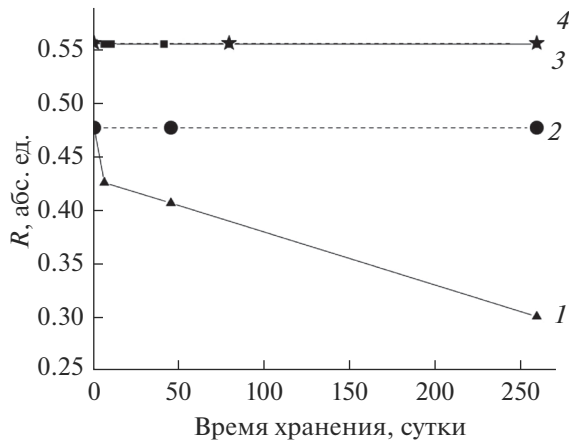


Рис. 11. Сравнение временных зависимостей коэффициентов отражения многослойных зеркал Mg/Be (1, 2) и Mg/Be + Alcar (3, 4), хранящихся как в комнатных условиях (1, 3), так и при давлении 100 Па (2, 4).

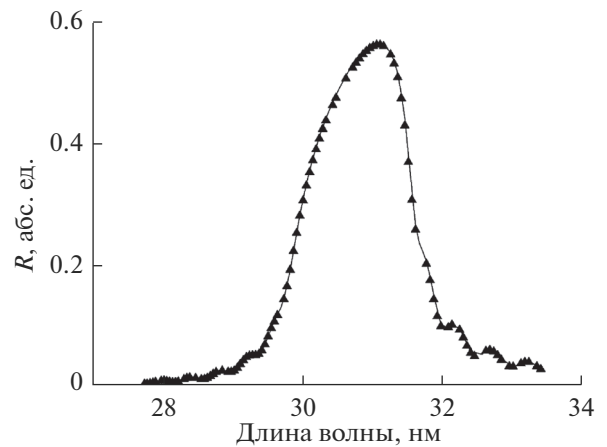


Рис. 12. Спектральные зависимости коэффициентов отражения образца многослойного зеркала Mg/Be + Alcar, хранившегося в атмосфере (точки) и в вакууме (сплошная линия).

для его использования в качестве рассеивающего, слабо поглощающего материала.

В работе приводятся результаты исследований впервые изготовленных многослойных зеркал W/Be для модернизированной версии двухзеркального монохроматора, установленного на синхротроне ВЭПП-5 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера [29]. Зеркала предназначены для работы в диапазоне 0.67–3.14 нм. Измеренные и полученные в результате подгонки угловые зависимости коэффициентов отражения, снятые на длинах волн 0.154, 0.989, 1.759 и 3.14 нм, приведены на рис. 14. Сплошные линии – подгонка, символы и изрезанная кривая – измеренные значения. Как видно из рисунка, экспериментальные кривые, за исключением длины волны 3.14 нм,

хорошо описываются расчетными кривыми при следующих структурных параметрах многослойных зеркал: количество периодов $N = 200$; период $d = 2.278$ нм; средние по структуре толщины вольфрама $d_W = 0.951$ нм и бериллия $d_{Be} = 1.327$ нм; плотность W 18 г/см³, плотность Be – табличная; толщина переходных слоев Be-на-W 0.4 нм и W-на-Be 0.21 нм. Следует отметить, что последовательность границ с использованием метода рефлектометрии однозначно не определяется. Соответственно, наилучшей границей может быть и Be-на-W. Как правило, эта проблема решается применением дополнительного метода электронной микроскопии поперечных срезов. Неудовлетворительное совпадение на длине волны 3.14 нм объясняется низкими интенсивностями зондово-

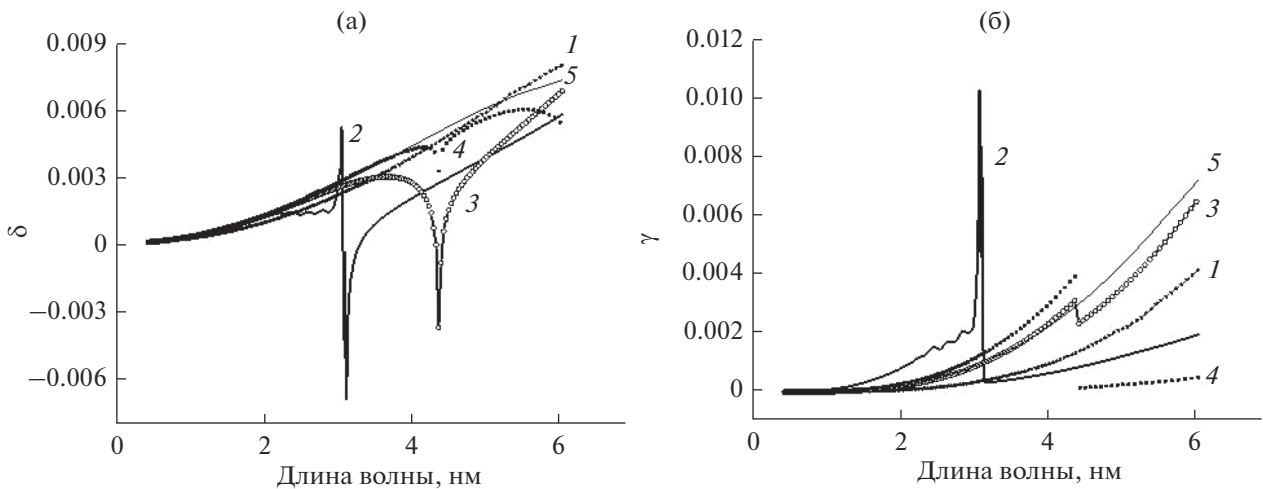


Рис. 13. Спектральные зависимости в диапазоне 0.5–6 нм действительной (а) и мнимой (б) добавок к показателям преломления ($n = 1 - \delta + i\gamma$) слабо поглощающих материалов: Be (1); Sc (2); C (3); B₄C (4); Si (5).

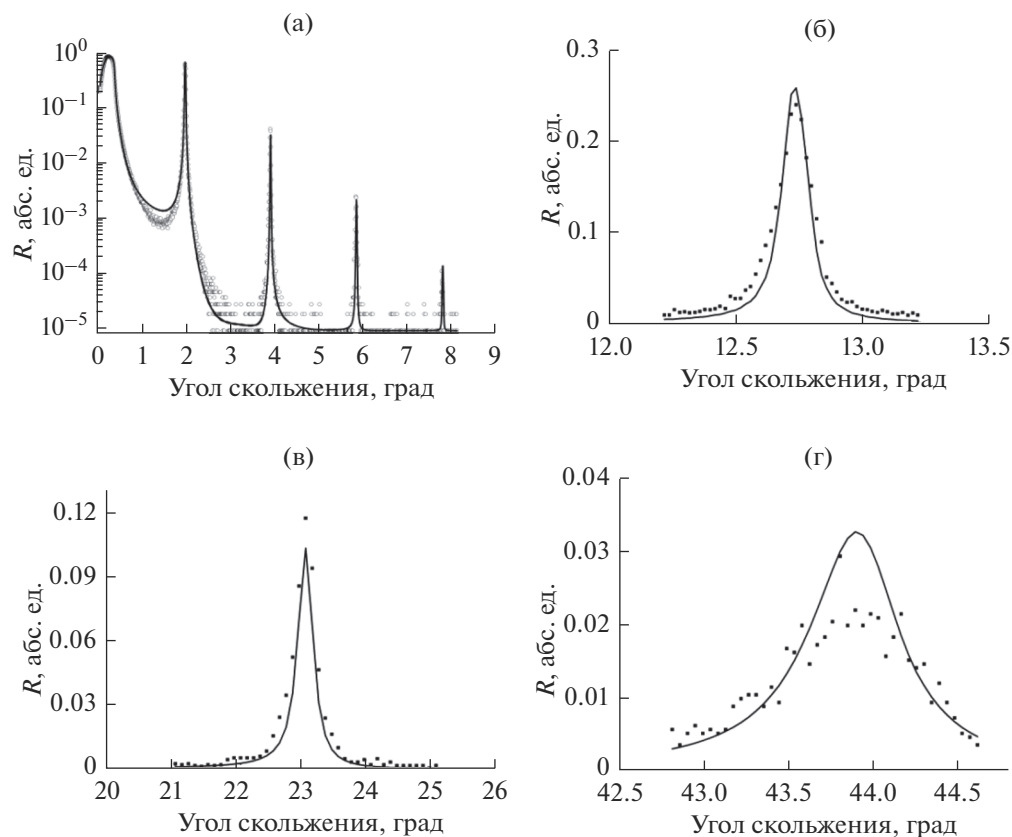


Рис. 14. Измеренные (точки) и полученные в результате подгонки (сплошные линии) угловые зависимости коэффициентов отражения многослойного зеркала W/Be, длина волны: а – 0.154; б – 0.989; в – 1.759; г – 3.14 нм.

го пучка и значениями коэффициента отражения многослойных рентгеновских зеркал. Ситуация усугубилась близостью угла падения к углу Брюстера, что автоматически уменьшило в два раза коэффициент отражения неполяризованного излучения.

Таким образом, впервые для широкой спектральной области 0.67–3.14 нм были применены многослойные зеркала W/Be. В работе изучены их внутреннее строение и рентгенооптические характеристики. Показано, что образцы с периодом вплоть до 2 нм обеспечивают хорошие отражательные свойства. Обнаружено, что элементарная ячейка у зеркал этого типа не симметричная. Наилучший фитинг достигается при размерах переходных областей: Be-на-W 0.4 нм и W-на-Be 0.21 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения возможностей создания оптических схем литографов с рабочими длинами волн 11.2 и 13.5 нм синтезированы структуры на основе Mo/Be. Измерения отражательных характеристик проводили на синхротроне BESSY-II в диапазонах длин волн 11.2–11.4 и 12.7–13.9 нм. Пико-

вое значение коэффициента отражения зеркала Mo/Be при $\lambda = 11.4$ нм достигает 70.25% (теоретический предел порядка 74%). Основными причинами несоответствия теории и эксперимента являются протяженные межслоевые границы: Mo-на-Be 0.71 нм и Be-на-Mo 0.36 нм. Имеются предварительные экспериментальные данные, указывающие на возможность увеличения этого коэффициента, по крайней мере, на 2–2.5%. С целью уменьшения межслоевой шероховатости применена методика барьерных слоев. Важнейшим наблюдением, сделанным в ходе этих экспериментов, стало обнаружение сглаживающего эффекта применения тонкой пленки кремния. Именно для структуры Mo/Be/Si (указан порядок материалов в направлении от подложки к верхнему слою) протяженность межслоевой границы Be-на-Mo снижается до 0.33 нм. Этот эффект использован для повышения отражательной способности зеркал, оптимизированных на длину волны 13.5 нм. Отражение от многослойного зеркала типа Mo/Be/Si приближается к 72% на длине волны 13.5 нм и к 73% на длине волны 12.9 нм (до сих пор лучшим отражением – 70% – на 13.5 нм обладали структуры Mo/Si).

Проведены исследования отражательных характеристик узкополосных зеркал для солнечной астрономии, оптимизированных на длину волны 13.2 нм. При практически одинаковых ширинах спектральной полосы пропускания (0.35 нм) коэффициенты отражения изучаемых образцов больше, чем у традиционных зеркал Mo/Si: $R(\text{Mo/Si}) = 54\%$ и $R(\text{Mo/Be}) = 58\%$. На практике при разработке оптических систем зачастую на основе двухзеркальных схем отличие в отражательной способности может достигать десятков процентов, по этой причине авторы рассматривают пару Mo/Be как наиболее перспективную для разработки оптики в спектральной области около 13 нм.

Показано, что в диапазоне длин волн 17–30 нм в многослойных структурах Be можно использовать не в качестве слабо поглощающего, а в качестве рассеивающего материала. Благодаря малому поглощению можно ожидать уникальное сочетание отражательных характеристик: одновременно рекордно высоких пиковых коэффициентов отражения и спектральной селективности. Этот вывод подтвержден экспериментально на длинах волн 17 и 30.4 нм на примере Be/Al и Be/Mg. В ходе экспериментов изучали отражательные характеристики многослойных зеркал Be/Al и Be/Si/Al, оптимизированных на спектральный диапазон вблизи 17.1 нм. Обнаружено, что кремний оказывает аморфизирующее воздействие, снижая межслоевую шероховатость с 1.3 до 0.6 нм. Пиковое значение коэффициента отражения структур Be/Si/Al достигает 61% при спектральной ширине кривой около 0.4 нм. Экспериментально показано, что структуры типа Zr/Be/Si/Al, оптимизированные на 17.1 нм, обладают еще большим пиковым коэффициентом отражения — 67% (до сих пор лучшим отражением 56% обладали структуры Al/Zr). На основе того же состава — Al/Be/Si — удалось создать обладающие стабильными во времени отражательными характеристиками многослойные зеркала для работы на длине волны 30.4 нм. Они превосходят традиционные зеркала, базирующиеся на паре Si/Mg, не только по стабильности, но и по коэффициенту отражения (34% против 30%), а также по спектральной полосе пропускания (1 нм против 1.2 нм). Изучены структуры типа Be/Mg. Если максимум коэффициента отражения Al/Be/Si составляет 34% при полосе пропускания 1 нм, то для Be/Mg это 56% и 1.6 нм соответственно. Таким образом, первая структура демонстрирует рекордную спектральную селективность, вторая — максимум коэффициента отражения. Дальнейшие исследования проводили с целью определения временной стабильности отражательных характеристик зеркал при их хранении в комнатных условиях. Показано, что для многослойных зеркал Al/Be/Si и Mg/Be + Alcap в течение длительного времени

(порядка года) не наблюдается никаких изменений.

Впервые изучены структуры типа W/Be, предназначенные для работы в МР-диапазоне. Полученные значения межслоевой шероховатости Be-на-W 0.45 нм и W-на-Be 0.22 нм. Плотность слоя вольфрама толщиной 1 нм составляет приблизительно 0.95 от табличного значения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Физика и технология микро- и наноструктур” ИФМ РАН при поддержке РФФИ (гранты № 17-52-150006, № 18-02-00588, № 18-32-00671), а также в рамках государственного задания ИФМ РАН (тема № 0035-2014-0204) при поддержке Президиума РАН (Программы I.1 “Экстремальные световые поля и их взаимодействие с веществом” и I.2 ‘Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий’), в части измерений на BESSY-II поддержка оказана РФФИ—DFG (гранты № 16-42-01034 и № SO 1497/1-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахсаханян А.Д., Ключенков Е.Б., Лопатин А.Я. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 1. С. 5.
2. *Montcalm C., Kearney P.A., Slaughter J.M. et al.* // Appl. Opt. 1996. V. 35. № 25. P. 5134.
3. *Windt D.L., Donguy S., Steely J. et al.* // Proc. SPIE. 2004. V. 5168. P. 1.
4. *Skulina K.M., Alford C.S., Bionta R.M. et al.* // Appl. Opt. 1995. V. 34. № 19. P. 3727.
5. *Mirkarimi P.B.* // Opt. Eng. 1999. V. 38. № 7. P. 1246.
6. *Montcalm C., Bajt S., Mirkarimi P.B. et al.* // Proc. SPIE. 1999. V. 3331. P. 42.
7. *Singh M., Braat J.M.* // Appl. Opt. 2000. V. 39. № 13. P. 2189.
8. *Bajt S.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 2. P. 557.
9. *Chkhalo N.I., Pariev D.E., Polkovnikov V.N. et al.* // Thin Solid Films. 2017. V. 631. P. 106.
10. *Svechnikov M., Pariev D., Nechay A. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2017. V. 50. P. 1428.
11. *Bibishkin M.S., Chekhonadskikh D.P., Chkhalo N.I. et al.* // Proc. SPIE. 2004. V. 5401. P. 8.
12. *Schäfers F., Bischoff P., Eggenstein F. et al.* // J. Synchr. Rad. 2016. V. 23. P. 67.
13. *Langford R.M., Petford-Long A.K.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. P. 2186.
14. *Andreev S.S., Gaponova S.V., Gusev S.A. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 415. P. 123.
15. *Yulin S., Feigl T., Kuhlmann T. et al.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 3. P. 1216.
16. *Bajt S., Alameda J., Barbee T. et al.* // Opt. Eng. 2002. V. 41. № 8. P. 1797.
17. *Braun S., Mai H., Moss M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. P. 4074.

18. *Yakshin A.E., van de Kruijs R.W.E., Nedelcu I. et al.* // Proc. SPIE. 2007. V. 6517. P. 651701.
19. *Chkhalo N.I., Gusev S.A., Nechay A.N. et al.* // Opt. Lett. 2017. V. 42. Iss. 24. P. 5070.
20. *Bogachev S.A., Chkhalo N.I., Kuzin S.V. et al.* // Appl. Optics. 2016. V. 55. № 9. P. 2126.
21. *Nechay A.N., Chkhalo N.I., Drozdov M.N. et al.* // AIP Adv. 2018. V. 8. P. 075202.
22. *Кузин С.В., Богачев С.А., Перцов А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 1. С. 91.
23. *Soufli R., Windt D.L., Robinson J.C. et al.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5901. P. 590101-M.
24. *Meltchakov E., Ziani A., Auchere F. et al.* // Proc. SPIE. 2011. V. 8168. P. 816819-1.
25. *Ни М.Н., Le Guen K., André J.M. et al.* // Opt. Exp. 2010. V. 18. P. 20019.
26. *Салащенко Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1999. № 1. С. 50.
27. *Кузин С.В., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 1. С. 88.
28. *Zuppella P., Corso A.J., Nicolosi P. et al.* // Proc. SPIE. 2011. V. 8076. P. 807608-1.
29. *Гаврилов Н.Г., Легкодымов А.А., Николенко А.Д., Пиндюрин В.Ф., Чернов В.А., Субботин А.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 1. С. 129.

Multilayer Mirrors Based on Beryllium For Soft X-Ray and Extreme Ultraviolet Range

**Yu. A. Vainer¹, S. A. Garakhin¹, S. Yu. Zuev¹, A. N. Nechay¹, R. S. Pleshkov¹,
V. N. Polkovnikov^{1, *}, N. N. Salashchenko¹, M. V. Svechnikov¹, M. G. Sertsu², R. M. Smertin¹,
A. Sokolov², N. I. Chkhalo¹, F. Schäfers²**

¹*Institute for Physics of Microstructures RAS, GSP-105, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

²*Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Straße 15, Berlin, D-12489 Germany*

**e-mail: polkovnikov@ipmras.ru*

A review of recent experimental results obtained in the study of beryllium-containing multilayer mirrors is given. Mirrors are of interest for projection nanolithography, solar astronomy, X-ray microscopy and other applications. For a number of bands, beryllium-containing multilayer mirrors are shown to be superior in their X-ray optic characteristics with respect to those available in the world.

Keywords: X-rays, multilayer mirrors, magnetron sputtering.

УДК 535-34

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НА ИСТОЧНИКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. А. Н. Кравцова*

*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия*

**e-mail: akravitsova@sfedu.ru*

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) является новым высокоэффективным неразрушающим методом диагностики локальной атомной и электронной структуры материалов, в том числе не обладающих дальним порядком в расположении атомов. В частности, спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) позволяет проводить идентификацию материалов, оценивать зарядовые состояния атомов, определять параметры полной локальной 3D-структуры вокруг поглощающего типа атомов с высокой степенью точности, вплоть до 1 пм для длин связей и нескольких градусов для углов связей. В настоящем обзоре описано современное состояние и возможности спектроскопии XAS и, в частности, спектроскопии XANES для исследования земных и внеземных природных материалов. Современные синхротронные центры позволяют проводить регистрацию спектров XAS изучаемых материалов с высоким энергетическим и временным разрешением, с микро- и нано-фокусировкой, измерять спектры в реальных условиях, например, непосредственно в процессе приложения высоких давлений и температур. Подобные широкие возможности делают спектроскопию рентгеновского поглощения действительно уникальным высокоэффективным инструментом диагностики геологических материалов.

Ключевые слова: спектроскопия рентгеновского поглощения, XANES-спектроскопия, синхротронное излучение, локальная атомная и электронная структура, геологические материалы, тектиты и импактные стекла, метеориты.

DOI: 10.31857/S1028096020020119

ВВЕДЕНИЕ

Одним из уникальных современных высокоэффективных методов исследования материалов в конденсированном состоянии является спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS – X-ray absorption spectroscopy) [1–5]. Спектроскопия XAS позволяет с высокой точностью определять параметры локальной атомной структуры и особенности электронной подсистемы изучаемых материалов. Данный метод исследования является локальным, элементселективным и обладает преимуществами перед другими методами анализа структуры материалов, например, рентгеновской дифракцией (XRD), поскольку не требует дальнего порядка в расположении атомов и применим, в том числе, при низкой концентрации (~1%) исследуемого типа атомов в образце. Крайне важным моментом также является неразрушающий характер спектроскопии рентгеновского поглощения. Перечисленные преимуще-

ства особенно ценны при изучении геологических материалов, поскольку спектроскопия XAS может быть применена, в том числе, для диагностики атомной и электронной структуры природных стекол, импактных горных пород, минералов с дефектными/примесными атомами, микро- и наноразмерных включений в минералах и внеземных природных объектах, например, метеоритах. Однако, несмотря на ряд очевидных преимуществ, спектроскопия рентгеновского поглощения до сих пор применяется не достаточно широко для исследования геологических материалов из-за недостаточного количества информации о возможностях данного метода, относительной сложности интерпретации экспериментальных данных и ограниченной доступности уникальных экспериментальных установок для проведения измерений (синхротронных центров третьего поколения). Цель настоящей работы заключается в том, чтобы познакомить научное сообщество с физическими основами рентгенов-

ской спектроскопии поглощения, ее разновидностями и уникальными возможностями, дать обзор современного состояния применения метода для исследования земных и внеземных природных материалов.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом, часть излучения поглощается. Для количественного описания процессов рентгеновского поглощения используется такое понятие, как коэффициент рентгеновского поглощения μ . Коэффициент рентгеновского поглощения μ описывает уменьшение интенсивности рентгеновского пучка с глубиной образца x [2, 3, 6]:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность рентгеновского излучения, падающего на образец, I_x – интенсивность рентгеновского излучения на глубине x .

В процессе взаимодействия с веществом рентгеновского излучения при энергии кванта, равной минимальной энергии, необходимой для удаления электрона из определенной электронной оболочки (энергия ионизации уровня), коэффициент поглощения испытывает резкий скачок – наблюдается край поглощения. Каждый край поглощения связан с присутствием в веществе определенного типа атомов и с квантово-механическим переходом электрона с низких энергетических уровней атома на свободные или незаполненные непрерывные уровни. Энергии краев поглощения являются характерными для определенного типа атомов, поглощающего рентгеновское излучение, и соответствует энергиям связи электронов на K , L , M и т.д. оболочках поглощающего атома. Что касается систематики краев поглощения, они обозначаются в порядке возрастания энергии – K , L_1 , L_2 , L_3 , M_1 и т.д., что соответствует возбуждению электрона с $1s$, $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3s$ и т.д. орбиталей (состояний). Так, “ K -край” означает, что в результате электронного перехода произошла ионизация самого внутреннего уровня $1s$. Систематика спектров рентгеновского поглощения представлена, например, на рис. 4.3 монографии [7]. Возбужденный электрон называют фотоэлектроном, он обладает достаточной кинетической энергией и может свободно перемещаться в веществе и рассеиваться на окружающих атомах.

При исследовании материалов интерес представляет анализ тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения (XAFS – X-ray absorption fine structure), к которой относят осциллирующий характер коэффициента поглощения рентгеновского излучения при энергиях выше края поглощения. Тонкая структура спектра рентгеновского поглощения является результатом интерференции, выходящей из поглощающего атома фотоэлектронной волны с волнами, рассеян-

ными на атомах, окружающих поглощающий атом. XAFS условно может быть поделена на две области, соответствующие различному поведению фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния. Данные области именуется ближней или околороговой тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (XANES – X-ray absorption near-edge structure) и протяженной или дальней тонкой структурой спектра рентгеновского поглощения (EXAFS – extended X-ray absorption fine structure). Область EXAFS соответствует области спектра рентгеновского поглощения от ~ 30 – 50 до ~ 1000 эВ за краем поглощения, в формировании данной области основной вклад вносят процессы однократного рассеяния фотоэлектрона на окружающих атомах. Поэтому, анализируя спектры EXAFS, можно получать детальную информацию о координационных числах и длинах связей в ближайшем окружении поглощающего типа атомов, но не об углах связей. Гораздо более интересна область XANES, охватывающая области спектра до ~ 30 – 50 эВ за краем поглощения, в формировании данной области преимущественный вклад вносят процессы многократного рассеяния фотоэлектрона. Поэтому, анализируя спектры XANES, можно получать уникальную информацию о полной геометрии исследуемых материалов – трехмерной локальной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов, включая как длины связей, так и углы связей [8]. Но способ выделения структурной информации из анализа области XANES не прямой, и поэтому, в связи со сложностью интерпретации спектров XANES, до недавнего времени спектроскопия EXAFS была более распространена в процессе исследования материалов. Однако достигнутые в последние десятилетия успехи теоретических методик анализа спектров XANES [9, 10] способствовали возрастанию выбора данного метода при исследовании структуры материалов. Современное состояние экспериментального оборудования для регистрации спектров XANES и теоретических методов их анализа позволяет выделять информацию о локальной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов с высочайшей точностью – вплоть до 1 пикометра для длин связей и нескольких градусов для углов связей. Помимо атомной структуры спектроскопия XANES позволяет исследовать особенности электронной подсистемы изучаемых материалов, в частности, анализировать плотности незаполненных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости, а также оценивать зарядовые состояния атомов.

История спектроскопии рентгеновского поглощения как метода анализа структуры материалов начинается с 1970-х гг. прошлого столетия после опубликования пионерской работы Сэйерса, Стерна и Литла [11], в которой было показано,

что интерференционная структура спектра EXAFS может быть использована для получения количественной информации о локальной атомной структуре вокруг поглощающего типа атомов. Однако лабораторные спектрометры, вследствие малой интенсивности рентгеновского излучения, не обеспечивают регистрации рентгеновских спектров поглощения с высоким разрешением и, как следствие, не всегда позволяют получать на основе их анализа структурную информацию об исследуемых материалах с необходимой точностью. Свое истинное развитие спектроскопия XAS получила благодаря созданию и широкому распространению высокоинтенсивных источников синхротронного излучения [12], позволяющих регистрировать спектры рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением. В России измерение спектров XAS возможно провести, например, на линии структурного материаловедения [13] НИЦ “Курчатовский институт” (г. Москва). Мощными Европейскими центрами синхротронного излучения являются ESRF (г. Гренобль, Франция), DESY (г. Гамбург, Германия), BESSY (г. Берлин, Германия), SLS (г. Филлеген, Швейцария), Diamond (Оксфордшир, Великобритания), ELETTRA (г. Триест, Италия), SOLEIL (г. Париж, Франция), MAX IV (г. Лунд, Швеция), ALBA (г. Барселона, Испания). При регистрации традиционных спектров рентгеновского поглощения в синхротронных центрах диаметр рентгеновского пучка на образце обычно составляет от десятых миллиметра до нескольких миллиметров, давая, таким образом, интегральный сигнал из данной области образца. Однако в последнее время, в связи с конструированием в ряде передовых синхротронных центров специализированных станций, произошел прорыв в исследовании сложных материалов, и стало возможным проведение эксперимента по регистрации спектров рентгеновского поглощения не только с высоким энергетическим, но и с высоким пространственным разрешением, т.е. с микро-, и даже нано-фокусировкой. Например, станция сканирующей рентгеновской микроскопии (SXM) линии ID21 [14] Европейского центра синхротронных исследований (ESRF) позволяет проводить точечный микро-XANES анализ, при этом излучение может быть сфокусировано до пятна на образце вплоть до $0.3 \text{ мкм (вер.)} \times 0.7 \text{ мкм (гор.)}$ [14], позволяя выделять, таким образом, структурную информацию из данной малой пространственной области, что особенно важно в области наук о земле, например, при исследовании неоднородных минералов.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние и возможности рентгеноспектральных методик на источниках синхротронного излучения, при этом особое внимание сфокусировано на спектроскопии XANES и ее возможностях

применительно к исследованию земных и внеземных природных материалов.

ИНФОРМАЦИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ, ВЫДЕЛЯЕМАЯ ИЗ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Идентификация материалов и метод “отпечатка пальца”

Традиционно, в области наук о земле, рентгеновская спектроскопия поглощения может применяться для идентификации материалов на основе метода “отпечатка пальца” [15]. Спектр рентгеновского поглощения определяется локальной атомной структурой и электронным строением образца и является уникальной характеристикой исследуемого материала. Подобно тому, как можно установить личность человека по его отпечатку пальца, сравнивая его с отпечатками пальцев, имеющимися в базе данных, можно провести идентификацию неизвестного материала путем сопоставления его спектра рентгеновского поглощения со спектрами хорошо известных веществ – образцов сравнения. Другими словами, метод “отпечатка пальца” позволяет проводить идентификацию материала путем сопоставления его экспериментального спектра рентгеновского поглощения с экспериментальными спектрами образцов сравнения с хорошо известной локальной атомной структурой. При отсутствии образцов сравнения, и вследствие этого невозможности зарегистрировать спектры их рентгеновского поглощения, можно провести идентификацию материала путем сопоставления его экспериментального спектра с теоретическими спектрами, вычисленными для нескольких структурных моделей.

Например, в работе [16] проведена идентификация граната, отобранного из магнетит-гранатовых россыпей современных отложений Таманского полуострова. Для реконструкции геологических процессов в земной коре и верхней мантии активно изучаются минералы, структура и состав которых выступают в роли индикаторов термодинамических параметров среды минералообразования. К числу таких минералов принадлежат и гранаты, представляющие собой группу минералов, связанных изоморфными замещениями, с общей формулой $A_3B_2(SiO_4)_3$, где $A = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Y^{2+}$, $B = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}$. Предварительный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) выявил наличие в исследуемом образце граната из россыпей Таманского полуострова значительного количества железа. Поэтому на следующем этапе был зарегистрирован XANES спектр за K -краем железа изучаемого образца. Сопоставление экс-

периментального FeK-XANES спектра исследуемого образца граната с теоретическими спектрами, вычисленными для железосодержащих минералов изоморфных рядов граната: альмандина – $\text{Fe}_3^{2+}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ и андрадита – $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$, показало, что исследуемый гранат из современных россыпей Таманского полуострова содержит в своем составе в основном альмандиновый компонент.

При проведении анализа на основе метода “отпечатка пальца” актуальным моментом является наличие высококачественной экспериментальной библиотеки спектров стандартов (образцов сравнения) для идентификации материала, а также точного количественного определения фракций компонентов в сложных смесях с использованием спектроскопии рентгеновского поглощения. В связи с этим, важными являются работы, посвященные накоплению спектров рентгеновского поглощения для набора стандартов для анализа материалов того или иного класса.

Спектроскопия рентгеновского поглощения и метод “отпечатка пальца” применяется при анализе таких сложных природных систем, как почвы и отложения. При этом важность имеет идентификация конкретного минерального или аморфного вещества в гетерогенной системе. В работе [17] представлены зарегистрированные FeK-XANES спектры для 27 распространенных Fe-содержащих эталонных соединений, включая сульфиды, карбонаты, фосфаты, оксиды, оксигидроксиды и филлосиликаты. Проанализирована эффективность методик XANES и EXAFS для идентификации конкретного железосодержащего минерала (или класса минералов) в почвах или отложениях. Также в работе [17] независимо из анализа спектров XANES и EXAFS были получены калибровочные кривые для смесей сульфидного и несульфидного (филлосиликат-оксидного) компонентов железа бинарных и тройных минеральных смесей (при 5% общего содержания Fe) в кварцевой матрице для имитации природных отложений.

В работе [18] были зарегистрированы и проанализированы MgK-XANES спектры для набора Mg-содержащих геологических материалов, таких как силикатные и карбонатные минералы, отложения и породы. Было показано, что тонкая структура спектров XANES различных Mg-содержащих модельных соединений значительно отличается, давая возможность использования метода “отпечатка пальца” для различных форм Mg, входящих в состав геологических материалов. В исследовании [19] авторы представляют рентгеновские спектры поглощения за BaL_3 -краем для набора карбонатов бария (витерит, алстонит, баритокальцит), гидроксидов и сульфата(VI) бария, Ba-содержащих органических соединений для даль-

нейшего использования в качестве структурных стандартов при анализе биоминералов, таких как целестит, арагонит и кальцит. Na K-XANES спектры для широкого набора минералов и стекол с различной структурой, окружением и координацией натрия зарегистрированы и подробно проанализированы в [20]. Показано, что анализ NaK-XANES спектров является эффективным инструментом для определения координации Na в важных минералах и стеклах. Спектры XANES кристаллических образцов сравнения используются как “отпечатки пальцев” при интерпретации NaK-XANES спектров силикатных и боратных стекол. При необходимости, спектры XANES за FeK-краем некоторых модельных Fe-содержащих соединений можно найти, например, в [21].

Оценка зарядового состояния

Как уже говорилось выше, рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области может быть применена для изучения электронного строения геологических материалов, в частности, для анализа плотностей электронных состояний вблизи дна зоны проводимости исследуемых соединений [22, 23]. Но наиболее частым применением спектроскопии XANES при изучении земных и внеземных природных материалов является оценка зарядового состояния изучаемого типа атомов. Определение зарядового состояния атомов на основе спектроскопии XANES возможно провести путем анализа точного положения края рентгеновского поглощения (анализируется так называемый химический сдвиг). При взаимодействии с веществом рентгеновского излучения происходит ионизация глубокого внутреннего уровня. На спектре рентгеновского поглощения при этом можно видеть, что коэффициент поглощения испытывает резкий скачок – наблюдается край поглощения. Энергии краев спектров рентгеновского поглощения имеют строго определенные значения, являясь уникальной характеристикой материалов. Если зарядовое состояние атома в материале меняется, энергия края рентгеновского поглощения изменяется вследствие того, что изменяется эффективный заряд на атоме, и происходит сдвиг энергии внутренних уровней. Данный эффект и используется для оценки неизвестного зарядового состояния атомов. Путем сопоставления положения края поглощения в исследуемом материале (с неизвестным зарядовым состоянием интересующего химического элемента) и в образцах сравнения (с хорошо известными зарядовыми состояниями исследуемого типа атомов), можно оценить искомое зарядовое состояние интересующего элемента. Так, недавно вышеописанный метод был успешно применен для установления зарядового состояния лантанидов в лантанидсодержащих силикатах [24, 25], пер-

спективных с точки зрения определения природных условий минералообразования. Однако оценка зарядового состояния атомов по положению края поглощения в некоторых случаях может привести к неправильным выводам. Например, в [26] было показано, что поскольку положение K -края рентгеновского поглощения железа определяется структурой материала, в результате положение края может быть различным для одинакового зарядового состояния атомов. Аналогичная ситуация наблюдалась также при анализе CrK-XANES спектров (рис. 1 в работе [27]).

Поэтому достаточное количество работ было посвящено поиску методов выделения информации о зарядовом состоянии химических элементов в геологических материалах и их сравнительному анализу. Особый интерес исследователей привлекал вопрос об определении зарядового состояния Fe в природных материалах. Железо является одним из наиболее распространенных элементов на Земле, проявляющих переменную степень окисления, встречаясь в минералах и расплавах как в Fe^{2+} , так и в Fe^{3+} состояниях. Соотношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в геологических образцах может использоваться в качестве индикатора окислительно-восстановительных условий (или летучести кислорода, fO_2), при которых образуется минерал или расплав. Поэтому оценка соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в природных материалах играет особую важность.

Было найдено, что для оценки различных видов геологических материалов эффективным является метод анализа предкраевой особенности. Значимой с точки зрения оценки зарядового состояния железа на основе анализа предкраевой особенности спектров XANES является пионерская работа Вилке (Wilke) и др. [21]. В работе [21] было проведено измерение FeK-XANES спектров для ряда Fe^{2+} - и Fe^{3+} -содержащих кристаллических модельных соединений с целью поиска корреляции предкраевой особенности спектра с зарядовым состоянием и локальной координацией атомов железа. Модельные соединения включали 30 природных минералов и синтетических соединений с координацией железа в диапазоне от 4 до 12 атомов O для Fe^{2+} , и от 4 до 6 атомов O для Fe^{3+} . Оказалось, что наиболее полезными характеристиками предкраевой особенности FeK-XANES спектров для определения зарядового состояния и координационных чисел железа оказались положение центроида предкрая и его интегральная интенсивность. Разница между позициями центроидов для Fe^{2+} и Fe^{3+} составляет 1.4 ± 0.1 эВ.

Таким образом, было показано, что положение предкраевой особенности может быть использовано для оценки среднего зарядового состояния железа в исследуемых материалах. Наименьшая нормированная высота предкрая и

интегральная интенсивность предкрая наблюдались для наиболее centrosимметричных позиций железа. Изучение предкраевых особенностей спектров рентгеновского поглощения механических смесей фаз, содержащих различные пропорции Fe^{2+} и Fe^{3+} , позволило предположить, что положение и интенсивность предкраевой особенности для этих смесей могут изменяться совершенно нелинейно со средним зарядовым состоянием железа. Однако, в зависимости от координации Fe^{2+} и Fe^{3+} , наблюдаются отчетливые зависимости положения предкраевой особенности от интенсивности предкрая. Таким образом, при условии, что есть реперные соединения с известной геометрией узла (координацией железа) для каждого зарядового состояния железа, Fe^{2+} и Fe^{3+} , анализ корреляции между положением центроида и интегральной интенсивностью предкраевой особенности спектров XANES позволяет оценить неизвестное зарядовое состояние железа в исследуемом образце. Другими словами, сопоставляя положения на графике зависимости интенсивности предкрая от энергии предкрая для исследуемых материалов (с неизвестными зарядовыми состояниями и координационными числами Fe) и образцов сравнения (с хорошо известными зарядовыми состояниями и координационными числами Fe) можно делать выводы об искомых зарядовых состояниях и координационных числах железа в изучаемых материалах. Так, в работе [21] метод анализа предкраевой особенности спектров рентгеновского поглощения был использован для оценки соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в 12 минералах (магнетит, везувианит, франклинит, родонит и т.д.), содержащих переменные/неизвестные значения Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Анализу зарядового состояния Fe и построению на основе анализа спектров XANES калибровочных кривых для определения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в различных типах природных материалов были посвящены ряд работ профессора Бэрри (Berry) и др. [28–31]. При этом в своих работах Бэрри (Berry) и др. с целью определения зарядового состояния железа оценивали различные параметры спектра рентгеновского поглощения, связанные с предкраевой особенностью, краем поглощения и, в ряде случаев, с посткраевыми особенностями. Так, в работе [28] построены калибровочные кривые, полученные на основе анализа различных альтернативных параметров спектра XANES (предкраевая особенность, край поглощения), для оценки зарядового состояния железа в силикатных стеклах. Показано, что энергия центроида $1s \rightarrow 3d$ предкраевой особенности линейно коррелирует с зарядовым состоянием. При этом было показано, что на все использованные методы калибровки потенциально влияет окружение и координация железа. Поэтому, не желательно ис-

пользовать минералы в качестве образцов сравнения при оценке зарядового состояния силикатных стекол. Тем не менее, в работе было показано, что значения соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в силикатных стеклах могут быть выделены из спектров XANES с точностью, сравнимой с данными Мессбауэровской спектроскопией, путем использования эмпирических калибровочных кривых, полученных с использованием композиционно подобранных стандартов. Подобные, композиционно подобранные стандарты были использованы для оценки зарядового состояния железа во включениях расплавов [29].

Калибровочные кривые на основе анализа данных XANES спектроскопии для оценки зарядового состояния железа в мантийных гранатах были построены в работе [30]. Был осуществлен синтез твердых растворов различных серий гранатов, в которых соотношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ было оценено на основе Мессбауэровской спектроскопии и систематически варьировался от 0 до 1. Поиск корреляции между особенностями спектров поглощения и зарядовым состоянием железа в синтезированных образцах показал, что предкраевая особенность спектров XANES, которая обычно используется для анализа зарядового состояния геологических материалов [21], в случае гранатов практически не чувствительна к изменению $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Для гранатов, наилучшим параметром предсказания зарядового состоянием явилось положение края рентгеновского поглощения в точке, в которой нормализованная интенсивность достигает значения 0.9. Также, в случае мантийных гранатов было найдено, что $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ сильно коррелирует с соотношением интенсивностей посткраевых особенностей при энергиях 7138.4 и 7161.7 эВ. Спектроскопия XANES за K-краем железа использовалась для построения высокоточных калибровочных кривых для определения соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ в натуральных базальтовых и реолитовых стеклах [31].

Таким образом, можно заключить, что спектроскопия XANES позволяет выделять информацию о зарядовом состоянии исследуемых элементов в геологических материалах с высокой точностью, однако требует правильного выбора композиционно подобранных стандартов и аккуратности при получении и анализе данных. Точность оценки зарядового состояния по спектрам XANES не уступает точности получения данных на основе Мессбауэровской спектроскопии. Однако высокая скорость регистрации спектров рентгеновского поглощения в современных синхротронных центрах, относительная простота подготовки образцов к измерениям являются несомненными преимуществами метода. Еще одним большим преимуществом метода является возможность, как уже говорилось выше, исполь-

зования микрофокусировки рентгеновского пучка, доступной на ряде линий передовых синхротронных центров, и, таким образом, возможность последовательной оценки зарядового состояния в малых пространственных областях и получения карт распределения зарядового состояния интересующего химического элемента в исследуемом образце.

Определение параметров локальной атомной структуры

На основе анализа спектров рентгеновского поглощения возможно определение не только особенностей локального электронного строения, но и параметров локальной атомной структуры. Спектроскопия EXAFS, как обсуждалось выше, дает информацию о координационных числах и длинах связей вокруг поглощающего типа атомов; она относительно проста в процессе интерпретации данных. Тогда как спектроскопия XANES более информативна для целей выделения информации об атомном строении, поскольку позволяет оценивать не только координационные числа и длины связей, но и углы связей, а значит получать информацию о полной 3D геометрии вокруг определенного, поглощающего типа атомов. Также спектроскопия XANES полезна при определении атомных позиций и локальной структуры вокруг дефектных позиций и примесных атомов в геологических материалах. Однако, следует заметить, что процесс выделения структурной информации из экспериментальных спектров XANES не прямой, относительно сложный и требует проведения компьютерного моделирования структуры и теоретического анализа спектров рентгеновского поглощения. Таким образом, порядок анализа экспериментальных спектров XANES с целью определения параметров структуры вокруг исследуемого типа атомов следующий. На первом этапе строятся вероятные модели структуры. Зачастую, также на данном этапе проводится оптимизация построенных структурных моделей на основе теории функционала плотности (DFT – density functional theory) [32–34]. Оптимизация структуры может быть выполнена, например, на основе DFT с использованием программных годов ADF [35], BAND или подхода DFT в приближении псевдопотенциалов в программном коде VASP [36, 37]. Для полученных структурных моделей осуществляется расчет теоретических спектров XANES. Вычисление спектров XANES, в зависимости от особенностей структуры исследуемого соединения, можно выполнить, например, на основе метода полного многократного рассеяния в рамках muffin-tin приближения для формы потенциала, реализованного в программном коде FEFF9 [38, 39], на основе полнопотенциального метода конечных

разностей FDMNES [40, 41] и других программных кодов. Далее, путем сопоставления экспериментального спектра с теоретическими спектрами, рассчитанными для структурных моделей, делаются выводы о вероятности той или иной структурной модели. Параметры структуры наиболее вероятной структурной модели в дальнейшем могут уточняться. Значительно облегчить, упростить и убыстрить процесс выделения информации из спектров XANES помог недавно предложенный передовой подход к процессу выделения количественной информации из спектров XANES. Суть данного подхода заключается в том, что относительно малые изменения структурных параметров не меняют форму спектров XANES значительно, и поэтому для вычислений можно использовать схемы интерполяции спектров как функций структурных параметров [42]. Данный метод многомерной интерполяции спектров XANES как функции структурных параметров нашел реализацию в программном коде FitIt [43], и позволил существенно сократить трудоемкость вычислений в процессе определения параметров локальной атомной структуры материалов.

Недавно, на основе спектроскопии рентгеновского поглощения XANES была проанализирована локальная атомная структура вокруг позиций титана в Ti-содержащем форстерите. Форстерит (Mg_2SiO_4) является конечным членом группы оливина ($(Mg,Fe)_2[SiO_4]$), и может включать в себя некоторые микроэлементы, среди которых и титан. Оливин – минерал, широко распространенный в Земной мантии. Было показано, что группы OH связываются с атомами Ti в верхней мантии, поэтому определение позиций титана являлось важным для понимания процессов накопления воды в оливине и земной мантии, в целом. На основе DFT с использованием программного кода SIESTA [44] было осуществлено моделирование возможных структурных моделей Ti-содержащего форстерита [45]. Далее, на основе полнопотенциального метода конечных разностей (код FDMNES) был проведен расчет спектров рентгеновского поглощения за K -краем титана для следующих структурных моделей: Ti в позиции замещения атомов Si; Ti в позиции замещения атомов Mg; 50% атомов Ti находятся в позициях замещения атомов Si и 50% атомов Ti находятся в позициях замещения атомов Mg. Путем сопоставления экспериментального TiK-XANES спектра с теоретическими спектрами, вычисленными для структурных моделей, было установлено, что наиболее вероятной моделью структуры Ti-содержащего форстерита является модель замещения атомами титана позиций кремния [46].

В работах [47, 48] проведено исследование локальной атомной структуры вокруг позиций Ti хибоните ($CaAl_{12}O_{19}$) – минерале, найденном в

богатых Ca и Al включениях хондритовых метеоритов. Обсуждался [48] возможный потенциал Ti-содержащего хибонита для оценки летучести кислорода fO_2 . Хибонит имеет сложную структуру, в которой Ca – 12-ти координированный, а Al распределен по пяти M позициям [47, 48]. На основе совместного анализа данных компьютерного моделирования и спектроскопии XANES было сделано заключение, что при малых концентрациях Ti наиболее вероятна модель структуры, при которой Ti находится на пяти координированных M2 позициях, тогда как модель кластеризованного Ti на шести координированных M4 позициях является наиболее вероятной моделью структуры Ti-содержащего хибонита при высокой концентрации титана.

Однако, несмотря на большие возможности и высокую точность выделения структурной информации (вплоть до 1 пм для длин связей материалов без дальнего порядка в атомном упорядочении), которые дает спектроскопия XANES, для целей анализа атомной структуры вокруг примесных атомов и дефектных позиций в геологических материалах она используется все еще не достаточно широко по сравнению с задачами исследования электронной подсистемы материалов.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК

Современные рентгеноспектральные методики исследования геологических материалов

Современное состояние исследований геологических материалов идет по пути совершенствования существующих методик выделения информации о геологических материалах, так и по пути развития новых рентгеноспектральных методов исследования.

Как уже подчеркивалось выше, в последнее время произошел прорыв в возможностях исследования неоднородных материалов, обусловленный вводом в строй ряда специализированных станций в некоторых передовых синхротронных центрах, в которых стало возможным проведение эксперимента на основе рентгеновских методик, таких как XRD, рентгенофлуоресцентный анализ (XRF), XANES и EXAFS с микро-, и даже нанофокусировкой [49], то есть, методик с *высоким пространственным разрешением*. Проведение исследований на основе рентгеновских методик с микро- и нанофокусировкой позволяет выделять информацию из малой пространственной области, что особенно важно в случае исследования неоднородных минералов. В последнее время появляется все большее число работ, в которых авторы для исследования геологических материа-

лов выбирают метод рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней к краю области с микро-фокусировкой – микро-XANES [50–60]. Значительное число исследований на основе микро-XANES [52, 53] выполняется на станции сканирующей рентгеновской микроскопии (SXM) линии ID21 синхротронного центра ESRF (г. Гренобль, Франция), дающей возможность фокусировки рентгеновского пятна на образце вплоть до пятна размером 0.3 мкм (вер.) × 0.7 мкм (гор.). Например, в работе [52] на основе спектроскопии XANES изучалось окружение серы и железа в природных соединениях – сульфидах, сульфатах и силикатных базальтовых стеклах, предположительно имеющих различные зарядовые состояния серы и железа. Размер включений натуральных стекол, находящихся в вулканических минералах, находится в диапазоне размеров от нескольких микрометров до нескольких десятых микрометров, что сделало необходимым использование метода микро-XANES для проведения исследований. На линии ID21 синхротронного центра ESRF были проведены измерения микро-XANES спектров за K-краями железа и серы стеклянных включений оливина. Комбинируя высокое энергетическое и пространственное разрешение, в работе была продемонстрирована способность микро-XANES производить количественное определение валентных состояний серы и железа. Во включениях базальтового стекла, содержащихся в зернах оливина, были идентифицированы зарядовые состояния серы S²⁻, S⁴⁻, и, возможно, S⁶⁻. Был предложен метод для калибровки доли Fe³⁺ в базальтовых стеклах, для которых соотношение Fe³⁺/ΣFe варьируется от 0.05 до 0.48. Как уже обсуждалось выше, в геологических образцах определение соотношения Fe³⁺/ΣFe представляет особый интерес, поскольку оно может использоваться, например, в качестве индикатора летучести кислорода (fO₂), при которой образовался минерал. В связи с этим, в работе [49] исследовалось зарядовое состояние Fe в зонированных монокристаллах граната и омфациита. В качестве метода исследования был выбран метод микро-XANES, измерения осуществлялись на линии ID22 синхротронного центра ESRF, при этом размер рентгеновского пятна на образце составлял 1.7 мкм × 5.3 мкм. Для граната содержание Fe³⁺ было определено с пространственным разрешением путем анализа предкраевой особенности и энергетического положения края рентгеновского поглощения при ~0.9 нормализованной интенсивности. Было показано, что второй подход к определению зарядового состояния обеспечивает наилучшие результаты при исследовании малых пространственных вариаций зарядового состояния железа в гранате. Так, проведенный с высоким пространственным разрешением точ-

ный количественный анализ вариации Fe³⁺/ΣFe в одном из зонированных микрокристаллов граната показал, что соотношение Fe³⁺/ΣFe постепенно меняется от 0.00 у края микрокристалла граната до 0.09 в центре микрокристалла граната. В случае некубических микрокристаллов омфациита было обсуждено влияние поляризации рентгеновского пучка на особенности микро-XANES спектров. Таким, образом, при исследовании сложных образцов, использование методики микро-XANES является необходимостью, обеспечивая беспрецедентный уровень описания в гетерогенных геологических материалах. Обосновано применение методики микро-XANES также при исследовании образцов метеоритов, которые также не являются однородными (например, [61, 62]).

Крайне важным для наук о Земле является возможность использования спектроскопии рентгеновского поглощения в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в ходе протекания реальных процессов. *In situ* регистрация спектров дает возможность исследования изменений в электронном строении и атомной структуре материалов, например, непосредственно при приложениях высоких температур и давлений. Так, в работе [63] геофизически важные системы, такие как Fe-содержащие оксиды и силикаты, включая (Mg_{0.88}, Fe_{0.12})SiO₃, (Mg_{0.86}, Fe_{0.14})(Si_{0.98}, Al_{0.02})O₃ перовскиты и (Mg_{0.80}, Fe_{0.20}) ферропериклаз, были изучены на основе анализа FeK-XANES спектров при комнатной температуре непосредственно в процессе приложения высоких давлений вплоть до 85 ГПа. В работе [64] на основе рентгеновской спектроскопии поглощения изучена структура гидратированного иона La³⁺ в водном растворе при изменении температуры от 25 до 300°C и давлений вплоть до 1600 бар. В [65] описана конструкция печи, разработанной для регистрации спектров XANES при контролируемой летучести кислорода и температуре вплоть до 1773 К; печь была применена для определения зарядового состояния Sr в базальтовых силикатных расплавах. Важными геохимическими индикаторами процессов, протекающих в глубине Земли, выступают такие элементы, как, например, Zr и Hf. Водные флюиды играют важную роль в переносе тепла и вещества в этих системах. Однако концентрации и комплексобразование Zr и Hf в этих флюидах в условиях высокого давления и температуры, в основном, неизвестны. В работе [66] *in situ* при высоких давлениях и температурах были получены ZrK-XANES и Hf L₃-XANES спектры высокого разрешения водных флюидов с целью определения особенной строения и координации атомов Zr и Hf в данных системах.

В ряде работ (например, [67, 68]) для исследования геологических материалов методики *in situ*

регистрации спектров использовались в сочетании с методикой микро-XANES. Оценка соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} в магмах до извержения остается интересной задачей. Для решения этой задачи на основе микро-XANES спектроскопии при высокой температуре были оценены зарядовые состояния железа в пералкалиновых риолитовых стеклах/расплавах [67], при этом эксперимент проводился при температурах от 800 до 20°C. Железо является также основным водным растворенным веществом в различных гидротермальных условиях, однако вопросы, касающиеся растворимости и видообразования железа в гидротермальных условиях остаются дискуссионными. В [68] на основе *in situ* гидротермальных экспериментов с применением ячейки с алмазными наковальнями и использования методик микро-XRF, микро-XANES и Рамановской спектроскопии при гидротермальных температурах и давлениях были изучены растворимость и видообразование железа во флюидах, буферизованных различными минеральными комплексами.

Еще одной особенностью спектроскопии рентгеновского поглощения с применением синхротронных источников последнего поколения является возможность проведения *in situ* экспериментов с высоким *временным разрешением*, вплоть до ~100 пс. Данные возможности метода, однако, более важны не в области наук о Земле, а при исследовании структурных изменений в ходе различных быстрых процессов, например, в ходе протекания химических реакций. А современные рентгеновские лазеры на свободных электронах (XFEL – X-ray free electron laser), в частности, Европейский XFEL [69] дает возможность изучать быстрые процессы с *временным разрешением* вплоть до ~100 фс.

Современные синхротронные установки мегакласса позволяют проводить регистрацию спектров рентгеновского поглощения с *высоким энергетическим разрешением*. Важно регистрировать спектры рентгеновского поглощения XANES с высоким энергетическим разрешением в предкраевой области спектра для качественного анализа зарядовых состояний атомов [70]. Особенно важно высокое энергетическое разрешение при регистрации спектров тяжелых элементов. Вследствие высоких значений ширин остовных уровней тяжелых химических элементов, спектры рентгеновского поглощения, зарегистрированные традиционными методами, например, методом полного электронного выхода (TEY – total electron yield), оказываются уширенными, практически лишенными выраженных спектральных особенностей, и таким образом, не информативными с точки зрения выделения из них структурной информации. Доступный в современных синхротронных центрах метод регистрации спектров рентгеновского поглощения XAS в режиме

флуоресцентного детектирования с высоким энергетическим разрешением – HERFD (High energy resolution fluorescence detection X-ray absorption near-edge structure) [71, 72] позволяет выйти за пределы ограничений, связанных с большим значением ширин остовных уровней тяжелых элементов, регистрировать более детализованную тонкую структуру спектров рентгеновского поглощения, а значит, выделять более точную информацию о локальной структуре вокруг тяжелых элементов в исследуемых материалах. Исследование геологических материалов на основе спектроскопии XAS в режиме флуоресцентного детектирования с высоким энергетическим разрешением (HERFD) описано, например, в [73–75]. Так, в [75] локальная атомная и электронная структуры железа в высокотемпературных гидротермальных флюидах изучены на основе спектроскопии HERFD-XAS в сочетании с *ab initio* расчетами методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

Традиционно рентгеновская спектроскопия поглощения и рентгеновская эмиссионная спектроскопия рассматривались как независимые процессы, что было связано с экспериментальными ограничениями, позволяющими регистрировать данные спектры только отдельно. Техническое совершенствование установок синхротронных центров привело к развитию новой разновидности рентгеновской спектроскопии – резонансному неупругому рассеянию рентгеновских лучей – RIXS (Resonant inelastic X-ray scattering) [76, 77], в которой рентгеновское поглощение и рентгеновская эмиссия сочетаются в двухфотонном процессе. Резонансное неупругое рентгеновское рассеяние, в процессе которого остовную вакансию заполняет электрон из валентной зоны, также называют резонансной рентгеновской эмиссией. Спектроскопию RIXS возможно использовать для изучения дисперсии энергетических зон в кристаллах, электронной структуры, оценки ширины запрещенной зоны в материалах. При использовании варьируемого по энергии первичного синхротронного излучения, появляется возможность разделения особенностей эмиссионных спектров, связанных с различными неэквивалентными атомами одного химического элемента. Все большее распространение получает метод построения двумерных карт RIXS, в которых энергия падающего на образец рентгеновского излучения откладывается по горизонтальной оси, а разница энергий между поглощенным и излученным фотонами (перенос энергии) – по вертикальной. Регистрация двумерных карт RIXS, также, как и HERFD-XAS спектров возможна, например, на ондуляторной линии ID26 синхротронного центра ESRF. Измерения спектров XAS и RIXS в области мягкого рентгена возможно осуществить на линии ID32 [78] ESRF.

Метод RIXS получает все большее распространение в науках о материалах, но в области наук о Земле спектроскопия RIXS применяется менее широко [79]. Известно, что мышьяк является токсичным элементом, присутствующим в различных загрязненных поверхностных средах. В природных средах знание о его химическом видеобразовании и зарядовом состоянии имеет решающее значение для понимания его мобильности, биодоступности и токсичности для экосистем. В работе [79] локальное окружение As в сульфидных минералах исследуется с помощью спектроскопий RIXS, HERFD-XANES и расчетов спектров XANES из первых принципов. Показано, что положение максимума флуоресценции на карте RIXS может использоваться в качестве “отпечатка пальца” локального окружения As.

Одной из разновидностей метода рентгеновской спектроскопии поглощения, интенсивно развивающейся в настоящее время, является спектроскопия рентгеновского магнитного дихроизма (XMCD – X-ray magnetic circular dichroism) [80, 81]. Суть данного метода заключается в измерении разницы в поглощении лево- и правополяризованных рентгеновских лучей образцом. Спектроскопия XMCD применяется для исследования магнитных материалов, позволяя изучать магнитную структуру веществ. Благодаря правилам сумм [80, 81] из спектров XMCD можно относительно легко выделить количественную информацию о распределении орбитального и спинового моментов на атомах. Для целей минералогии обсуждались возможности спектроскопии XMCD для получения количественной информации о занятости позиций в ферри- и ферромагнитных минералах [82–85]. Применение спектроскопии XMCD для исследования занятости позиций катионов в шпинелевых ферритах докладывалось в работах [82–85].

Наряду с появлением и развитием новых рентгеноспектральных методик совершенствуются и способы выделения информации о локальной атомной и электронной структуре методами традиционной рентгеновской спектроскопии поглощения. Поскольку природные земные и внеземные объекты, как правило, представляют собой сложные системы, зачастую состоящие из нескольких фаз, в том числе и аморфных, анализ подобных сложных и многокомпонентных систем зачастую требует одновременного взаимодополняющего анализа спектральных данных различного диапазона, включающих предкрай, область XANES и EXAFS. Необходимость использования взаимодополняющих методик для исследования электронной структуры, в частности, зарядового состояния атомов в сложных геологических соединениях была недавно продемонстрирована в работах [86–89].

В работе [86] описан новый микромасштабный оксидометр для базальтовых стекол Солнечной системы, основанный на анализе спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) ванадия. Ванадий уникален среди многочисленных элементов в кремнистых материалах тем, что он потенциально может встречаться в природе в четырех валентных состояниях: V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} и V^{5+} . Следовательно, окислительно-восстановительная система ванадия может эффективно использоваться как надежный оксидометр. То есть, в работе предлагается оценивать летучесть кислорода fO_2 на основе анализа зарядового состояния ванадия. Метод основан на анализе интенсивности предкраевой особенности микро-XANES спектров. Были зарегистрированы микро VK-XANES и EXAFS спектры. Далее были построены калибровочные кривые зависимости fO_2 от интенсивности предкраевой особенности спектра XANES для стандартов синтетических стекол, полученных при известных fO_2 и температуре. Данные кривые были использованы для оценки fO_2 в лунных, марсианских и земных стеклах.

Развитие методики оценки fO_2 для базальтовых стекол по зарядовому состоянию ванадия, определенному на основе анализа микро-XANES спектров, нашло отражение в работе [87]. Опубликованные ранее калибровочные кривые для базальтовых стекол [86] в первую очередь связывали зарядовое состояние ванадия или летучесть кислорода с предкраевой особенностью VK-XANES спектров. Однако предыдущая модель [86] не использовала информацию, содержащуюся во всем спектре XANES, которая также может дать информацию о химическом состоянии ванадия в зависимости от fO_2 . В работе [87] предложен многофакторный анализ, имеющий значительные перспективы для разработки калибровочных моделей, в котором используется полный диапазон спектров XANES. Предложены новые калибровочные модели для непосредственного прогнозирования равновесного значения fO_2 в базальтовых стеклах, разработанные с использованием метода Лассо (Lasso – least absolute shrinkage and selection operator) для оценивания коэффициентов линейной регрессионной модели. Полученные калибровочные кривые были протестированы на наборе натуральных стекол из базальтового хребта в середине океана и вулкана Килауэа.

Таким образом, желательна комбинация анализа предкраевой особенности [86] и всего спектра XANES [87] для достоверного определения зарядового состояния ванадия в базальтовых стеклах.

В работе [88] представлен многомерный анализ синхротронных микро-XANES спектров для определения зарядового состояния железа в ам-

фиболах. Амфиболы – ленточные силикаты и алюмосиликаты, их кристаллическая структура допускает разнообразные изоморфные замещения, выделяется множество минералов, по составу занимающих промежуточное положение между главными представителями семейства. Разработан калибровочный набор, основанный на анализе спектров рентгеновского поглощения с микрофокусировкой монокристаллов амфиболов с поляризацией рентгеновского пучка вдоль основных оптических направлений (X, Y, Z). В работе использовались семь различных методов для предсказания доли Fe^{3+} : (1) положение центра нормализованной предкраевой особенности, (2) энергия основного края поглощения, (3) соотношение спектральных интенсивностей при двух энергиях, (4) наклон первой производной, (5 и 6) метод частичных наименьших квадратов с переменным и постоянным числом компонентов и (7) метод Лассо. Последние три сложных метода многомерного анализа для прогнозирования $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ показали значительные улучшения в точности по сравнению с первыми упомянутыми методами. Многовариантные подходы демонстрируют, что для амфиболов область главного края спектра рентгеновского поглощения и область EXAFS содержат важные особенности для прогнозирования зарядового состояния железа.

В работе [89] показано, что использование всей области спектра рентгеновского поглощения, от предкрая до области EXAFS в сочетании с методами многомерного анализа обеспечивает более точные результаты в оценке зарядового состояния железа в силикатных стеклах. Применение метода Лассо для оценивания коэффициентов линейной регрессионной модели приводит к точности определения доли Fe^{3+} порядка $\pm 3,6\%$ в случае использования полной спектральной области. Данный метод может использоваться для широкого спектра составов стекол.

Описанные выше примеры [86–89] продемонстрировали желательность комбинации и одновременного анализа трех областей спектра рентгеновского поглощения (предкрай, область XANES и область EXAFS) для количественного анализа в сложных природных материалах.

Современные синхротронные центры позволяют проводить регистрацию спектров рентгеновского поглощения исследуемых материалов с высоким энергетическим и временным разрешением, с микро- и нано-фокусировкой, с различной поляризацией рентгеновского пучка, измерять спектры в реальных условиях, например, непосредственно в процессе приложения высоких давлений и температур. Подобные широкие возможности, комбинация ряда спектральных методик с целью выделения более полной информации делает рентгеновскую спектроскопию

поглощения действительно уникальным высокоэффективным инструментом исследования геологических материалов.

Применение рентгеновской спектроскопии поглощения для исследования некоторых классов природных материалов

Как уже говорилось выше, рентгеновская спектроскопия поглощения, являясь локальным, неразрушающим, элементселективным методом, хорошо подходит для исследования систем без дальнего порядка в расположении атомов, а также неоднородных многокомпонентных систем. В настоящем разделе рассмотрим современное состояние исследований на основе рентгеновской спектроскопии поглощения таких сложных классов природных материалов, как тектиты, импактиты и метеориты.

Интересным классом геологических объектов, вызывающим значительный интерес исследователей, являются горные породы ударного генезиса – тектиты и импактиты.

Тектиты – природные силикатные стекла, которые разбросаны на протяженных полях, простирающихся на тысячи квадратных километров [90]. Выделяют четыре главных поля рассеяния тектитов: средневропейское, австралоазиатское, североамериканское и Берег слоновой кости. Тектиты отличаются от других натуральных природных стекол по форме, петрографии и химии. По форме и структуре среди тектитов выделяют брызгоподобные (брызги), фланцевые (пуговичные) и слоистые формы (так называемые типы Муонг-Нонг, названные в честь города Муонг Нонг в Лаосе, где они были впервые описаны). Размеры тела тектитов могут варьироваться от нескольких десятков сантиметров до миллиметров или менее (микротектиты). Микротектиты имеют форму, подобную тектитам в форме брызг, но их размер составляет менее 1 миллиметра. Тектиты являются относительно гомогенными, их состав сходен с составом верхних пород земной коры. Среди особенностей химического состава тектитов – значительное количество диоксида кремния (68–82%), высокое содержание оксида алюминия, низкое содержание воды, микрополости, заполненные смесью таких газов, как углекислый газ, водород, метан, благородные газы. Принято считать, что тектиты образуются в результате высокоскоростных выбросов расплавов на ранних стадиях формирования ударных кратеров [91], возникших в результате крупных ударно-взрывных соударений астероидов с Землей. С другой стороны, было высказано предположение, что крупные воздушные всплески, вызванные внеземными телами, такими как кометы и астероиды, могут объяснить образование поля

тектитов в Индокитае в отсутствие ассоциированного ударного кратера [92].

Одной из особенностей кратерообразующих процессов является также образование импактных стекол или импактитов вследствие плавления целевых пород после ударного взаимодействия. Импактиты имеют более сложную историю их формирования и являются результатом плавления различных типов горных пород, расположенных на различных глубинах в Земной коре.

Как уже было сказано, различные типы тектитов и импактных стекол образуются из различных типов целевых пород и при различных условиях. Известно, что на структуру стекол (например, на координационное число катионов) значительное влияние оказывают такие параметры окружающей среды, как давление (P) и температура (T), существовавшие во время процесса формирования стекол [93–96]. Ранее широко исследовалась взаимосвязь между условиями формирования и локальной атомной структурой вокруг позиций алюминия и титана в натуральных стеклах [97–100]. Железо также является достаточно распространенным элементом в составе натуральных стекол, который также может быть потенциально полезным в качестве “зонда” для получения информации об условиях формирования (P , T , fO_2) тектитов и импактитов. Так, в работе [101] обсуждалось, что окислительно-восстановительное состояние железа в расплавах зависит от P , T , fO_2 и состава расплава. Влияние параметров P – T – fO_2 на соотношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в ударных расплавах обсуждалось в работе [102]. Таким образом, определение зарядового состояния железа в тектитах и импактных стеклах важно с точки зрения последующей оценки условий их формирования и определения взаимосвязи между различными породами.

Зарядовое же состояние различных химических элементов в геологических материалах, как уже обсуждалось выше, может быть эффективно оценено на основе анализа спектров рентгеновского поглощения. В ряде работ спектроскопия рентгеновского поглощения была применена для оценки зарядового состояния и особенностей локальной структуры вокруг позиций алюминия [100], кальция [103], титана [104, 105] и циркония [106] в тектитах и природных стеклах. Ряд работ был, в том числе, посвящен исследованию зарядового состояния и локальной атомной структуры вокруг позиций железа в различных типах тектитов и импактных стекол [90, 107–115].

Так, в работе [107] на основе совместного анализа предкраевой особенности FeK-XANES спектров и FeK-EXAFS данных определены зарядовые состояния, координационные числа (число ближайших соседей) железа, а также средние межатомные расстояния Fe–O для трех тектитов

(молдавит и два австралоазиатских тектита) и некоторых ударных стекол. Было показано, что среднее зарядовое состояние железа для тектитов близко к $2+$, для импактных стекол варьируется в более широком диапазоне; среднее координационное число для тектитов близко к 4.5, для различных типов импактных стекол варьируется в интервале от 4 до 6. На основе анализа FeK-XANES спектров были оценены зарядовые состояния и координационные числа железа в ливийском пустынном стекле – загадочном типе стекол, встречающемся в Ливийской пустыне в западном Египте, и был сделан вывод, ливийское пустынное стекло является импактным стеклом, а не тектитоподобным стеклом [108]. Особенности локальной атомной и электронной структуры железа в импактных стеклах мелово-третичной границы (Гаити) исследовались на основе спектроскопии XANES в работах [109, 110]. В [111] спектроскопия рентгеновского поглощения была применена для установления зарядового состояния и координации железа шести тектитов, принадлежащих североамериканскому полю тектитов (четыре бедиасита и два георгианита), а также тектита из проекта глубоководного бурения 612, также принадлежащего североамериканскому полю. Зарядовые состояния железа в силикатных стеклах, образовавшихся во время первого взрыва атомной бомбы на испытательном полигоне Тринити (Нью-Мексико), а также тектиты Котд’Ивуара также были проанализированы методом XANES спектроскопии [112]. Локальная атомная и электронная структура железа в широком ряде тектитов (индошинит, филиппинит, австралит, бедиасит, молдавит) из шести полей тектитов, а также ряда импактных и неимпактных стекол была исследована на основе спектроскопий XANES и EXAFS [113]; при этом зарядовые состояния железа были определены как на основе анализа предкраевой особенности спектров XANES, так и на основе оценки положения края рентгеновского поглощения. Авторы работы [113] также опубликовали калибровочную кривую для анализа доли $Fe^{3+}/\Sigma Fe(x)$ по положению края поглощения Fe K-XANES спектра (y), которая может быть задана уравнением $y = 4.084x + 7117.299$. Как уже говорилось выше, интерес также представляет исследование микротектитов, размер которых составляет менее 1 мм. Рентгеноспектральная оценка зарядового состояния железа микротектитов Антарктиды австралоазиатского поля была проведена в [114], было показано, что доля $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ в исследованных образцах менее 0.1 и сопоставима с таковой для большинства тектитов и микротектитов австралоазиатского поля. В то же время, на основе анализа спектров рентгеновского поглощения было установлено, что микротектиты североамериканского поля тектитов демонстрируют отношение $Fe^{3+}/(Fe^{2+} +$

+ Fe³⁺), широко варьирующееся в пределах от 0.02 до 0.61 [115], и, следовательно, являются более окисленными, чем тектиты. Импактные стекла из ударного кратера Жаманшин (Казахстан) – иргизиты, кислые и основные жаманшиниты – были недавно исследованы на основе методов XANES и EXAFS [90]. Зарядовое состояние Fe в исследуемых иргизитах было оценено как ~+2.2, в кислом жаманшините – около +2.3. Наибольшее зарядовое состояние Fe наблюдалось для образцов основных жаманшинитов – +2.3, +2.6, +2.8.

Описанные выше исследования [90, 107–115], основанные на анализе спектров рентгеновского поглощения, показали, что железо в тектитах из различных полей тектитов имеет зарядовое состояние, примерно равное Fe²⁺, распределяясь по четырех и пяти координированным позициям, тогда как в импактных стеклах железо охватывает более широкий диапазон значений зарядовых состояний, от Fe²⁺ до Fe³⁺, и координационных чисел от 4 до 6. Стоит отметить, что значения зарядовых состояний железа, полученных на основе анализа спектров рентгеновского поглощения XANES, согласуются со значениями соотношения Fe³⁺/ΣFe в тектитах и импактитах из различных полей тектитов, полученных различными (не рентгеноспектральными) методами и обобщенными в работе [102]. Так, согласно [102], соотношение Fe³⁺/ΣFe в тектитах варьируется в пределах, примерно равных 0.02–0.12 (рис. 1 в [102]), что значительно ниже, чем у их родительских пород (>0.2–0.25), в то время как соотношение Fe³⁺/ΣFe в импактных стеклах значительно выше (рис. 2 в [102]), чем в тектитах. В целом, проведенные исследования [107–115] по изучению роли железа в тектитах и импактитах показали, что рентгеновская спектроскопия поглощения, в частности, спектроскопия XANES является эффективным методом определения особенностей локальной электронной и атомной структуры в материалах без дальнего порядка в атомном расположении – в природных стеклах. Но есть и ряд дискуссионных моментов. Например, исследование ряда тектитов (молдавиты, австралиты, филиппиниты, индошиниты), проведенное на основе Мессбауэровской спектроскопии [116], позволило оценить, что соотношение Fe³⁺/Fe²⁺ в данных образцах лежит в пределах 0.05–0.15, и Fe распределено по пяти и шести координированным позициям, что, однако, не согласуется с данными, полученными в работе [113] на основе спектроскопии XAS для тектитов (австралит, молдавит, индошинит, филиппинит, бедиасит), в которой было показано, что Fe распределено по четырем и пяти координированным позициям. Поэтому систематическое исследование роли железа, его зарядового состояния и локального окружения в широком ряде тектитов и импактных стекол,

охватывающем все их разнообразие, все еще остается актуальным вопросом.

Другим интересным классом внеземных природных объектов являются метеориты. Они являются важнейшим источником информации о ранних стадиях эволюции Солнечной системы. Являясь переносчиком космической звездной пыли, метеориты также потенциально полезны не только при исследовании межпланетного вещества Солнечной системы, но также и комет, и вещества, принесенного из других звездных систем. Для характеристики различных классов метеоритов широко применяется ряд методик. Так, например, для анализа элементного состава метеоритов используется XRF [117] или микро-XRF анализ [118]; строятся карты распределения элементов в исследуемых образцах [119]. Для определения железосодержащих фаз в метеоритах и оценки зарядового состояния железа применяется Мессбауэровская спектроскопия [120, 121]. Фазовый анализ выполняется на основе XRD [122, 123] или микро-XRD [124]. Реже используется ИК-спектроскопия для исследования неразрушимого органического вещества, выделенного из метеоритов [125], а также для оценки изменений в метеоритах, обусловленных ударным воздействием [126]. Обзор современных неразрушающих методов, применяемых для исследования внеземных тел, приведен в [127]. При этом исследовались различные типы метеоритов, такие, например, как обыкновенные хондриты [128, 129], ахондриты [130], углистые хондриты [131, 132], марсианские и лунные метеориты [133, 134]. В последнее время появляются работы, в которых для исследования метеоритов применяется, в том числе, спектроскопия рентгеновского поглощения. Являясь локальным, неразрушающим, элемент-селективным методом исследования, рентгеновская спектроскопия поглощения хорошо подходит для исследования локальной атомной и электронной структуры аморфных участков метеоритов, а также для анализа органических включений метеоритов. С целью изучения метеоритов регистрировались, например, спектры рентгеновского поглощения за *K*-краями Ca [135], Ti [135], Fe [135–140], *L*-краями 3*d*-переходных металлов, таких как Fe, Si, V, Cr, Mn, Cu [141–143], Os [144]. В ряде работ анализируются спектры рентгеновского поглощения за *K*-краями легких элементов, таких как C [145–148], S [149–151] N [148].

Поскольку образцы метеоритов являются химически негомогенными материалами, при проведении исследований метеоритов именно использование методик рентгеновской спектроскопии поглощения с микрофокусировкой рентгеновского пучка (см., например, [151–153]) дает преимущество в определении особенностей электронной или атомной структуры.

Анализ органической компоненты матрицы возможен на основе анализа спектров рентгеновского поглощения на краях легких элементов, таких, например, как С, N, O [145–148, 151, 154]. Например, в работе [151] выполнен анализ сходства и различия органического вещества частиц кометы 81P/Wild2, собранных космическим аппаратом NASA Stardust, межпланетных пылевых частиц и углистых метеоритов. Сравнение проводилось путем анализа спектров XANES углерода, зарегистрированных с помощью сканирующего просвечивающего рентгеновского микроскопа (SXTM – Scanning X-ray transmission microscope) Национального синхротронного источника света – NSLS (США). Анализировались С-XANES спектры семи частиц вещества, выделенного из пяти различных треков кометы 81P/Wild2, в сравнении со спектрами базы данных из тридцати четырех межпланетных пылевых частиц (МПЧ) и нескольких углистых метеоритов. Было показано, что С-XANES спектры и распределение по размерам углеродистого вещества в частицах кометы 81P/Wild2 не идентичны спектрам МПЧ или метеоритов, но С-XANES спектры частиц кометы более схожи со спектрами МПЧ, чем углистых метеоритов. Частицы кометы 81P/Wild2, МПЧ и метеоритов содержат аморфный углерод, но спектры частиц кометы 81P/Wild2 содержат компоненты, которые являются в значительно большей степени алифатическими, чем МПЧ или метеоритная органика.

Интерес при исследовании метеоритов вызывает зарядовое состояние железа, так как на его значение влияют физико-химические процессы формирования метеоритов (термический метаморфизм, гидратация). Известно, что в недавно сформированных метеоритах железо может существовать в форме Fe^0 в Fe-Ni-металле, Fe^{2+} в силикатах и сульфидах и Fe^{3+} в филлосиликатах и магнетите. При окислении, с течением времени, Fe^0 и Fe^{2+} трансформируется в богатые Fe^{3+} кристаллические фазы [49]. Зарядовое состояние железа в метеоритах на основе анализа спектров рентгеновского поглощения железа исследовалось в работах [135–140].

Так, авторы работы [138] докладывают о применении спектроскопии XANES за FeK-краем для оценки соотношения Fe^{3+}/Fe^{total} в 90 хондритах, принадлежащих к шести различным видам. FeK-XANES спектры также были зарегистрированы для 10 земных образцов с хорошо известным зарядовым состоянием, используемых в качестве образцов сравнения.

Оценка зарядового состояния железа в обычном хондрите Jiddat Al Harasis055 на основе анализа предкраевой особенности и положения края рентгеновского поглощения представлена в работе [140].

В работе [135] с помощью спектроскопий XANES и EXAFS за CaK-, TiK- и FeK-краями исследовалась локальная атомная структура, а также особенности электронного строения коры плавления метеоритов. Кора плавления метеоритов является следствием плавления из-за экстремально высокой температуры и большого градиента температур при входе метеорита в атмосферу. Проведенное исследование [135] показало, что кора плавления метеоритов имеет уникальную локальную структуру, и локальная структура коры метеоритов отличается от таковой в тектитах. Обнаруженное высокое значение соотношения $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ в коре метеоритов указывает на то, что коры плавления метеоритов формируются при атмосферных окислительных условиях. Сделано заключение, что корки плавления метеоритов имеют уникальную локальную структуру вследствие того, что они подверглись воздействию чрезвычайно высокой температуры и короткому времени закалки. В работе [135] было показано, что спектроскопия рентгеновского поглощения является эффективным методом, позволяющим различить коры плавления метеоритов и природные стекла.

В работе [136] был изучен марсианский метеорит Northwest Africa (NWA) 8114, дающий возможность исследовать термическую историю марсианского реголита и изучить приповерхностные процессы и существовавшие условия окружающей среды вблизи ударного кратера на Марсе. Внимание в работе уделялось исследованию зерен пироксенов и оксидов железа на основе ряда методик, в том числе просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, XRF, XRD, микро-XANES спектроскопии. Анализ FeK-XANES спектров с микрофокусировкой рентгеновского пучка выявил процессы окисления и значение соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ вплоть до 25%. В дополнение к точечным измерениям, были получены карты FeK-XANES для нескольких областей, чтобы визуально продемонстрировать изменение зарядового состояния железа. В работе был сделан вывод о преобразовании фрагментов, которые были преимущественно пироксеновыми, при высокой температуре, до оксида железа и K-содержащего стекловидного полевого шпата с пористой текстурой.

Обзор работ, в которых спектроскопия XANES применялась для исследования структурных особенностей метеоритов, также можно найти в работе [8].

В целом, анализ работ [8, 135–154] позволяет заключить, что спектроскопия рентгеновского поглощения, в частности, спектроскопии XANES и микро-XANES, является ценным, эффективным методом исследования особенностей локальной электронной и атомной структуры ме-

теоритов, связанных с условиями их образования, хотя и применяется в настоящее время еще недостаточно широко. Также, поскольку метеориты представляют собой сложные образования, исследователи, как правило, комбинируют метод спектроскопии рентгеновского поглощения с другими методами, такими, например, как XRF, микро-XRF, XRD, ИК, Мессбауэровская спектроскопии, для наиболее полной и всесторонней характеристики образцов метеоритов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что рентгеновская спектроскопия поглощения, в частности, рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней к краю области (XANES) является неразрушающим, элементселективным, локальным методом исследования материалов без дальнего порядка в расположении атомов. На основе спектроскопии XANES возможно определение зарядового состояния атомов, особенностей локальной 3D-атомной структуры вокруг поглощающего типа атомов с высокой степенью точности, вплоть до 1 пм для длин связей и нескольких градусов для углов связей. Использование синхротронного излучения позволяет измерять спектры рентгеновского поглощения с высоким энергетическим разрешением, с микро- и нано-фокусировкой рентгеновского пучка, осуществлять регистрацию спектров в реальных условиях, например, непосредственно в процессе приложения к образцу высоких давлений и температур. Подобные широкие возможности, высокая точность в получении структурной информации делают спектроскопию рентгеновского поглощения действительно уникальным высокоэффективным инструментом диагностики локальной электронной и атомной структуры земных и внеземных природных объектов, в том числе минералов с дефектными/примесными атомами, микро- и наноразмерными включениями, природных стекол, импактных горных пород, метеоритов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Обзор подготовлен в рамках выполнения государственного задания № 16.3871.2017/4.6 при финансовой поддержке Минобрнауки России. Автор выражает благодарность коллегам — Л.В. Гуда, А.А. Гуда, А.В. Солдатову, Д.Д. Бадюкову, Э. Берри (A. Berry), А.Л. Тригубу, М.И. Мазурицкому, С.П. Кубрину, Г.Э. Яловега, Ю.В. Попову за сотрудничество в области исследований земных и внеземных природных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мазалов Л.Н.* Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 329 с.
2. *Никифоров И.Я.* Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2011. 480 с.
3. *Schnorr C.S., Ridgway M.C.* X-ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors. Heidelberg, 2015. 361 p.
4. *van Bokhoven J., Lamberti C.* X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy. Theory and Applications. UK: Willey, 2016. 890 p.
5. XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces / Eds. Iwasawa Y., Asakura K., Tada M. Switzerland: Springer, 2017. 545 p.
6. *Rehr J.J., Albers R.C.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. № 4. P. 621.
7. *Мазалова В.Л., Кравцова А.Н., Солдатов А.В.* Нанокластеры: рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование. Москва: Физматлит, 2012. 184 с.
8. *Кравцова А.Н., Гуда Л.В., Положенцев О.Е. и др.* // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 7. С. 1749. <https://doi.org/10.26902/JSC20180725>
9. *Smolentsev G., Soldatov A.* // J. Synchrotron Radiat. 2006. V. 13. P. 19. <https://doi.org/10.1107/S0909049505038975>
10. *Smolentsev G., Soldatov A.V.* FitIt: new software to extract structural information on the basis of XANES fitting // Comput. Matter. Sci. 2007. V. 39. № 3. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.08.007>
11. *Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F.W.* // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. № 18. P. 1204.
12. *Фетисов Г.В.* Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества. Москва: Физматлит, 2007. 672 с.
13. *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>
14. *Cotte M., Pouyet E., Salome M. et al.* The ID21 X-ray and infrared microscopy beamline at the ESRF: status and recent applications to artistic materials. // J. Anal. At. Spectrom. 2017. V. 32. P. 477. <https://doi.org/10.1039/c6ja00356g>
15. *Солдатов А.В.* // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. С. S111.
16. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов и др.* // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115. № 6. С. 962. <https://doi.org/10.7868/S0030403413120179>
17. *O'Day P.A., Rivera Jr. N., Root R., Carroll S.A.* // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 572. <https://doi.org/10.2138/am-2004-0412>
18. *Yoshimura T., Tamenori Y., Iwasaki N. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2013. V. 20. № 5. P. 734. <https://doi.org/10.1107/S0909049513016099>
19. *Finch A.A., Allison N., Steaggles H. et al.* Ba XAFS in Ba-rich standard minerals and the potential for determining Ba structural state in calcium carbonate // Chem. Geol. 2010. V. 270. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.015>

20. *Neuville D., Cormier L., Flank A.-M. et al.* // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 809.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0809>
21. *Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al.* // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 714.
<https://doi.org/10.2138/am-2001-5-61>
22. *Kravtsova A.N., Stekhin I.E., Soldatov A.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 134109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134109>
23. *Soldatov A.V., Kravtsova A.N., Fleet M.E., Harmer S.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 7545.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/031>
24. *Кравцова А.Н., Гуда А.А., Солдатов А.В. и др.* // Опт. и спектр. 2015. Т. 119. № 6. С. 975.
<https://doi.org/10.7868/S003040341511015>
25. *Kravtsova A.N., Guda A.A., Goettlicher J. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. P. 012096.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012096>
26. *Piquer C., Laguna-Marco M.A., Roca A.G. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 1332.
<https://doi.org/10.1021/jp4104992>
27. *Farges F.* // Phys. Chem. Minerals. 2009. V. 36. P. 463–481.
<https://doi.org/10.1007/s00269-009-0293-3>
28. *Berry A.J., O'Neill H.St.C., Jayasuriya K.D. et al.* // Am. Mineral. 2003. V. 88. P. 967.
<https://doi.org/10.2138/am-2003-0704>
29. *Berry A.J., Danyushevsky L.V., O'Neill H.St.C. et al.* // Nature. 2008. V. 455. P. 961.
<https://doi.org/10.1038/nature07377>
30. *Berry A.J., Yaxley G.M., Woodland A.B., Foran G.J.* // Chem. Geol. 2010. V. 278. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.08.019>
31. *Cottrell E., Kelley K.A., Lanzirotti A., Fischer R.A.* // Chem. Geol. 2009. V. 268. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008>
32. *Parr R.G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. USA, New-York: Oxford University Press, 1989. 352 p.
33. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory / Ed. J.M. Seminario.* Amsterdam: Elsevier, 1996. 835 p.
34. *Modern Density Functional Chemistry. A Tool for Chemistry / Ed. Politzer P., Maccsic Z.B.* Elsevier, 1995. 424 p.
35. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* Chemistry with ADF. // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. P. 931.
<https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
36. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
37. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>
38. *Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 5503.
<https://doi.org/10.1039/B926434E>
39. *Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P. et al.* // Comptes Rendus Physique. 2009. V. 10. № 6. P. 548.
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2008.08.004>
40. *Bunau O., Joly Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 345501.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/345501>
41. *Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 4512.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>
42. *Smolentsev G., Soldatov A.* // J. Synchrotron Radiat. 2006. V. 13. P. 19.
<https://doi.org/10.1107/S0909049505038975>
43. *Smolentsev G., Soldatov A.V.* // Comp. Matter. Science. 2006. V. 39. № 3. P. 569.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.08.007>
44. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
45. *Berry A.J., Walker A.M., Hermann J. et al.* // Chem. Geol. 2007. V. 242. P. 176. .
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.03.010>
46. *Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Берри А.Дж.* // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 6. С. 980.
47. *Kravtsova A.N., Soldatov A.V., Walker A.M., Berry A.J.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. 012089.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012089>
48. *Berry A.J., Schofield P.F., Kravtsova A.N. et al.* // Chem. Geol. 2017. V. 466. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.031>
49. *Mino L., Borfecchia E., Segura-Ruiz J. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2018. V. 90. P. 025007.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.025007>
50. *Mino L., Borfecchia E., Chiara Groppo C. et al.* // Catal. Today. 2014. V. 229. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.002>
51. *Dyar M.D., Breves E.A., Gunter M.E. et al.* // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 1171.
<https://doi.org/10.2138/am-2016-5556>
52. *Bonnin-Mosbah M., Metrich N., Susini J. et al.* // Spectrochim. Acta B. 2002. V. 57. P. 711.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00407-4)
53. *Métrich N., Susini J., Foy E. et al.* // Chem. Geol. 2006. V. 231. № 4. P. 350.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.001>
54. *Dyar M.D., Breves E.A., Emerson E. et al.* // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 1726.
<https://doi.org/10.2138/am.2012.4107>
55. *Dyar M.D., Delaney J.S., Sutton S.R., Schaefer M.W.* // Am. Mineral. 1998. V. 83. P. 1361.
<https://doi.org/10.2138/am-1998-11-1227>
56. *Dyar M.D., Lowe E.W., Guidotti C.V., Delaney J.S.* // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 514.
<https://doi.org/10.2138/am-2002-0414>
57. *Schmid R., Wilke M., Oberhansli R. et al.* // Lithos. 2003. V. 70. P. 381.
[https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(03\)00107-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(03)00107-5)
58. *Castro J.M., Cottrell E., Tuffen H. et al.* // Chem. Geol. 2009. V. 268. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.006>
59. *Munoz M., de Andrade V., Vidal O. et al.* // Geochem. Geophys. 2006. V. 7. N. 11. Q11020.
<https://doi.org/10.1029/2006GC001381>

60. Cottrell E., Kelley K.A., Lanzirotti A., Fischer R.A. // *Chem. Geol.* 2009. V. 268. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.08.008>
61. Orthous-Daunay F.-R., Quirico E., Lemelle L. et al. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 300. P. 321.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.012>
62. Sutton S.R., Goodrich C.A., Wirick S. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 204. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.036>
63. Narygina O., Mattesini M., Kantor I. et al. // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 174115.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.174115>
64. Anderson A.J., Jayanetti S., Mayanovic R.A. et al. // *Am. Mineral.* 2002. V. 87. P. 262.
65. Berry A.J., Shelley J.M.G., Foran G.J. et al. // *J. Synchrotron Rad.* 2003. V. 10. P. 332.
<https://doi.org/10.1107/s0909049503007556>
66. Wilke M., Jahn S., Schmidt C. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 430. P. 012122.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012122>
67. Métrich N., Susini J., Foy E., Farges F. et al. // *Chem. Geol.* 2006. V. 231. P. 350.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.001>
68. Scholten L., Schmidt C., Lecumberri-Sanchez P. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 252. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.001>
69. <https://www.xfel.eu/>
70. Galoisy L., Calas G., Arrio M.A. // *Chem. Geol.* 2001. V. 174. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00322-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00322-3)
71. Härmäläinen K., Siddons D.P., Hastings J.B., Ber-
man L.E. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 2850.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2850>
72. Safonova O.V., Tromp M., van Bokhoven J.A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 33. P. 16162.
doi.org/10.1021/jp063416t
73. Dublet G., Juillot F., Brest J., Noël et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 217. № 15. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.010>
74. Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.015>
75. Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O. et al. // *Chem. Geol.* 2017. V. 471. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.010>
76. Glatzel P., Bergmann U. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.011>
77. Glatzel P., Marcin Sikora M., Smolentsev G., Fernan-
dez-Garcia M. // *Catal. Today.* 2009. V. 145. P. 294.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.049>
78. Brookes N.B., Yakhou-Harris F., Kummer K. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2018. V. 903. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.07.001>
79. Le Pape P., Blanchard M., Juhin A. et al. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. № 12. P. 2070.
<https://doi.org/10.1039/C8JA00272J>
80. Funk T., Deb A., George S.J. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.017>
81. Stöhr J. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 470.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00407-2)
82. Patrick R.A.D., van der Laan G., Henderson C.M.B. et al. // *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14. P. 1095.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-1095>
83. Pearce C.I., Henderson C.M.B., Patrick R.A.D. et al. // *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 880.
<https://doi.org/10.2138/am.2006.2048>
84. Coker V.S., Pearce C.I., Lang C. et al. // *Eur. J. Mineral.* 2007. V. 19. P. 707.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-1758>
85. Miedema P.S., de Groot F.M.F. // *J. Electron Spec-
trosc.* 2013. V. 187. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.03.005>
86. Sutton S.R., Karner J., Papike J. et al. // *Geochim. Cos-
mochim. Acta.* 2005. V. 69. № 9. P. 2333.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.013>
87. Lanzirotti A., Dyar M.D., Sutton S. et al. // *Am. Min-
eral.* 2018. V. 103. № 8. P. 1282.
<https://doi.org/10.2138/am-2018-6319>
88. Dyar M.D., Breves E.A., Gunter M.E. et al. // *Am.
Mineral.* 2016. V. 101. P. 1171.
<https://doi.org/10.2138/am-2016-5556>
89. Dyar M.D., McCanta M., Breves E. et al. // *Am. Min-
eral.* 2016. V. 101. № 3. P. 744.
<https://doi.org/10.2138/am-2016-5555>
90. Kravtsova A.N., Guda L.V., Guda A.A. et al. // *Rad.
Phys. Chem.* In press.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.01>
91. Artemieva N. In: *Catastrophic Events Caused by Cos-
mic Objects.* Berlin: Springer, 2008. P. 267.
https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6452-4_8
92. Wasson J.T. // *Astrobiology.* 2003. V. 3. P. 163.
<https://doi.org/10.1089/153110703321632499>
93. Mysen B., Neuville D. // *Geochim. Cosmochim. Acta.*
1995. V. 59. P. 325.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00290-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00290-3)
94. Paris E., Dingwell D., Seifert F. et al. // *Phys. Chem.
Miner.* 1994. V. 21. P. 520.
<https://doi.org/10.1007/BF00203925>
95. Stebbins J.F., McMillan P. // *Am. Mineral.* 1989. V. 74. P. 965.
96. Yarger J.L., Diefenbacher J., Smith K.H. et al. // *Sci-
ence.* 1995. V. 270. P. 1964.
<https://doi.org/10.1126/science.270.5244.1964>
97. Farges F., Brown G.E., Rehr J.J. // *Geochim. Cosmo-
chim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3023.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00144-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00144-5)
98. Farges F., Brown G.E., Navrotsky A., Rehr J.J. // *Geo-
chim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3039.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00145-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00145-7)
99. Farges F., Brown G.E., Navrotsky A. et al. // *Geochim.
Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3055.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00146-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00146-9)
100. Giuli G., Pratesi G., Corazza M., Cipriani C. // *Am.
Mineral.* 2000. V. 85. P. 1172.
<https://doi.org/10.2138/am-2000-8-908>
101. Moretti R., Ottonello G. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 323. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00297-7)

102. *Lukanin O.A., Kadik A.A.* // *Geochem. Int.* 2007. V. 45. P. 857.
<https://doi.org/10.1134/S0016702907090029>
103. *Tobase T., Wang L., Yoshiasa A. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 430. P. 012070.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012070>
104. *Wang L., Yoshiasa A., Okubeb M., Takeda T.* // *J. Synchrotron Rad.* 2011. V. 18. P. 885.
<https://doi.org/10.1107/S0909049511036326>
105. *Wang L., Yoshiasa A., Okube M. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 430. P. 012121.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012121>
106. *Tobase T., Yoshiasa A., Wang L. et al.* // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2015. V. 110. P. 1.
<https://doi.org/10.2465/jmps.140317>
107. *Giuli G., Pratesi G., Cipriani C., Paris E.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. V. 66. № 24. P. 4347.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01030-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01030-X)
108. *Giuli G., Paris E., Pratesi G. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2003. V. 38. № 8. P. 1181.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2003.tb00306.x>
109. *Giuli G., Eeckhout S.G., Paris E. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2005. V. 40. № 11. P. 1575.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00132.x>
110. *Giuli G., Eeckhout S.G., Koeberl C. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2008. V. 43. № 5. P. 981.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb01093.x>
111. *Giuli G., Eeckhout S.G., Cicconi M.R. et al.* In: *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution IV. Geol. Soc. Spec. Pap.* 2010. V. 465. P. 645.
[https://doi.org/10.1130/2010.2465\(31\)](https://doi.org/10.1130/2010.2465(31))
112. *Giuli G., Pratesi G., Eeckhout S.G. et al.* In: *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution IV. Geol. Soc. Spec. Pap.* 2010. V. 465. P. 653.
[https://doi.org/10.1130/2010.2465\(32\)](https://doi.org/10.1130/2010.2465(32))
113. *Wang L., Yoshiasa A., Okube M. et al.* // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2013. V. 108. P. 288.
<https://doi.org/10.2465/jmps.130212>
114. *Giuli G., Cicconi M.R., Eeckhout S.G. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2014. V. 49. № 4. P. 696.
<https://doi.org/10.1111/maps.12283>
115. *Giuli G., Cicconi M.R., Eeckhout S.G. et al.* // *Am. Mineral.* 2013. V. 98. P. 1930.
<https://doi.org/10.2138/am.2013.4505>
116. *Volovetsky M.V., Rusakov V.S., Chistyakova N.I., Lukanin O.A.* // *Hyperfine Interact.* 2008. V. 186. P. 83.
<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9859-6>
117. *Daviau K.C., Mayne R.G., Ehlmann A.J.* An XRF Study of Meteorites. 43rd Lunar Planet. Sci. Conf. 2012. LPI Contribution № 1659. id. 1306.
118. *Torre-Fdez I., Aramendia J., Gomez-Nubla L. et al.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. P. 7477.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-1363-5>
119. *Haschke M., Rossek U., Tagle R., Waldschläger U.* // *Adv. X-Ray Anal.* 2012. V. 55. P. 286.
120. *Elewa N.N., Cadogan J.M.* // *Hyperfine Interact.* 2017. V. 238. P. 4.
<https://doi.org/10.1007/s10751-016-1350-1>
121. *Sato W., Nakagawa M., Shirai N., Ebihara M.* // *Hyperfine Interact.* 2018. V. 239. P. 13.
<https://doi.org/10.1007/s10751-018-1489-z>
122. *Dunn T.L., Cressey G., McSween Jr. H.Y., McCoy T.J.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2010. V. 45. № 1. P. 123.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.01011.x>
123. *Dunn T.L., McSween H.Y., Jr., McCoy T.J., Cressey G.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2010. V. 45. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.01012.x>
124. *Izawa M.R.M., Fkemming R.L., Banerjee N.R., McCausland P.J.A.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2011. V. 46. № 5. P. 638.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01180.x>
125. *Alexander C. M.O'D., Cody G.D., Kebukawa Y. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2014. V. 49. № 4. P. 503.
<https://doi.org/10.1111/maps.12282>
126. *Kereszturi A., Gyollai I., Kereszty Zc. et al.* // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2017. V. 173. P. 637.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.10.012>
127. *Aramendia J., Gomez-Nubla L., Castro K. et al.* // *Trends. Anal. Chem.* 2018. V. 98. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.018>
128. *Maksimova A.A., Oshtrakh M.I.* // *J. Mol. Struct.* 2019. V. 1186. № 15. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.024>
129. *Xue Y., Li C.-H., Qi Y., Zhang C. et al.* // *Acta Geochimica.* 2018. V. 37. № 4. P. 501.
<https://doi.org/10.1007/s11631-018-0279-2>
130. *Goodrich C.A., Kita N.T., Yin Q.-Z. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 203. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.021>
131. *Tripathi R.P., Dixit A., Bhandari N.* // *Curr. Sci.* 2018. V. 114. № 1. P. 214.
<https://doi.org/10.18520/cs/v114/i01/214-217>
132. *Bland P.A., Cressey G., Menzies O.N.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2004. V. 39. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2004.tb00046.x>
133. *Nascimento-Dias B.L.D., Galante D., Oliveira D., Anjos M.* // *Int. J. Astrobiol.* 2019. V. 18. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1017/S1473550418000022>
134. *Martin D.J.P., Pernet-Fisher J.F., Joy K.H. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2017. V. 52. № 6. P. 1103.
<https://doi.org/10.1111/maps.12860>
135. *Tobase T., Yoshiasa A., Hiratoko T. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 712. № 1. P. 012095.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012095>
136. *MacArthur J.L., Bridges J.C., Hicks L.J. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 246. 1. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.026>
137. *Sutton S., Alexander C.M.O., Bryant A. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 211. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.021>
138. *Garenne A., Beck P., Montes-Hernandez G. et al.* // 45th LPSC. 2014. LPI Contribution № 1777. Abstract 1941
139. *Beck P., De Andrade V., Orthous-Daunay F.-R. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. V. 99. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.041>
140. *Гуда Л.В., Кравцова А.Н., Кубрин С.П. и др.* // *Журн. структ. химии.* 2018. Т. 59. № 8. С. 1921.
<https://doi.org/10.26902/JSC20180814>

141. *Elmaleh A., Bourdelle F., Caste F. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 158. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.007>
142. *Schofield P.F., Smith A.D., Scholl A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 277–278. P. 31.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.02.006>
143. *Le Guillou C., Changela H.G., Brearley A.J.* // *Earth Planet. Sc. Lett.* 2015. V. 420. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.031>
144. *Takahashi Y., Uruga T., Tanida H. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 558. P. 332.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.043>
145. *Kebukawa Y., Zolensky M.E., Nagao K. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 196. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.024>
146. *Kebukawa Y., Zolensky M.E., Kilcoyne A.L.D. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2014. V. 49. № 11. P. 2095.
<https://doi.org/10.1111/maps.12312>
147. *Yabuta H., Alexander C.M.O., Fogel M.L. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2010. V. 45. № 9. P. 1446.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2010.01117.x>
148. *De Gregorio B.T., Stroud R.M., Cody G.D. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2011. V. 46. № 9. P. 1376.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01237.x>
149. *Bose M., Root R.A., Pizzarello S.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2017. V. 52. P. 546.
<https://doi.org/10.1111/maps.12811>
150. *Orthous-Daunay F.-R., Quirico E., Lemelle L. et al.* // *Earth Planet. Sc. Lett.* 2010. V. 300. № 3–4. P. 321.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.10.012>
151. *Wirick S., Flynn G.J., Keller L.P. et al.* // *Meteorit. Planet. Sci.* 2009. V. 44. № 10. P. 1611.
<https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01194.x>
152. *Sutton S.R., Goodrich C.A., Wirick S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2017. V. 204. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.036>
153. *Treiman A.H., Dyar M.D., McCanta M. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. E04002.
<https://doi.org/10.1029/2006JE002777>
154. *Remusat L., Piani L., Bernard S.* // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2016. V. 435. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.12.009>

Synchrotron-Based X-Ray Absorption Spectroscopy as a Method of Investigation of Geological Materials

A. N. Kravtsova*

The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

**e-mail: akravtsova@sfsu.ru*

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a modern effective non-destructive method of diagnostics of local atomic and electronic structure of materials including those without long-range order in the atomic arrangement. In particular, X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy allows to perform material identification, estimation of oxygen states of atoms and determination of parameters of a full 3D local atomic geometry around an absorbing type of atoms with a high accuracy, up to 1 pm for bond lengths and several degrees for bond angles. This review presents the current state and abilities of XAS spectroscopy and, in particular, XANES spectroscopy for investigation of terrestrial and extraterrestrial materials. Modern synchrotron facilities allow the XAS spectra of the studied materials to be recorded with high energy and time resolution, with micro- and nano-focusing, in real conditions, for example, directly during the applying high pressures and temperatures. Such broad possibilities make X-ray spectroscopy a really unique highly effective tool for diagnostics of geological materials.

Keywords: X-ray absorption spectroscopy, XANES spectroscopy, synchrotron radiation, local atomic and electronic structure, geological materials, tektites and impact glasses, meteorites.

УДК 621.386:53.089.6

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ВЭПП-4М

© 2020 г. Г. Баранов^а, В. Борин^{а, б}, А. Журавлев^а, К. Золотарев^а, С. Карнаев^а, К. Купер^а,
Е. Левичев^а, О. Мешков^{а, б}, С. Мишнев^а, И. Николаев^а, А. Николенко^а, П. Пиминов^{а, *}

^аИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: piminov@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 25.05.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 14.06.2019 г.

Представлены результаты проводимых на электрон-позитронном коллайдере ВЭПП-4М экспериментов с синхротронным излучением в широком энергетическом диапазоне от 10 эВ до 200 кэВ. Для увеличения интенсивности излучения энергия электронов в ускорительном кольце ВЭПП-4М была повышена от 4 до 4.5 ГэВ. Для проведения экспериментов в высокоэнергетическом диапазоне синхротронного излучения на кольцо был установлен новый многополюсный гибридный вигглер, создающий поле 1.9 Тл. Обсуждается метод калибровки энергии электронов в ускорителе с помощью лазерного поляриметра.

Ключевые слова: синхротронное излучение, источники синхротронного излучения, пучки заряженных частиц, метрология.

DOI: 10.31857/S102809602002003X

ВВЕДЕНИЕ

Многофункциональный ускорительный комплекс ВЭПП-4 [1] предназначен для проведения экспериментов в области физики высоких энергий на электрон-позитронном коллайдере ВЭПП-4М с детектором КЕДР [2], с синхротронным излучением [3], в области ядерной физики на накопителе ВЭПП-3 с установкой Дейтон [4], а также для развития технологий изготовления детекторов элементарных частиц на установке “Выведенный пучок” [5].

Комплекс ВЭПП-4 входит в состав Уникальной научной установки “Комплекс электрон-позитронных коллайдеров ВЭПП-4–ВЭПП-2000” (рис. 1), состоящей из инжекционного комплекса, длинного транспортного канала К-500, электрон-позитронного коллайдера ВЭПП-2000 и комплекса ВЭПП-4. Инжекционный комплекс предназначен для производства пучков электронов и позитронов высокой интенсивности [6] и доставки их до коллайдера ВЭПП-2000 и комплекса ВЭПП-4. Инжекционный комплекс (рис. 1а) состоит из электронной пушки, линейного ускорителя электронов, конверсионной системы, линейного ускорителя позитронов и накопителя-охлаждителя. Частота выпуска электронов и позитронов из инжекционного комплекса составляет 1 Гц. ВЭПП-4 (рис. 1б) состоит из многофункционального накопителя электронов и позитронов ВЭПП-3, импульсного канала транс-

портировки из ВЭПП-3–ВЭПП-4 и электрон-позитронного коллайдера ВЭПП-4М.

Эксперименты с синхротронным излучением (СИ) на ВЭПП-3 проводятся в двух режимах: низкоэнергетическом (энергия электронного пучка 1.2 ГэВ для экспериментов по рентгеновской литографии) и основном (энергия электронного пучка 2 ГэВ). В настоящее время на ВЭПП-3 используют семь каналов вывода СИ (из поворотного магнита и трехполюсного вигглера), на которых оборудовано девять станций. Один канал предназначен для стабилизации положения орбиты электронов в ускорителе.

Для исследований на ВЭПП-4М с использованием СИ также доступны два режима работы коллайдера. Первый режим (энергия электронов в ускорителе 1.9 ГэВ) позволяет проводить эксперименты в мягком рентгеновском диапазоне от 100 эВ до 10 кэВ. Второй режим (энергия электронов 4.5 ГэВ) обеспечивает возможность работы с СИ в жестком рентгеновском диапазоне от 30 до 200 кэВ. В настоящее время на ВЭПП-4М действуют два канала вывода излучения, еще два канала готовятся к запуску в эксплуатацию. На рис. 2 представлены спектры излучения из поворотных магнитов и вигглеров для накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4М.

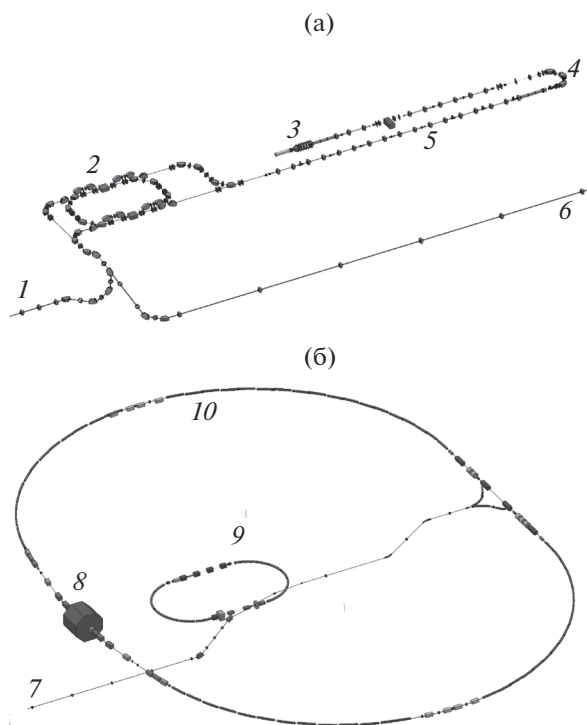


Рис. 1. Схема инжекционного комплекса (а) и комплекса ВЭПП-4 (б) электрон-позитронных коллайдеров ВЭПП-4–ВЭПП-2000: 1 – транспортный канал К-500 для ВЭПП-2000; 2 – накопитель-охладитель; 3 – электронная пушка; 4 – конверсионная система; 5 – линейный ускоритель позитронов; 6, 7 – транспортный канал К-500 для ВЭПП-3; 8 – детектор КЕДР; 9 – накопитель ВЭПП-3; 10 – коллайдер ВЭПП-4М.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В МЯГКОМ РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ

Все работы с мягким рентгеновским и вакуумным ультрафиолетовым излучением ведутся на метрологической станции “Космос”, использующей излучение из поворотного магнита накопителя ВЭПП-4М. Эксперименты проводятся на энергии инжекции ВЭПП-4М (1.9 ГэВ).

На станции был установлен модернизированный монохроматор, использование которого позволило устанавливать в качестве спектральных элементов не только многослойные зеркала, но и кристаллы и дифракционные решетки. Многослойные рентгеновские зеркала покрывают спектральный диапазон 80–3000 эВ с характерным спектральным разрешением (в зависимости от участка рабочего спектра) $\Delta E/E \approx 0.6\text{--}4\%$. Дифракционные решетки дают возможность проводить работы в спектральном диапазоне 10–100 эВ. Использование кристаллов Si(111) позволяет покрывать диапазон 2200–6000 эВ со спектральным разрешением $\Delta E/E = 10^{-4}$. При таком спектральном разрешении монохроматора можно измерять в указанном диапазоне XAFS-спектры элемен-

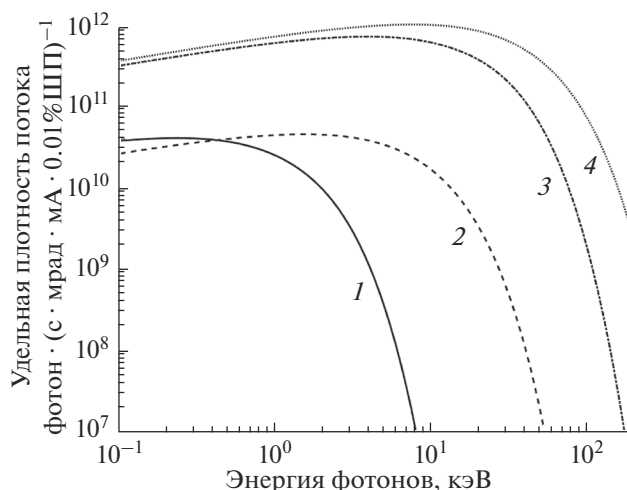


Рис. 2. Удельная плотность потока фотонов (ток 1 мА, горизонтальный угол 1 мрад, спектральный диапазон $\Delta E/E = 0.1\%$) для накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4М: 1 – спектр СИ из поворотного магнита (поле 0.38 Тл) на ВЭПП-4М (1.8 ГэВ); 2 – спектр СИ из трехполюсного вигглера на ВЭПП-3 (2.0 ГэВ); 3 – спектр СИ из семиполюсного вигглера на ВЭПП-4М (4.0 ГэВ); 4 – спектр СИ из девятиполюсного вигглера на ВЭПП-4М (4.5 ГэВ). ШП – ширина полосы.

тов, *K*- и *L3*-края которых лежат в области, недоступной для станций жесткого рентгеновского излучения. Речь идет об элементах с атомными номерами от 16 до 24 и от 40 до 59 соответственно.

На станции был проведен ряд измерений в целях калибровки спектров отражения различных кристаллов. Откалиброванные кристаллы будут использованы для диагностики лазерной плазмы на пикосекундной установке, работающей во ВНИИТЭФ (г. Снежинск). Измерения проводили для кристаллов кварца, слюды и бифталата калия в спектральном диапазоне 1–6 кэВ методом кривой качания. Измеряли пиковый коэффициент отражения и спектральное разрешение этих кристаллов. По результатам разработана и подготовлена к аттестации методика выполнения измерений.

Кроме того, на станции был проведен ряд экспериментов по калибровке различного рода детекторов. Так, была измерена абсолютная спектральная чувствительность коаксиальных алмазных детекторов в диапазоне 100–3000 эВ. Детекторы такого типа могут быть использованы для наблюдения за высокотемпературной плазмой в новейших установках термоядерного синтеза типа ИТЭР или УФЛ-2М. Также была разработана методика абсолютной калибровки детекторов в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне, и был прокалиброван измеритель ультрафиолетового излучения Солнца ВУСС-Э (диапазон калибровки 5–11 эВ) для спутника Электро-Л № 3. Как и в случае калибровки кристаллов, разработана и подготовлена к аттестации методика выполнения измерений. Калибровку детекторов проводят методом эталонного детектора с ис-

пользованием в качестве эталона фотодиода ФДУК-100УВ (производство ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Москва), прокалиброванного в национальном метрологическом центре Германии РТВ. Совместно с ИНХ СО РАН на станции ведутся работы по вводу в строй рентгеновского спектрометра “Стеарат” для реализации методов эмиссионной спектроскопии в мягкой рентгеновской области.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ЖЕСТКОМ РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ

В 2017 г. для повышения интенсивности СИ в высокоэнергетическом рентгеновском диапазоне был установлен девятиполюсный вигглер (поле 1.9 Тл) (рис. 3) [7, 8], который заменил старый семиполюсный вигглер (поле 1.2 Тл). В дополнение была проведена модернизация ускоряющей системы ВЭПП-4М, позволившая поднять энергию электронов в коллайдере до 4.5 ГэВ. Также для увеличения интенсивности СИ был реализован многосгустковый режим (до восьми сгустков) с полным током около 30 мА.

Начиная с 2014 г. на ускорительном комплексе ВЭПП-4М проводятся эксперименты, направленные на разработку новых методов лучевой терапии злокачественных опухолей в организации человека [9]. Совместно с сотрудниками Института цитологии и генетики СО РАН был разработан и создан стенд для радиационного воздействия на онкологические ткани лабораторных животных. В качестве основного метода лучевой терапии применяют технику микропучкового облучения, которая является одним из передовых средств для борьбы с нейроонкологическими заболеваниями [10]. Использование массивов интенсивных микропучков рентгеновского излучения дает возможность снизить радиационные повреждения здоровых органов, окружающие злокачественные образования. Повышение интенсивности СИ в высокоэнергетическом диапазоне позволило достичь более равномерного распределения поглощенной дозы в тканях лабораторных животных (отклонение менее 5%), что значительно повысило эффективность микропучкового облучения.

Повышение энергии электронов до 4.5 ГэВ и монтаж гибридного девятиполюсного вигглера увеличили интенсивность СИ в энергетическом диапазоне 40–70 кэВ более чем в 100 раз. Особенно это стало актуально при экспериментальных исследованиях деформации кристаллической решетки при быстром импульсном нагреве [11]. Модернизация ускорителя ВЭПП-4М позволила зафиксировать распространение ударной тепловой волны в монокристалле вольфрама с временным разрешением на уровне 50 мкс. Эксперименты по исследованию механизмов деформации кристаллической решетки вольфрама, возникающей в результате импульсного нагрева, дают воз-

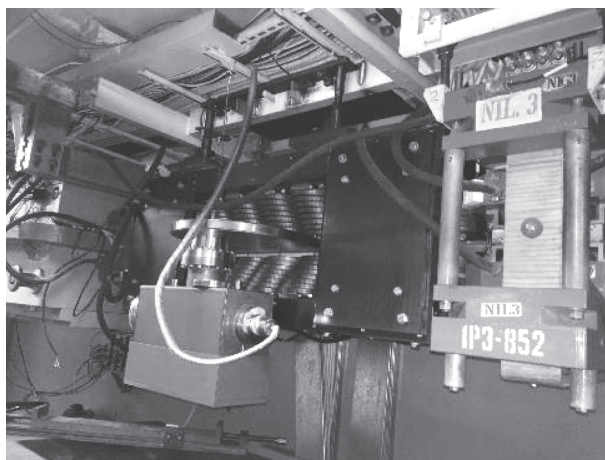


Рис. 3. Гибридный девятиполюсный вигглер, установленный на ВЭПП-4М.

можность смоделировать процессы, происходящие в первой стенке термоядерного реактора, создающегося на базе проекта ИТЭР.

Благодаря высокой интенсивности СИ из девятиполюсного вигглера в “жестком” энергетическом диапазоне стало возможным поднять минимальный предел обнаружения редкоземельных элементов при проведении рентгенофлуоресцентного анализа горных пород от 1 до 0.2 млн⁻¹ [12]. Это важно при проведении разведывательных мероприятий при поиске новых месторождений и геохронологическом анализе донных осадков.

Высокопроникающая способность СИ в диапазоне от 30 до 200 кэВ позволяет проводить рентгенографические исследования внутренней структуры крупных образцов с использованием техники фазового контраста. Фазово-контрастная интроскопия основана на регистрации отклонения направления рентгеновской волны, возникающей на границе сред, имеющих различную электронную плотность. Техника получения фазово-контрастных рентгеновских изображений очень актуальна во многих областях науки, таких как медицина, геология, материаловедение, археология и других. Исследование, проводимое с помощью фазово-контрастных методов, — удобный, а иногда и единственный способ изучения уникальных объектов, не требующий их разрушения. В 2018 г. после модернизации ВЭПП-4М были проведены исследования структуры ряда археологических и палеонтологических объектов, выявившие детали с контрастом менее 0.1%.

ДИАГНОСТИКА ПУЧКОВ

Абсолютное измерение энергии пучка

Для калибровки энергии пучка ВЭПП-4М применяется метод резонансной деполяризации [13]. Частота спиновой прецессии, связанная с энергией пучка через аномальный магнитный

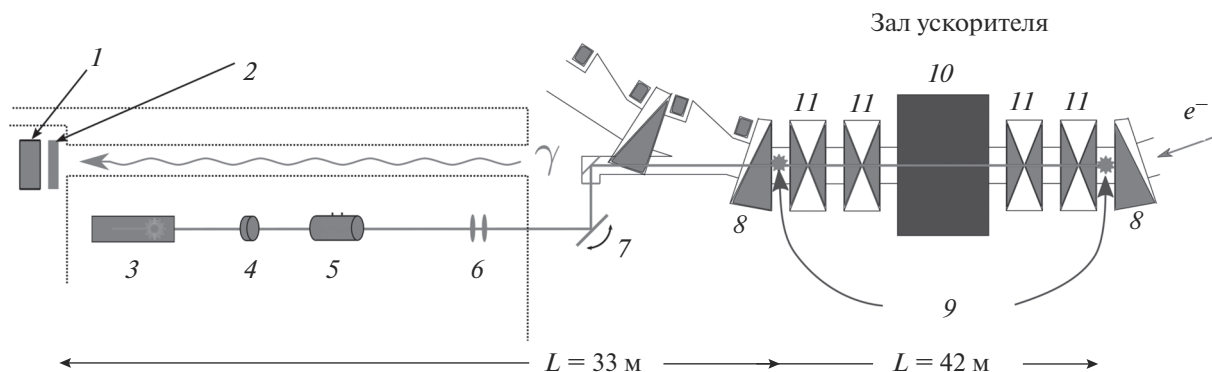


Рис. 4. Лазерный поляриметр ВЭПП-4М: 1 – двухкоординатный детектор на основе GEM; 2 – свинцовый конвертор; 3 – лазер 257 нм; 4 – фазовая пластинка $\lambda/4$; 5 – ячейка Поக்கельса; 6 – система фокусировки лазера (телескоп); 7 – подвижное зеркало; 8 – поворотный магнит накопителя; 9 – места встречи электронного и лазерного сгустков; 10 – детектор КЕДР; 11 – квадрупольные линзы накопителя.

момент электрона, определяется по резонансному разрушению поляризации при воздействии на пучок бегущей ТЕМ-волной. Точность метода ограничена шириной спиновой линии 10^{-6} . Энергию пучка измеряют в основном для нужд физики элементарных частиц, но это может быть также востребовано для экспериментов с СИ, например, метрологических измерений при использовании накопителя в качестве эталонного источника.

При энергии пучка ВЭПП-4М меньше 2 ГэВ его поляризацию измеряют по интенсивности внутрисгусткового рассеяния (эффект Тушека) [14]. Для этого используют восемь подвижных сцинтилляционных счетчиков, расположенных в разных промежутках накопителя ВЭПП-4М, позволяющих регистрировать “тушековские” пары частиц. При работе на энергии пучка свыше 3.5 ГэВ, например, в планируемых экспериментах по измерению массы Υ -мезонов, для измерения поляризации используют эффект асимметрии обратного комптоновского рассеяния циркулярно поляризованного лазерного излучения на вертикально поляризованном электронном пучке [15, 16]. Для этого применяют импульсный твердотельный Nd:YLF-лазер с диодной накачкой при средней мощности 2 Вт, частоте повторения импульсов до 4 кГц и длительности импульса 5 нс. Поляризацией лазерного излучения управляют при помощи ячейки Поக்கельса. Система запуска позволяет переключать поляризацию лазера с левой циркуляцией на поляризацию с правой циркуляцией при каждой вспышке лазера. Место встречи лазерного и электронного пучков находится в прямолинейном экспериментальном промежутке ВЭПП-4М вблизи квадрупольных линз и до поворотных магнитов, где минимален угловой разброс импульсов в пучке. Рассеянные гамма-кванты регистрируют с помощью двухкоординатного детектора на основе GEM [16] на расстоянии око-

ло 30 м от места рассеяния (рис. 4). Система используется для калибровки энергетической шкалы ВЭПП-4М в эксперименте по измерению сечения рождения адронов R в диапазоне энергии $2E = 4.6-7.0$ ГэВ. Скорость счета рассеянных гамма-квантов составляет около 4 кГц при токе пучка ВЭПП-4М 8 мА.

В настоящее время ведется работа по увеличению скорости счета, а также по автоматизации калибровки энергии с использованием лазерного поляриметра.

Диагностика в оптическом диапазоне

Для измерения продольного и поперечного размеров сечений пучков электронов и позитронов на коллайдере регистрируют оптическую часть спектра СИ. Выводы СИ в двух направлениях расположены в поворотных магнитах полуколец в техническом промежутке, каждое направление в отдельности предназначено для ре-

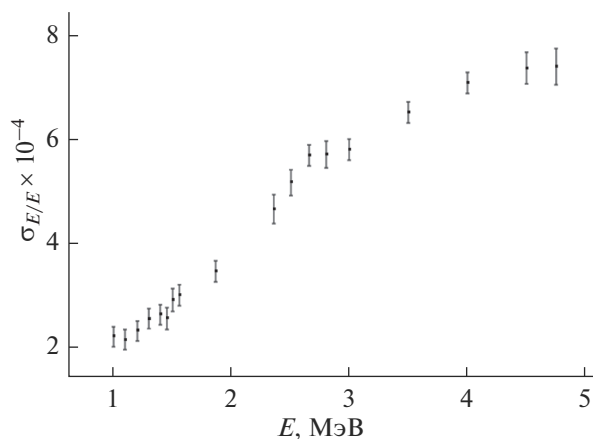


Рис. 5. Зависимость энергетического разброса в пучке от энергии накопителя ВЭПП-4М.

гистрации излучения только электронов либо позитронов. Видимая часть СИ отражается от охлаждаемого металлического зеркала, расположенного внутри вакуумной камеры коллайдера, и выводится наружу через кварцевое окно.

Оптическая система диагностики пучков дает следующую регулярную информацию о пучках частиц в накопителе: продольные и поперечные размеры сечений пучков электронов и позитронов, синхротронная частота колебаний электронов, время жизни пучка электронов, возникновение фазовых колебаний электронов. Кроме того, “электронное” направление используется для проведения экспериментов в области ускорительной физики [17]. Недавно система оптической диагностики была дополнена стрик-камерой PS-1/S1, с помощью которой был измерен энергетический разброс в пучке ВЭПП-4М в широком диапазоне значений энергии пучка (рис. 5) [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты с пучками синхротронного излучения регулярно проводятся на накопителе ВЭПП-4М в широком диапазоне длин волн. Увеличение энергии пучка электронов от 4 до 4.5 ГэВ, а также замена семиполюсного вигглера (поле 1.2 Тл) на девятиполюсный гибридный вигглер (поле 1.9 Тл) позволило увеличить поток жестких фотонов с энергией 100 кэВ в 50 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levichev E.B.* // Phys. Particles Nucl. Lett. 2016. V. 13. № 7. P. 876.
2. *Anashin V.V., Aulchenko V.M., Baldin E.M. et al.* // Phys. Particles Nucl. 2013. V. 44. № 4. P. 657.
3. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // Phys. Proced. 2016. V. 84. № 19. P. 26.
4. *Nikolenko D.M., Arenho H., Arrington J. et al.* // Phys. Atomic Nucl. 2010. V. 73. № 8. P. 1322.
5. *Abramov G.N., Ahmetshin R.R., Barnyakov A.Yu. et al.* // JINST. 2014. V. 9. P. C08022.
6. *Maltseva Yu., Andrianov A., Astrelina K. et al.* VEPP-5 Injection Complex: New Possibilities for BINP Electron-Positron Colliders // Proceed. 9th Int. Particle Accelerator Conf. IPAC-18. Vancouver, Canada. 2018. P. 371. <https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2018-MOPMK011>
7. *Baranov G., Voblya P., Levichev E. et al.* // Phys. Proced. 2016. V. 84. P. 126.
8. *Baranov G., Vobly P., Levichev E. et al.* // IEEE Transac. Appl. Superconductivity. 2018. V. 28. № 3. P. 4101403. <https://doi.org/10.1109/TASC.2018.2791921>
9. *Kuper K.E., Zavjalov E.L., Razumov I.A. et al.* // Phys. Proced. 2016. V. 84. P. 252.
10. *Grotzer M.A., Schülte E., Bräuer-Krisch E., Laissue J.A.* // Phys. Med. 2015. V. 31. № 6. P. 564.
11. *Аракчеев А.С., Шмаков А.Н., Шарафутдинов М.Р. и др.* // Журн. структурн. химии. 2016. № 7. С. 1389.
12. *Легкодымов А., Купер К., Назьмов В., Колмогоров Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 1. С. 116.
13. *Букин А.Д., Дербенев Я.С.* Метод абсолютной калибровки энергии пучков. Измерение массы Ф-мезона. Высокие энергии и элементарные частицы // Тр. V междунар. симп. по физике высоких энергий и элементарных частиц. ОИЯИ, Дубна. 1975. С. 138.
14. *Blinov V.E., Bogomyagkov A.V., Cherepanov V.P. et al.* // Nucl. Part. Phys. Proc. 2016. V. 273–275. P. 210.
15. *Baier V.N., Khoze V.A.* // Sov. J. Nucl. Phys. 1969. V. 9. P. 238.
16. *Blinov V., Kiselev V.A., Levichev E. et al.* // JINST. 2017. V. 12. P. 08020. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/08/C08020>
17. *Анчугов О.В., Блинов В.Е., Богомяков А.В. и др.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. Вып. 4(10). С. 690.
18. *Borin V.M., Dorokhov V.L., Kiselev V.A.* The Longitudinal Broadband Impedance and Energy Spread Measurements at the VEPP-4M Electron-Positron Collider // Proceed. 8th Int. Particle Accelerator Conf. 2017. P. 3117.

Experiments with Synchrotron Radiation at the VEPP-4M

G. Baranov¹, V. Borin^{1,2}, A. Zhuravlev¹, K. Zolotarev¹, S. Karnaev¹, K. Kuper¹, E. Levichev¹, O. Meshkov^{1,2}, S. Mishnev¹, I. Nikolaev¹, A. Nikolenko¹, P. Piminov^{1,*}

¹*Budker Institute of Nuclear Physics of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: piminov@inp.nsk.su*

The results of experiments carried out at the electron-positron collider VEPP-4M using synchrotron radiation in a wide range from 10 eV to 200 keV are presented. To increase the radiation intensity, the electron beam energy in the VEPP-4M storage ring has been raised from 4 to 4.5 GeV. To carry out experiments in a high-energy range of synchrotron radiation, a new multi-pole hybrid wiggler producing a field of 1.9 T has been installed on the accelerator ring. In addition, a method for calibrating the energy of electrons in an accelerator using a laser polarimeter is discussed.

Keywords: synchrotron radiation, synchrotron light sources, charged particle beams, metrology.

УДК 548:54:11

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР ЙОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 2020 г. В. В. Березкин^{a, *}, С. А. Бедин^{a, b}, А. Б. Васильев^a,
Ю. В. Григорьев^a, В. П. Назьмов^c

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

^bМосковский педагогический государственный университет, Москва, 111999 Россия

^cИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: berezkin38@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2019 г.

После доработки 22.07.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Методом облучения полимерной пленки синхротронным излучением через маску и последующего химического травления зон деструкции получены полимерные пленки с регулярными порами, направленными перпендикулярно поверхности. Проведены оптические и электронно-микроскопические исследования регулярных и нерегулярных пористых структур. Наблюдаемая дифракция на регулярной пористой полимерной пленке показала перспективу ее использования в качестве дифракционного элемента. На основе пористой полимерной пленки шаблонным методом получены диэлектрические микроstructures йодноватой кислоты HIO_3 .

Ключевые слова: регулярные и нерегулярные пористые системы, дифракция, шаблонный синтез, диэлектрические микроstructures.

DOI: 10.31857/S1028096020020041

ВВЕДЕНИЕ

Получение микрокристаллических диэлектрических и металлических композитных микро- и наноструктур с одинаковыми поперечными размерами необходимо для их использования при создании систем управления электромагнитным излучением оптического и рентгеновского диапазонов, элементов устройств хранения информации и оптоакустических устройств [1–4]. Одним из методов создания таких микроstructures является шаблонный синтез с применением пористых полимерных пленок [5, 6]. Идентичность размеров создаваемых в пленках микроstructures является важным критерием возможности их практического применения. Получение дополнительных функциональных преимуществ микроstructures за счет уменьшения размеров элементов возможно при использовании пленки с несковзными порами. Ранее было показано, что при принудительном течении пересыщенного раствора йодноватой кислоты (HIO_3) через поры трековой мембраны образуются игольчатые кристаллические микроstructures с характерной огранкой [7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

С целью получения пленки с регулярным расположением пор полимерную пленку облучали синхротронным излучением из накопителя электронов ВЭПП-3 (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН) перпендикулярно ее поверхности через маску в виде титановой мембраны толщиной 2 мкм [8]. На рис. 1 представлена микрофотография маски. Регулярные поры формировали путем травления пленки в водном 10%-растворе NaOH при температуре 60°C в течение 30 мин, затем ее промывали в дистиллированной воде.

Пористые пленки с хаотичным расположением пор – полимерные трековые мембраны – получены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова (ОИЯИ, Дубна) в процессе облучения полиэтилентерефталатной пленки ускоренными ионами Xe на циклотроне У-300 и последующего химического травления треков. Такие мембраны характеризуются небольшим разбросом диаметров (не более 5%) и цилиндрической формой пор [9]. Диаметр пор образцов составлял 0.7 мкм, плотность пор $2 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$.

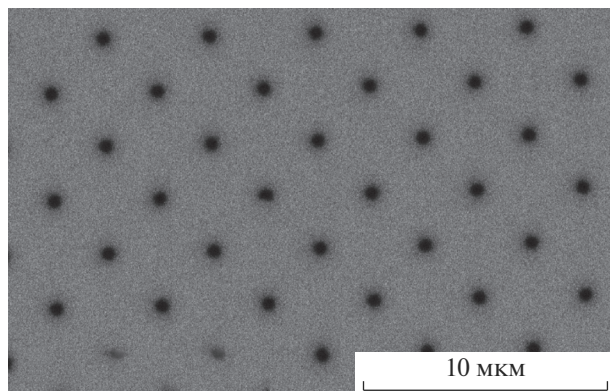


Рис. 1. РЭМ-изображение маски.

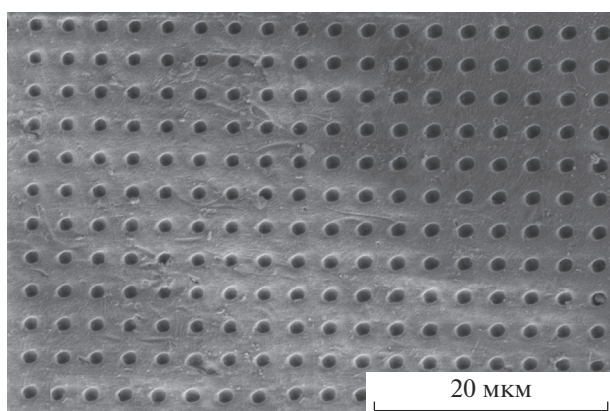


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности регулярной пористой структуры.

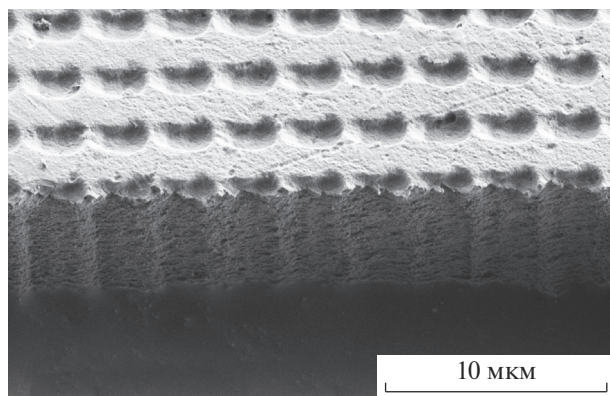


Рис. 3. РЭМ-изображение скола регулярной пористой структуры.

Для визуализации поровой структуры полученных образцов применяли растровые электронные микроскопы (РЭМ) FEI Scios (30 кВ) и FEI Quanta 200 3D (30 кВ) с энергодисперсионным детектором EDAX. Специальную пробопод-

готовку не проводили. Регулярная система пор, образовавшаяся в результате травления, характеризовалась соответствующими параметрами маски: расстояние между центрами пор 2.9 мкм, диаметр пор 1 мкм, поверхностная плотность пор 10^6 см^{-2} . Длина пор соответствовала толщине пленки и составляла 10 мкм. Микрофотографии поверхности и скола сформированной регулярной пористой микроструктуры свидетельствуют о цилиндрической геометрии пор и шероховатости их поверхности (рис. 2, 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены исследования дифракции света на структуре с регулярной системой пор. Источником света служил He–Ne-лазер. Использовали схему дифракции “на просвет”, экран был расположен на расстоянии 0.5 м от мембраны. Дифракционная картина на регулярной мембране (рис. 4) представляла собой массив светлых рефлексов, локализация которых соответствовала картине дифракции на двумерной периодической структуре. Рефлексы локализованы на пересечении горизонтальных и вертикальных линий, для каждой из которых выполняется условие максимума:

$$d_1 \sin \theta_1 = n_1 \lambda \quad (n_1 = \pm 1, 2, \dots),$$

$$d_2 \sin \theta_2 = n_2 \lambda \quad (n_2 = \pm 1, 2, \dots),$$

где d_1 и d_2 – периоды такой двумерной регулярной структуры, $d_1 = d_2$, θ_1 и θ_2 – углы дифракции, n – порядок дифракции, λ – длина волны излучения. В рассматриваемом случае $d_1 = d_2$ (расстояние между центрами пор), $\theta_1 = \theta_2$. Явление дифракции на полученной пористой структуре также подтвердило ее регулярность. Применение систем с регулярно локализованными и перпендикулярными их поверхности порами и изготовленных на их основе диэлектрических и металлических микроструктур актуально в области создания новых оптических и электронных устройств.

Полученные пористые структуры использовали в качестве основы для формирования микроструктур NiO_3 . Пористую пленку погружали в пересыщенный до 11% раствор при температуре 87°C . Затем пленку охлаждали в растворе до температуры 45°C и высушивали при комнатной температуре. В результате в порах формировались микроструктуры (рис. 5, 6), отличные от микроструктур, формирующихся при принудительном течении через микропоры пересыщенного раствора NiO_3 . На облученной регулярной полимерной пленке также наблюдалась дифракция света, но менее интенсивная, чем в случае протравленной пленки.

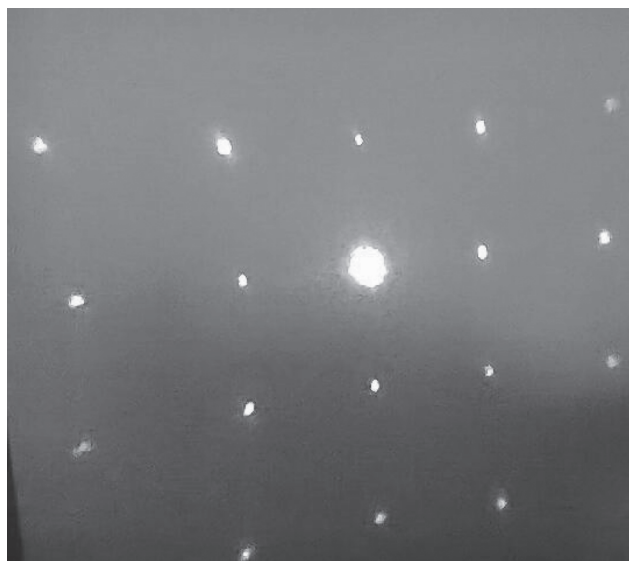


Рис. 4. Картина дифракции на регулярной пористой структуре.

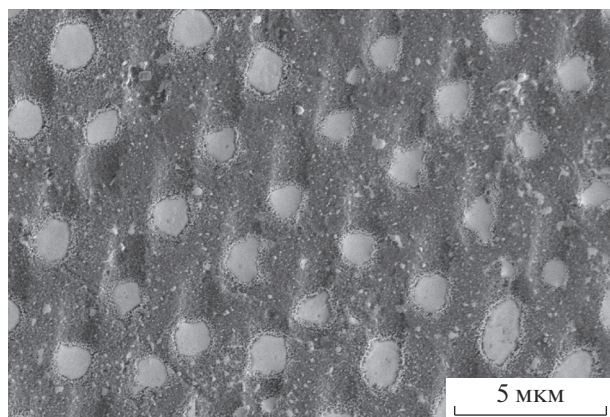


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности регулярной пористой пленки, выдержанной в пересыщенном растворе HIO_3 .

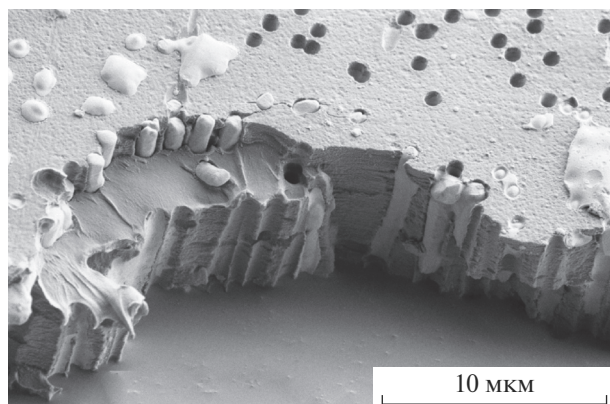


Рис. 6. РЭМ-изображение скола пленки со сквозными порами, выдержанной в пересыщенном растворе HIO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифракция на системе пор в пленке, полученных в результате облучения через регулярную маску и последующего травления пленки, показывает регулярность их расположения и идентичность геометрии. Развитый метод шаблонного синтеза позволяет создавать регулярные микро- и наноструктуры на площадях размером порядка десятков квадратных сантиметров. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании элементов, способных модифицировать оптическое излучение, например, фотонных кристаллов, в том числе двумерно упорядоченных. Микроструктуры из нелинейных диэлектриков типа фазированной антенной решетки позволяют значительно увеличить сигнал второй гармоники по сравнению с генерацией в однородном объеме, что существенно расширяет возможности регистрации излучения за счет преобразования его частоты [10].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части выращивания диэлектрических микроструктур и РФФИ (грант № 18-29-20090) в части получения регулярных мембран и рассмотрения возможности их применимости для решения задач фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов В.Г., Бедин С.А., Асадчиков В.Е., Васильев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2018 Т. 44. № 14. С. 66.
2. Müller L., Käpplinger I., Biermann S. et al. // J. Micro-mech. Microeng. 2014. V. 24. P. 035014.
3. Zhan Zh., Xu R., Zheng X. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 445301.
4. Groß P., Esmann M., Becker S.F. et al. // Adv. Phys.: X. 2016. V. 1. P. 297.
5. Dobrev D., Baur D., Neumann R. // Appl. Phys. A. 2005. V. 80. P. 451.
6. Mchedlishvili B.V., Asadchikov V.E., Vilenskii A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. P. S140.
7. Васильев А.Б., Березкин В.В., Артемов В.В., Мчедlishvili Б.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 35.
8. Nazmov V.P., Pindyurin V.F., Mishnev S.I., Yakovleva E.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 173. P. 311.
9. Флеров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
10. Гапоненко С.В., Розанов Н.Н., Ивченко Е.Л. и др. Оптика наноструктур. СПб: Недра, 2005. 326 с.

Formation of HIO_3 Microstructures in Porous Systems on the Basis of Polyethylene Terephthalate

V. V. Berezkin^{1, *}, S. A. Bedin^{1, 2}, A. B. Vasiliev¹, Yu. V. Grigoriev¹, V. P. Nazmov³

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" RAS,
Moscow, 119333 Russia*

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

³*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: berezkin38@mail.ru

Polymer films with regular pores directed perpendicularly to the surface were obtained by irradiating a polymer film with synchrotron radiation through a mask and subsequent chemical etching of destruction zones. Optical and electron microscopic studies of regular and irregular porous structures were carried out. The diffraction on a regular porous polymer film proved the prospect of its use as diffraction component. On the basis of a porous polymer film, the dielectric microstructures of iodic acid HIO_3 were obtained using the template method.

Keywords: regular and irregular porous systems, diffraction, template synthesis, dielectric microstructures.

УДК 539.376:666.24/52-624

РАЗРУШЕНИЕ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА И ФОРМИРОВАНИЕ АМОРФНОЙ ФАЗЫ В ПОЛОСЕ СУПЕРЛОКАЛИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ni_3Ge

© 2020 г. Ю. В. Соловьева^{а, *}, С. В. Старенченко^а, В. А. Старенченко^а, А. И. Анчаров^{б, с}

^аТомский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, 634003 Россия

^бИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630128 Россия

^сИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: j_sol@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2019 г.

После доработки 24.05.2019 г.

Принята к публикации 24.05.2019 г.

Рассматривается явление высокотемпературной суперлокализации пластической деформации монокристаллов сплава Ni_3Ge , при котором пластическая деформация локализуется в полосе шириной несколько десятков микрон, достигая значений, равных тысячам процентов. При использовании синхротронного излучения было исследовано структурное состояние в полосе суперлокализации. Показано, что явление суперлокализации пластической деформации связано с образованием поликристаллической субструктуры в исходном монокристалле. В полосе суперлокализации обнаружено частичное разрушение дальнего атомного порядка и образование аморфной фазы.

Ключевые слова: монокристаллы, интерметаллид, сверхструктура $L1_2$, суперлокализация, дальний порядок, аморфная фаза, синхротронное излучение.

DOI: 10.31857/S1028096020020156

ВВЕДЕНИЕ

Суперлокализация пластической деформации (сверхлокализация, макроскопическая локализация) — это явление, выражающееся в неограниченном пластическом течении в локальных объемах кристалла [1–4]. Деформационное расслоение кристалла на локальные зоны интенсивного сдвигообразования внутри практически недеформируемой матрицы наблюдается при температурах более $0.5 T_{пл}$. Величина локальной сдвиговой деформации в полосах локализации составляет тысячи процентов при общей средней деформации порядка десяти процентов. Наиболее ярко суперлокализация пластической течения выражена при высокотемпературной деформации монокристаллов интерметаллидов со сверхструктурой $L1_2$, которая была обнаружена на монокристаллах сплава Ni_3Ge с осью сжатия, близкой или совпадающей с кристаллографическим направлением [001] [5–8]. Материалы этого класса обладают сильной аномальной температурной зависимостью механических свойств (с увеличением температуры в определенном интервале сдвиговые напряжения, предел текучести и коэффициент упрочнения возрастают почти на порядок), что обуславливает высокий уровень деформирующих напряжений и большую плотность деформационных дефектов в высокотемпе-

ратурной области [9]. К настоящему моменту времени природа высокотемпературной суперлокализации пластической деформации остается до конца не выясненной.

Настоящая работа посвящена изучению структурных и фазовых превращений в локальных объемах кристалла, соответствующих областям суперлокализации пластической деформации. Задача исследования структурного состояния материала на образце шириной, не превышающей 100 мкм, решается путем применения источника синхротронного излучения (СИ), формирующего пучок сечением 0.1×0.4 мм.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы Ni_3Ge выращивали методом Бриджмена в атмосфере гелия в тиглях из оксида магния. Фаза Ni_3Ge (β -фаза) гомогенна, образуется в результате перетектической реакции при $T = 1405$ К, имеет сверхструктуру $L1_2$ (рис. 1) при содержании Ge от 22.5 до 25 ат. %. Постоянная кристаллической решетки $a = 3.57$ Å при 25 ат. % Ge [10]. Кристаллы вырезали из монокристаллического слитка на электроискровом станке, поврежденный слой удаляли механической шлифовкой, химическим травлением в царской водке

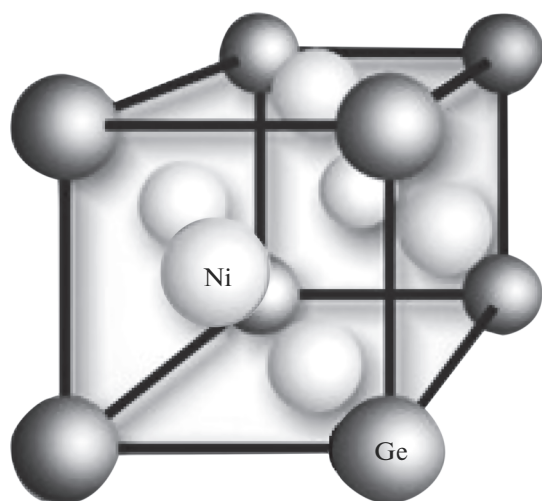


Рис. 1. Модель элементарной ячейки фазы Ni_3Ge со сверхструктурой L_{12} .

(одна часть HNO_3 и три части HCl), электролитической полировкой в электролите (80 г Cr_2O_3 + 210 мл H_3PO_4) при напряжении $U=22$ В в течение 2–3 мин. Образцы имели форму параллелепипеда с размерами $3 \times 3 \times 5.0$ мм. Гомогенизацию проводили при температуре 953°C в течение 30 ч в атмосфере инертного газа с последующим охлаждением в печи до комнатной температуры. Ориентацию граней кристаллов определяли методом Лауэ и методами рентгеновской дифрактометрии. Опыты по одноосному сжатию проводили с постоянными скоростями $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ на испытательной машине типа Instron при температуре 973 К в вакууме (давление 10^{-2} Па).

Проведено рентгеноструктурное исследование на станции четвертого канала СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера [11, 12]. Для съемки использовали схему на прохождение. Монохроматический пучок СИ с энергией квантов 33.7 кэВ (длина волны 0.3685 Å) формировали с помощью выходного коллиматора (сечение пучка 0.1×0.4 мм), он проходил через образец. Использование двухкоординатного детектора позволяет регистрировать двумерную дифракционную картину. В качестве детектора использовали MAR-345, имеющий следующие характеристики: область детектирования диаметром 345 мм, пространственное разрешение 100×100 мкм, время считывания накоп-

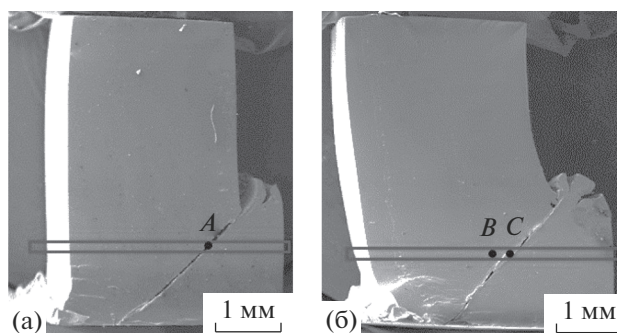


Рис. 2. Полоса суперлокализации пластической деформации на поверхности монокристалла Ni_3Ge после деформации вдоль оси $[001]$ при $T = 973$ К с постоянной скоростью $\dot{\epsilon}$: а – $3.4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ($\epsilon \approx 19.05\%$); б – $3.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ($\epsilon \approx 20.4\%$). Точками A, B, C указаны локальные области сечения кристалла, в которых исследована микроструктура.

ленной информации не более 2 мин. Расстояние от образца до детектора 72–426 мм, динамический диапазон градации яркости 0–65 000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы особенности образования полос суперлокализации при условии изменения скорости деформации на порядок. На рис. 2 показано, как изменяется макроформа образца Ni_3Ge с осью сжатия, ориентированной вдоль направления $[001]$ после деформации с разными скоростями при температуре 973 К. В нижней части кристалла от торцевой грани в обоих случаях образуется одиночная полоса макролокализации, величина сдвига в которой составляет тысячи процентов. После того как смещение верхней части кристалла в результате сдвига оказывается ограниченным нижним пуансоном испытательной машины, на его противоположной грани с одиночной макроступенью появляются “зародыши” новых макровыступов. Рис. 2 также иллюстрирует области сечения кристалла внутри полосы суперлокализации, в которых исследовали микроструктуру с помощью СИ.

Металлографическое исследование (рис. 3) показало, что ширина полосы суперлокализации зависит от скорости пластической деформации. С увеличением скорости деформации на порядок ширина полосы уменьшается в два раза, становится более четко очерченной (рис. 3). Такое поведение свидетельствует о диффузионной природе механизмов, определяющих явление суперлокализации пластической деформации, и указывает на существенную зависимость механизмов от времени активации микропроцессов.

Рентгенографические исследования структуры полосы суперлокализации при более низкой

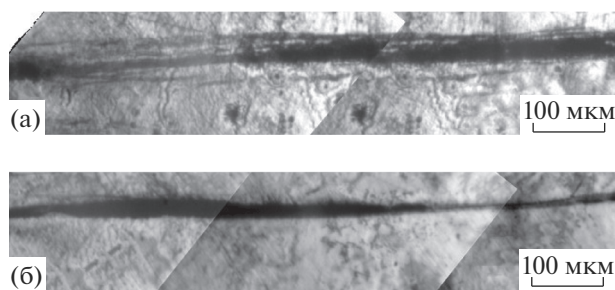


Рис. 3. Ширина полосы суперлокализации в зависимости от скорости деформации $\dot{\epsilon}$: а – $3.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ($l \approx 50 \text{ мкм}$); б – $3.5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ($l \approx 24 \text{ мкм}$). Структура полосы суперлокализации выявлена травлением после удаления с поверхности слоя около 0.1 мм.

скорости квазистатического сжатия монокристалла ($\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) показало, что в ней происходит фрагментация деформируемого монокристалла. Образец теряет монокристалличность. На рис. 4 показана дебаеграмма, свидетельствующая о поликристаллическом состоянии материала. Кольца идентифицируются как основные кольца разупорядоченной ГЦК-решетки (гранцентрированной кубической). Подобный вид дифракционной картины свидетельствует о наличии всевозможных хаотически распределенных ориентаций разупорядоченных кристаллитов и формировании поликристаллической субструктуры. Распределение интенсивности вдоль колец

неоднородно, можно заметить точечный (зернистый) контраст, а на кольцах с индексами 111 и 200 наблюдаются заметные регулярные “сгущения” интенсивности. Индицирование “сгущений” на основных кольцах показало, что есть преимущественная ориентация зерен [110], т.е. в полосе формируется текстурированная ГЦК-структура кристалла. Зернистый контраст свидетельствует о неоднородности размеров кристаллитов и наличии крупных зерен с упорядоченной структурой $L1_2$, сравнимых с размерами сечения пучка.

Важной особенностью дифрактограммы является то, что сплошных сверхструктурных колец не наблюдается, однако есть отдельные сверхструктурные кольцевые дуги (рис. 4б), что является свидетельством того, что в структуре присутствуют отдельные зерна или области кристалла, имеющие дальний атомный порядок. В то же время в других кристаллографических направлениях упорядоченное состояние отсутствует полностью. Таким образом, можно констатировать, что в полосе суперлокализации разрушается состояние дальнего атомного порядка в различных областях кристалла, и такое разрушение захватывает не весь объем полосы, а лишь частично, т.е. в полосе наблюдается частичное разрушение дальнего атомного порядка в расположении атомов сверхструктуры различного сорта.

В случае, когда монокристалл Ni_3Ge деформирован в процессе одноосного сжатия со скоростью, превышающей на порядок рассмотренную

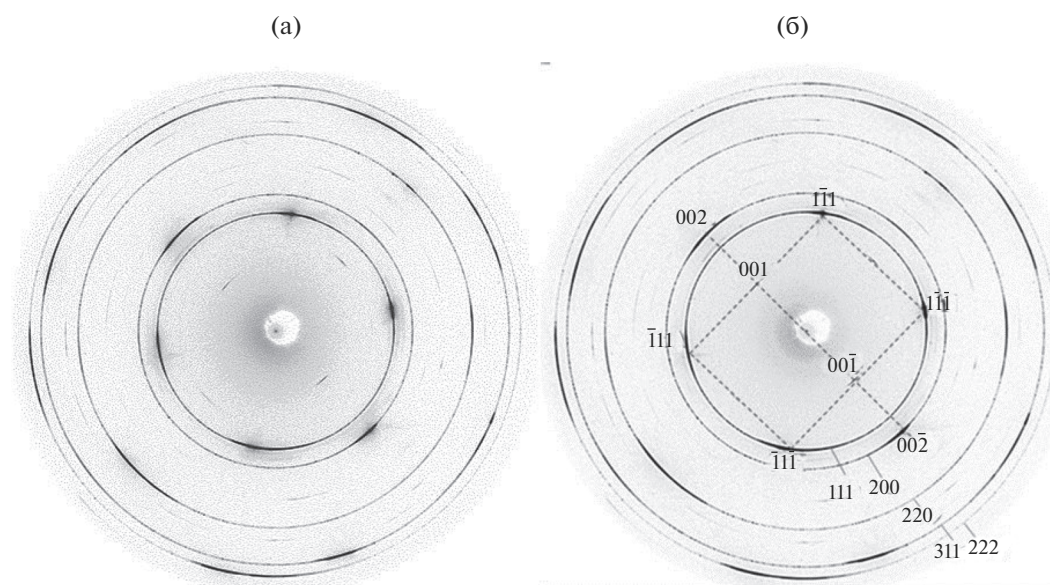


Рис. 4. Исходная (а) и индицированная (б) двумерная рентгенодифракционная картина, полученная в схеме на прохождение пучка через локальную область сечения (точка А на рис. 3) монокристалла Ni_3Ge с после деформации вдоль оси [001] с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $T = 973 \text{ К}$, $\epsilon \approx 19.05\%$.

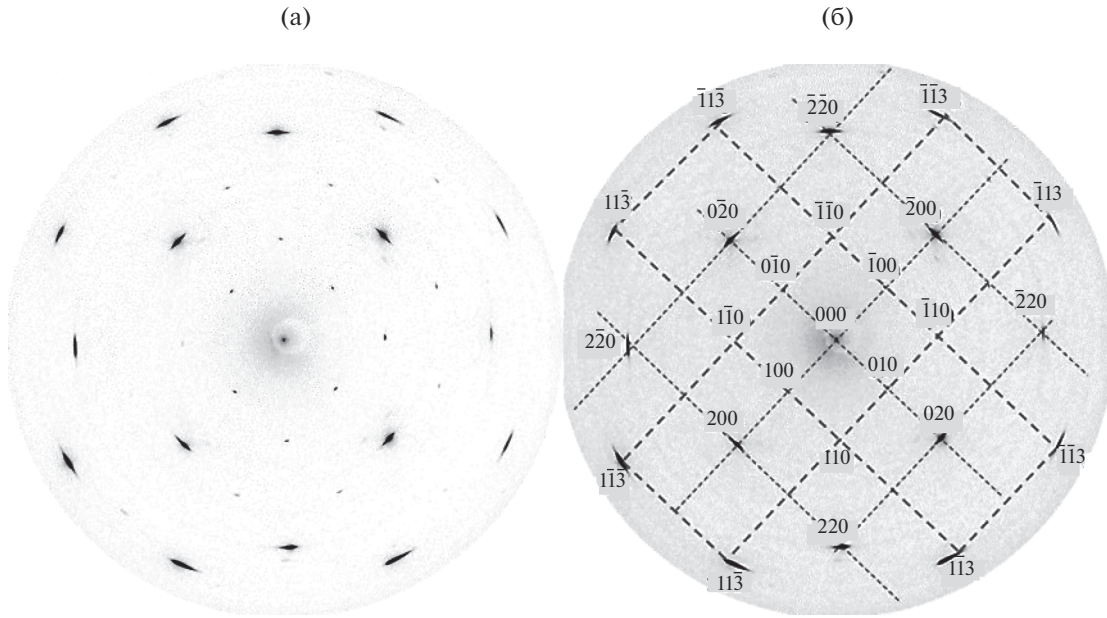


Рис. 5. Исходная (а) и индцированная (б) двумерная рентгенодифракционная картина, полученная в схеме на прохождение пучка через локальную область сечения (точка *B* на рис. 3) монокристалла Ni_3Ge с после деформации вдоль оси [001] с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, $T = 973 \text{ K}$, $\epsilon \approx 20.4\%$.

выше ($\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$), были получены дифракционные картины участка кристалла вне полосы локализации, но в непосредственной близости от нее (рис. 2б, точка *B*) и непосредственно в полосе суперлокализации (рис. 2б, точка *C*). Показано, что материал вблизи полосы находится в монокристаллическом состоянии (рис. 5). На дифрактограмме идентифицируются три отражающие кристаллографические плоскости: основная плоскость (001) и две плоскости (031), (301), угол разориентации которых относительно плоскости (001) составляет 18.4° . Это означает, что пучок пересекает три кристаллита размером не менее 0.1 мм. Внутренняя структура каждого кристаллита характеризуется малоугловыми (6° – 7°) азимутальными разориентациями.

Для того чтобы сравнить структуры внутри полосы суперлокализации при разных скоростях деформации, на рис. 6 представлены две двумерные дифракционные картины: левая часть соответствует структуре внутри полосы, полученной при более высокой скорости деформации $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, правая часть – при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Существенным отличием является то, что при повышении скорости деформации на порядок в полосе суперлокализации появляются структурные области с аморфным состоянием. На дифрактограмме в этом случае появляется аморфное гало (рис. 6). Этот экспериментальный факт является чрезвычайно

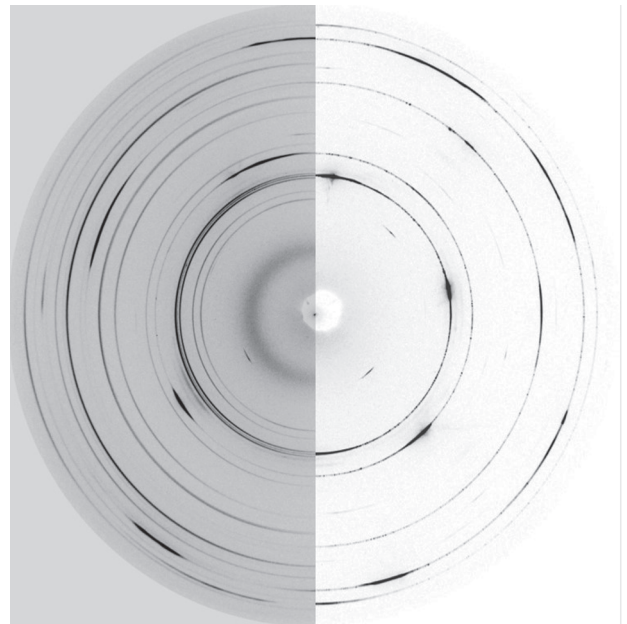


Рис. 6. Составная двумерная рентгенодифракционная картина монокристалла Ni_3Ge после деформации вдоль оси [001] с постоянной скоростью, $T = 973 \text{ K}$: левая часть соответствует структуре внутри полосы, полученной при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ (точка *C* на рис. 3); правая часть соответствует структуре внутри полосы, полученной при скорости деформации $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (рис. 5).

интересным, прежде всего, в связи с тем, что аморфизировать рассматриваемый сплав обычными методами интенсивной пластической деформации (деформация в камере Бриджмена, канально-угловое прессование, всестороннее сжатие и другие методы) не удастся. Другой необычный фактор – это то, что аморфизация в рассматриваемых условиях протекает при высоких гомологических температурах испытания $T > 0.5T_{пл}$. Предположительно, аморфная фаза возникает на границах зерен, сформированных в процессе динамической рекристаллизации. Сравнение кольцевых дифрактограмм показывает, что в случае высокой скорости деформации в полосе суперлокализации создается сильно неравновесное состояние, базирующееся на основе сверхструктуры $L1_2$. В материале присутствует большое количество нерелаксированных деформационных дефектов, которые фрагментируют его, создают напряженное состояние, вызывают искажение решетки. Все эти факторы приводят к формированию равноосной мелкокристаллической упорядоченной структуры. Об этом свидетельствует наблюдаемая дифракционная картина, демонстрирующая расщепление дифракционных колец, что может быть связано с наличием протяженных дефектов упаковки и неоднородно напряженного состояния структуры. На дифракционной картине наблюдаются полные сверхструктурные рефлексы 110, 330, 550. Сверхструктурные отражения 100, 300, 500 сохраняются сегментарно. При более высокой скорости деформации больший объем кристалла сохраняет состояние дальнего атомного порядка со сверхструктурой $L1_2$.

ВЫВОДЫ

Применение СИ позволило выявить следующие особенности структурно-фазовых превращений в полосах суперлокализации монокристаллов сплава Ni_3Ge при разных скоростях деформации. Исходный монокристаллический образец Ni_3Ge в зоне полосы суперлокализации имеет поликристаллическую субструктуру. При деформации образца со скоростью $\dot{\epsilon} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в полосе суперлокализации формируется текстурированная ГЦК-структура с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении [110]. В полосе наблюдается разрушение дальнего атомного порядка в расположении атомов различного сорта по узлам кристаллической решетки с частичным сохранением локальных упорядоченных областей. При повышении скорости деформации на порядок ($\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$) в полосе суперлокализации появляются структурные области с аморфным состоянием. На дифрактограмме появляется аморфное гало. Аморфизация

протекает при высоких гомологических температурах испытания $T > 0.5T_{пл}$. Разрушение дальнего атомного порядка выражено в меньшей степени, чем в полосе суперлокализации, полученной при более низкой скорости деформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-03-00182-а). Синхротронные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/НЛСЭ ИЯФ СО РАН при поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов Б.И.* // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 7. С. 2037.
2. *Борисенко Е.Б., Мелентьев А.Г.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 7 С. 1232.
3. *Скворцова Н.П.* // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 11. С. 3347.
4. *Смирнов Б.И., Николаев В.И.* // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 7. С. 1840.
5. *Старенченко В.А., Абзаев Ю.А., Конева Н.А.* // Физика металлов и металловедение. 1987. Т. 64. Вып. 6. С. 1178.
6. *Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А.* // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 1. С. 62.
7. *Потекаев А.И., Старенченко В.А., Кулагина В.В., Соловьева Ю.В., Валуйская Л.А., Белов Н.Н.* Слабоустойчивые состояния металлических систем. Монография. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. 272 с.
8. *Соловьева Ю.В., Старенченко В.А., Бурцев Б.И., Геттингер М.В., Ковалевская Т.А.* Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 11. С. 1683. (*Solov'eva Yu.V., Starenchenko V.A., Burtsev B.I., Gettinger M.V., Kovalevskaya T.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2006. V. 70. № 11. P. 1929.)
9. *Starenchenko V.A., Kozlov E.V., Solov'eva Yu.V., Abzaev Yu.A., Koneva N.A.* // Mater. Sci. Engin. A. 2008. V. 483–484. № 1–2. С. 602.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
11. *Анчаров А.И.* // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 3. С. 150.
12. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V. et al.* // Phys. Proced. 2016. V. 84. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>

Destruction of the Long-Range Order and Formation of Amorphous Phase in Superlocalized Shear Bands of Ni₃Ge Single Crystals

Yu. V. Solov'eva^{1, *}, S. V. Starenchenko¹, V. A. Starenchenko¹, A. I. Ancharov^{2, 3}

¹*Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634003 Russia*

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, Novosibirsk, 630128 Russia*

³*Budker Institute of Nuclear Physics of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

The phenomenon of high-temperature superlocalization of plastic deformation of single crystals of Ni₃Ge alloy is considered, in which plastic deformation is localized in a band a few tens of microns wide, reaching values of thousands of percent. Using synchrotron radiation, the structural state in the superlocalization band has been studied. The phenomenon of strain superlocalization is shown to be associated with the formation of polycrystalline substructure in the initial single crystal. Partial destruction of the long-range atomic order and formation of amorphous phase in the superlocalization band have been found.

Keywords: single crystals, intermetallide, $L1_2$ superstructure, superlocalization, long-range order, amorphous phase, synchrotron radiation.

УДК 539.125.5

КРИСТАЛЛ-ДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД УЛЬТРАПРЕЦИЗИОННОЙ НЕЙТРОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ И УРОВНЯ ВИБРАЦИЙ

© 2020 г. Ю. П. Брагинец^{a, b, *}, Ю. В. Борисов^a, В. В. Воронин^{a, b, c}, М. В. Ласица^{a, b}, С. Ю. Семенихин^{a, b, **}, В. В. Федоров^{a, b, c}

^aПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”,
Гатчина, 188300 Россия

^bСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, 195251 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: braginets_up@pnpi.nrcki.ru

**e-mail: semenikhin_sy@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принята к публикации 30.06.2019 г.

Описана тестовая установка для измерения электрического заряда нейтрона с использованием метода спиновой интерферометрии и эффекта двухкристалльной фокусировки нейтронов при дифракции по Лауэ. Показано, что для увеличения точности измерения заряда нейтрона необходимо разнести кристаллы на значительное расстояние друг от друга (~1 м). Это является сложной задачей, поскольку установка становится чувствительной к малейшим внешним воздействиям (температура, вибрация и др.). Для определения степени влияния этих воздействий проведены температурные испытания с комбинированной (активной и пассивной) тепловой защитой. Показано, что в условиях реакторного зала с колебаниями температуры в несколько градусов, экспериментальная установка обеспечивает стабильность температуры на кристаллах не хуже 0.01 К, а стабильность разностей температур на кристаллах и между ними на уровне ~0.005 К. Измерение уровня вибрации в секторе пучка холодных нейтронов PF1b реактора ИЛЛ (Гренобль, Франция) позволило оценить величину скорости смещения кристаллов относительно друг друга на уровне ~10⁻³ см/с. Из полученных данных следует, что угловое разрешение установки, без учета влияния совершенства реальных образцов кристалла, может находиться на уровне 10⁻³ от брэгговской ширины отражения, что составляет ~0.001 угловой секунды.

Ключевые слова: нейтрон, нейтронная спектрометрия, электрический заряд нейтрона, двухкристалльная фокусировка, дифракция по Лауэ.

DOI: 10.31857/S1028096020020077

ВВЕДЕНИЕ

Нейтрон, участвуя во всех известных на сегодняшний день типах взаимодействий, является очень удобным объектом исследований. Изучение его свойств дает ключ к пониманию как структуры “элементарных” частиц и механизма их взаимодействий, так и процессов, происходящих в масштабах Вселенной. Например, поиск электрического заряда нейтрона может быть проверкой некоторых теоретических концепций за пределами Стандартной Модели. В частности, моделей, предполагающих наличие нарушения барионной и лептонной (B–L) симметрий [1] или моделей, основанных на предположении о суще-

ствовании дополнительных пространственных измерений [2].

Современное экспериментальное ограничение на величину заряда нейтрона лежит на уровне ~10⁻²¹ заряда электрона [3, 4]. Нами предложен эксперимент, позволяющий улучшить это ограничение, по крайней мере, на порядок [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА НЕЙТРОНА

Для реализации эксперимента по измерению электрического заряда нейтрона предлагается метод, основанный на использовании спиновой ин-

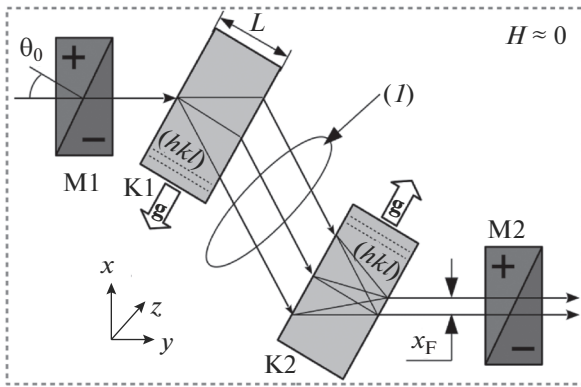


Рис. 1. Схема эксперимента с использованием дифракции нейтронов по Лауэ: M1, M2 – области магнитного поля величиной B ; знаки “+”, “–” соответствуют направлениям магнитного поля; K1 и K2 – первый и второй кристалл, соответственно; L – толщина кристалла; (hkl) – индексы Миллера; \mathbf{g} – вектор обратной решетки; θ_0 – угол между направлением скорости нейтрона и нормалью к границе катушки; (I) – рабочая область; x_F – возможное смещение пучка при воздействии на нейтроны в рабочей области (I) .

терферометрии и эффекта двухкристалльной фокусировки при дифракции нейтронов по Лауэ [5–7]. Схема эксперимента показана на рис. 1.

Пучок нейтронов, поляризованных вдоль оси x , проходит через катушку с током M1 и попадает на первый кристалл. Затем дифрагировавший отраженный пучок от первого кристалла падает на второй кристалл, плоскости отражения которого должны быть параллельны плоскостям первого с точностью в пределах брэгговской ширины. На выходе из второго кристалла отраженный нейтронный пучок, после прохождения через катушку M2, попадает в детектирующую систему. Между кристаллами находится рабочая область (I) . Нейтронный пучок на всем пути от катушки M1 до M2 должен находиться в магнитном поле $H \sim 0$ (т.е. в магнитном экране). На рис. 1 область экранирования ограничена пунктирными линиями.

В такой геометрии часть интенсивности дважды дифрагировавшего пучка фокусируется на выходной поверхности второго кристалла [8] и распределение интенсивности (или поляризации) нейтронов по входной поверхности первого кристалла воспроизводится на выходной поверхности второго кристалла. В такой геометрии для каждой траектории нейтрона угол поворота спина нейтрона в катушке M1 равен по величине, но противоположен по знаку углу поворота в катушке M2, т.е. суммарный угол поворота спина (в отсутствие внешнего воздействия на нейтрон в области между кристаллами) равен нулю. Расчет таких катушек применительно к рассматриваемой геометрии выполнен в работе [9].

Наличие внешней силы между кристаллами в рабочей области (I) приведет к отклонению на-

правления движения нейтрона на некоторый угол и, соответственно, к смещению фокуса по выходной поверхности второго кристалла [8]. Это приведет к тому, что угол поворота спина нейтрона в катушке M2 не будет равен углу поворота в катушке M1. Этот сигнал рассогласования при смещении фокуса на величину x составляет:

$$\phi_x = \frac{2\mu B 2x \operatorname{tg} \theta_0}{\hbar v},$$

где v – скорость нейтрона, B – величина магнитного поля в катушках M1 и M2.

Действие внешней силы F_n на расстоянии l приводит к изменению направления движения нейтрона на угол $\alpha = F_n l / (2E)$, и смещение пучка нейтронов по выходной поверхности второго кристалла в этом случае составит:

$$x_F = \frac{F_n l}{v_g} L \sin \theta_B,$$

где v_g – амплитуда g -гармоники потенциала взаимодействия нейтрона с кристаллом.

Как показано в работе [10] величина угла поворота спина нейтрона за счет наличия у него электрического заряда при угле дифракции $\theta_B = 70^\circ$ для плоскости (220) кремния может составить:

$$\phi_e = 1 \times 10^{18} e_n,$$

при величине электрического поля $E_0 = 100$ кВ/см в рабочей области (I) протяженностью $l = 1$ м. Таким образом, чувствительность к заряду нейтрона может составить $\sim 10^{-23}$ от заряда электрона при вполне реальной чувствительности к углу поворота спина нейтрона $\sigma(\phi_e) \sim 10^{-5}$ [10].

ТЕСТОВАЯ УСТАНОВКА

Для увеличения точности измерения заряда нейтрона необходимо разнести кристаллы на значительное расстояние друг от друга. Тестовая модель установки с общей опорной базой и расстоянием между кристаллами около 600 мм изображена на рис. 2. Установка содержит общее основание (опорную плиту) на котором смонтированы водяные радиаторы для системы термостабилизации и две поворотные платформы, на которых расположены рабочие кристаллы в кристаллодержателях. Вся установка находится в теплоизолирующем кожухе.

В качестве опорной плиты используется стеклокерамика СО-115М (астроситалл с размерами $1000 \times 300 \times 70$ мм и коэффициентом теплового расширения $< 2 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$), которая позволяет значительно уменьшить смещения кристаллов относительно друг друга, вызванные возможными вариациями температуры во время измерений.

В качестве теплоносителя в системе термостабилизации используется деминерализованная вода, протекающая через систему алюминиевых и

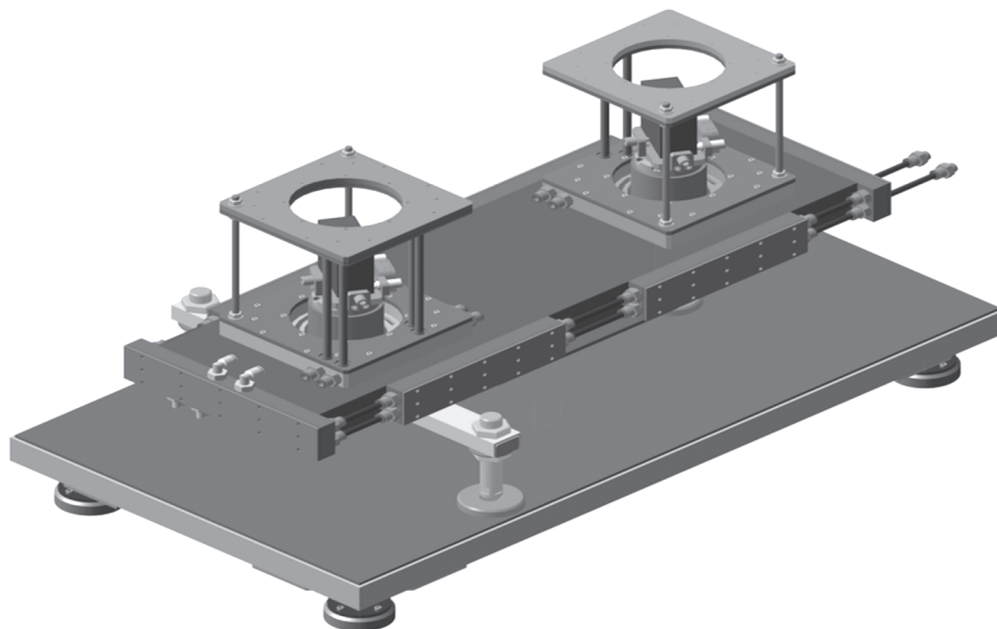


Рис. 2. 3D-модель установки с активной жидкостной термостабилизацией.

медных радиаторов, соединенных друг с другом посредством гибких трубок. Алюминиевые радиаторы прикреплены к опорной плите по периметру на ее нижней поверхности, а медные – вокруг кристаллов. Для обеспечения лучшего теплового контакта между радиаторами и опорной плитой нанесена термопаста (КПТ-8). Организовано встречно-параллельное прохождение теплоносителя через всю систему радиаторов, чтобы уменьшить градиенты температур по экспериментальной установке.

Для прокачки теплоносителя через замкнутую систему радиаторов и поддержания в установке заданной стабильной температуры используется циркуляционный термостат Julabo F32-HE (объем бани 8 литров), точность стабилизации температуры составляет 0.01 К.

Для реализации двухкристалльной схемы эксперимента были отобраны два совершенных монокристалла кварца размерами $100 \times 100 \times 30$ мм с рабочей плоскостью (100) и межплоскостным расстоянием $d = 4.25 \text{ \AA}$. Разброс межплоскостного расстояния по всему объему кристаллов, характеризующий степень их совершенства, составляет $\Delta d/d < 10^{-6}$, что на порядок меньше брэгговской ширины отражения.

В настоящее время установка собрана и смонтирована на испытательном стенде. Проведено подключение установки к циркуляционному термостату Julabo F32-HE, и выполнены гидравлические испытания в рабочем режиме. Собрана пассивная тепловая защита из пенополистирола, полученного экструзией (пеноплекса) с внешним

слоем из вспененного полиэтилена с отражающей алюминиевой фольгой.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Для контроля температуры и температурных градиентов на астроситалловой плите и кварцевых кристаллах были установлены датчики Pt-100. Температурные показания с датчиков снимались при помощи цифрового мультиметра Keithley 2700 с возможностью последовательного сканирования всех датчиков, при этом использовалась многоканальная плата (реле Keithley 7700). Для определения градиента температуры на кристаллах на каждом из них было установлено по два датчика. Дополнительно на одном из кристаллов был установлен опорный датчик циркуляционного термостата Julabo, посредством которого устанавливалась и стабилизировалась рабочая температура в установке. Положение датчиков изображено на рис. 3.

Тепловая защита предназначалась для поддержания постоянной температуры внутри установки независимо от изменений внешних температурных условий. В дополнение к первому контуру пассивной защиты был установлен второй контур с конструкцией в виде деревянного каркаса, обшитого внутри полиэтиленовой пленкой, а снаружи – слоем из вспененного полиэтилена с отражающей алюминиевой фольгой.

Отрицательное влияние на теплозащиту оказывал поток горячего воздуха от системы охлаждения Julabo, который создавал локальный гра-

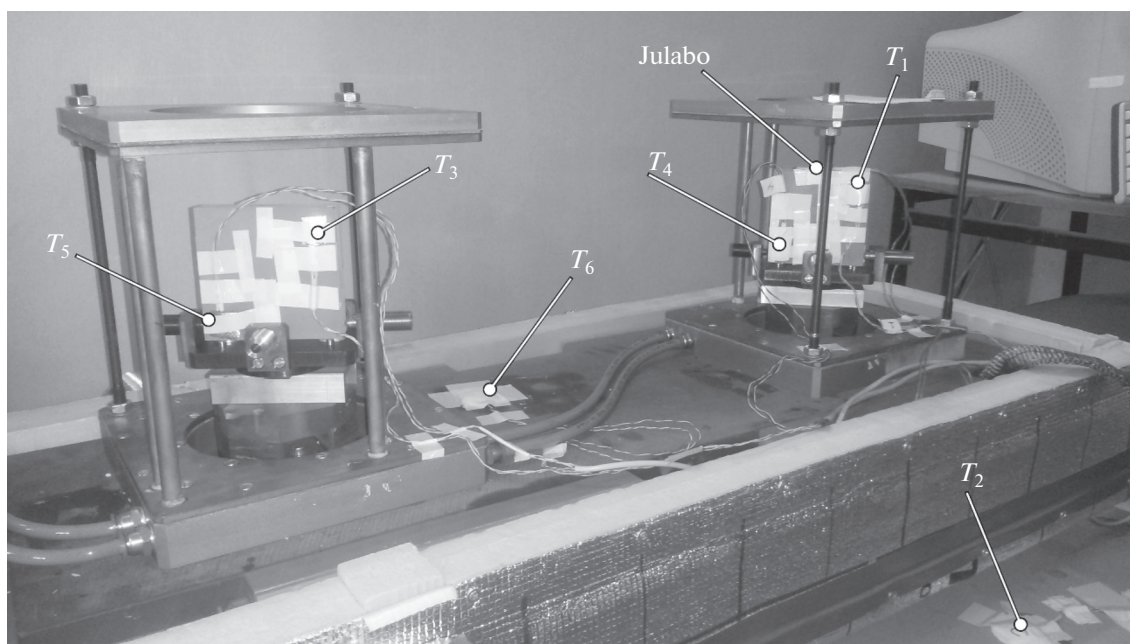


Рис. 3. Расположение датчиков температуры в установке. Датчики T_1 , T_3 , T_4 , T_5 — показывают температуру на кристаллах; T_6 — температура опорной астроситалловой плиты, T_2 — температура окружающей среды.

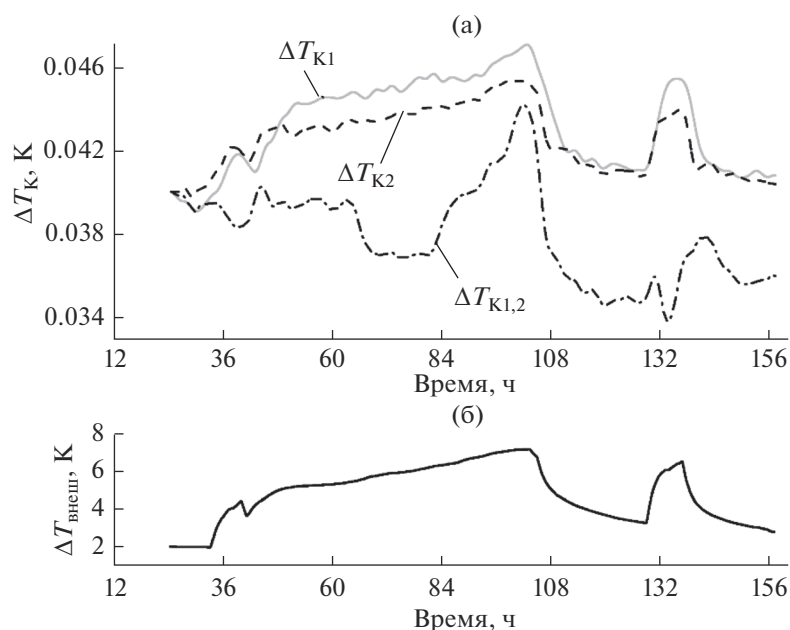


Рис. 4. Измерения изменений температуры внутри (а) и снаружи (б) установки.

диент температуры. Для уменьшения этого влияния был смонтирован воздуховод для сброса этого воздуха в ствол вентиляционного канала помещения.

При тестовых испытаниях искусственно создавались температурные колебания вокруг установки в несколько градусов.

На рис. 4 приведены разности показаний датчиков. На рис. 4а представлены ΔT_{K1} , ΔT_{K2} — раз-

ности температур на самих кристаллах К1 и К2 (верхний и нижний датчики), $\Delta T_{K1,2}$ — разница температур между верхними датчиками двух разных кристаллов. На рис. 4б показана $\Delta T_{\text{внеш}}$ — разница между температурой окружающей среды T_2 и температурой внутри установки T_6 в зависимости от времени. Коэффициент подавления вариаций внешней температуры составил около 700.

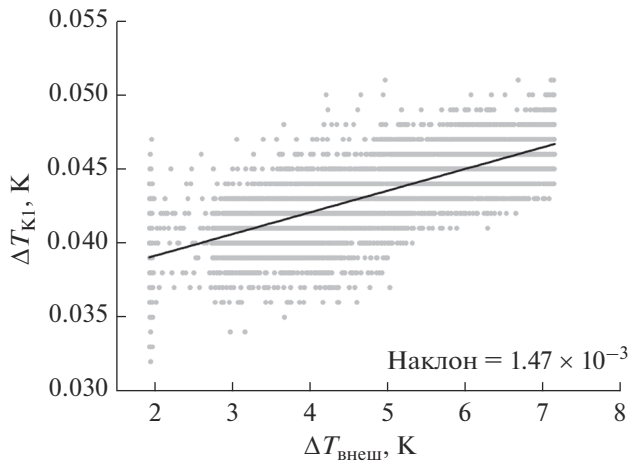


Рис. 5. Зависимость разности температур на датчиках одного из кристаллов K1 от разности температуры между окружающей средой и температурой внутри установки.

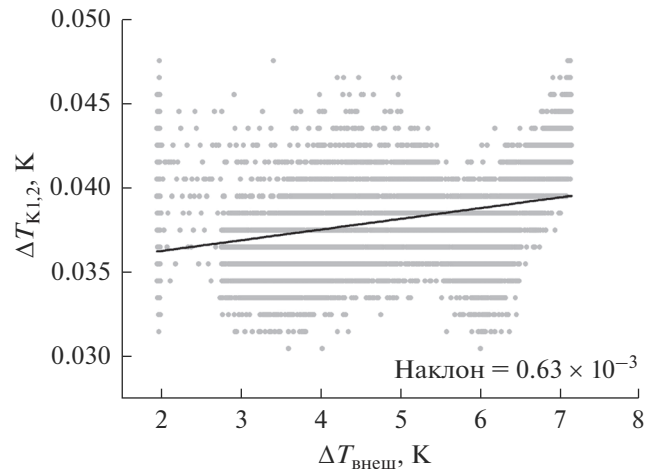


Рис. 6. Зависимость разности температур между двумя кристаллами K1 и K2 от разности температуры между окружающей средой и температурой внутри установки.

На рис. 5, 6 показаны зависимости разности температур на датчиках одного из кристаллов K1 и разности температур между двумя кристаллами K1 и K2 от разности температуры $\Delta T_{\text{внеш}}$. Точками указаны экспериментальные данные. Сплошной линией — результат усреднения.

Из рис. 5, 6 следует, что при изменении температуры в помещении до 6 К в установке удалось достичь стабильности температуры на кристаллах не хуже 0.01 К, а стабильность разностей температур на кристаллах и между ними составила ~ 0.005 К.

ИЗМЕРЕНИЯ УРОВНЯ ВИБРАЦИЙ

В 2017 году на пучке PF1b реактора ILL (Гренобль, Франция) были произведены предварительные измерения уровня вибраций при помощи прибора VA-2 с рабочим диапазоном измерений частот 0.7–1000 Гц. Данный прибор позволяет измерять вибрацию отдельно по трем осям: $H1$ и $H2$ — горизонтальные ортогональные оси, V — вертикальная ось. Основные измерения проводились в режиме измерения скорости. При помощи цифрового осциллографа с прибора VA-2 снимался аналоговый сигнал.

Результаты измерений представлены на рис. 7. Видно, что основной вклад в общий вибрационный фон происходит на частоте 25 Гц и скорости смещения кристалла $\sim 6.2 \times 10^{-4}$ см/с, что дает величину скорости смещения кристаллов относительно друг друга на уровне $\sim 10^{-3}$ см/с. При этом брэгговская ширина в единицах скорости нейтрона относительно кристалла $\Delta v_B \approx 1$ см/с. Дополнительным источником вибрации является работающий насос циркуляционного термостата Julabo. Из рис. 7 видно, что при включении насо-

са термостата уровень вибрации в областях 35, 50 и 100 Гц незначительно увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена техническому описанию и тестовым испытаниям создаваемой в НИЦ “Курчатовский институт”-ПИЯФ экспериментальной установки для измерения электрического заряда нейтрона кристалл-дифракционным методом с использованием разнесенных на большое расстояние кристаллов. Реализация данного проекта позволит улучшить современную точность измерения электронейтральности нейтрона,

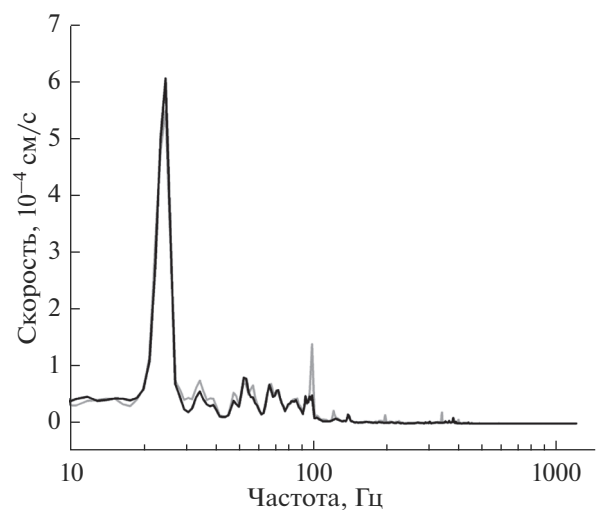


Рис. 7. Спектр уровня вибраций в реакторном зале в секторе пучка PF1b (ИЛЛ). Черная кривая — насос циркуляционного термостата Julabo выключен, серая — насос включен.

которая сейчас находится на уровне $\sim 10^{-21}$ от элементарного заряда, по крайней мере, на порядок.

Проведены температурные испытания установки с комбинированной активной и пассивной тепловой защитой для выяснения влияния вариации внешней температуры на величину разброса разностей температур внутри установки, а так же на рабочих кристаллах. Показано, что в условиях реакторного зала с возможными изменениями температуры на несколько градусов наша установка обеспечит стабильность температуры на кристаллах не хуже 0.01 К, а стабильность разностей температур на кристаллах и между ними ~ 0.005 К. Относительные смещения кристаллов от таких разбросов температур приводят к относительным отклонениям направления нейтронного пучка на несколько порядков меньше брэгговской дифракционной ширины.

Приведены данные по измерению уровня вибрации в секторе пучка холодных нейтронов PF1b (ILL, Франция), на котором предполагается проводить эксперимент по измерению заряда нейтрона. Также измерен уровень собственных вибраций от насоса термостата установки. Величина скорости смещения кристаллов относительно друг друга находится на уровне $\sim 10^{-3}$ см/с, что приблизительно на три порядка меньше соответствующей брэгговской ширины отражения кристаллов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России 3.3838.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foot R., Lew H., Volkas R.R. // J. Phys. G. 1993. V. 19. P. 361.
2. Рубаков В.А. // УФН. 2001. Т. 171. С. 913.
3. Baumann J., Gähler R., Kalus J., Mampe W. // Phys. Rev. 1988. V. 37. P. 3107.
4. Baumann J., Gähler R., Ioffe A.I., Kalus J., Mampe W. // Nucl. Instrum. and Methods. 1989. V. A284. P. 130.
5. Voronin V.V., Akselrod L.A., Zabenkin V.N., Kuznetsov I.A. // Physics Procedia. 2013. V. 42. P. 25.
6. Воронин В.В., Кузнецов И.А., Лапин Е.Г., Семенихин С.Ю., Федоров В.В. // Ядерная физика. 2009. Т. 72. № 3. С. 505.
7. Инденбом В.Л., Слободецкий И.Ш., Труни К.Г. // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. С. 1111.
8. Arthur J., Shull C.G., Zeilinger A. // Phys. Rev. 1985. V. 32. № 9. P. 5753.
9. Борисов Ю.В., Бердников А.Я., Бердников Я.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 18. С. 1.
10. Воронин В.В., Бердников Я.А., Бердников А.Я. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 102. № 7. С. 471.

Crystal Diffraction Method of Ultra-Precision Neutron Spectrometry. Analysis of the Influence of Temperature Stability and Vibration Level

Yu. P. Braginet^{1, 2, *}, Yu. V. Borisov¹, V. V. Voronin^{1, 2, 3}, M. V. Lasitsa^{1, 2}, S. Yu. Semnikhin^{1, 2, **}, V. V. Fedorov^{1, 2, 3}

¹Petersburg Nuclear Physics Institute named by Konstantinov of National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, 18830 Russia

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

³St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: braginet_yp@pnpi.nrcki.ru

**e-mail: semnikhin_sy@pnpi.nrcki.ru

The variant of setup to measure the neutron electric charge is described. It is based on the spin interferometry method and the effect of two-crystal neutron focusing at Laue diffraction. It is shown that to improve the sensitivity of the method, it is necessary to increase the distance between crystals up to 1 m. In this case the installation becomes sensitive to slight external influences (temperature, vibration, etc.). So temperature tests were carried out with a combined (active and passive) thermal protection to estimate the degree of such influence. It is shown that in the conditions of the reactor hall with temperature fluctuations of several degrees, the experimental setup provides the temperature stability on crystals not worse than 0.01 K, and the stability of temperature variations upon the crystals and between them at level ~ 0.005 K. As well the measurements of the vibration level in the area of the PF1b cold neutron beam at the reactor ILL (Grenoble, France) was carried out. That allowed to estimate the value of the corresponding relative crystal velocity, which turned out to be at the level of $\sim 10^{-3}$ cm/s. It follows from the obtained data that the angular resolution of the installation, not taking into account the perfection of real crystals, can be at the level 10^{-3} of the Bragg reflection width, i. e. ~ 0.001 arc-second.

Keywords: neutron, neutron spectrometry, the neutron electric charge, two-crystal focusing, Laue diffraction.

УДК 541.123:546.21

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ГАММА-НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ САМОФОРМИРУЮЩИХСЯ НАНООСТРОВКОВ GeSi/Si(001)

© 2020 г. М. М. Иванова^{а, *}, Д. О. Филатов^б, А. В. Нежданов^б,
В. Г. Шенгуров^б, В. Ю. Чалков^б, С. А. Денисов^б

^а Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова,
Нижний Новгород, 119017 Россия

^б Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: shengurov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 28.05.2019 г.

Принята к публикации 29.05.2019 г.

Проведены экспериментальные исследования влияния импульсного гамма-нейтронного облучения на морфологию поверхности гетероструктур GeSi/Si(001) с поверхностными самоформирующимися наноструктурами GeSi, выращенных комбинированным методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии Si и газофазной эпитаксии Ge при низком давлении. Установлено, что гамма-нейтронное облучение приводит к изменению формы самоформирующихся наноструктур GeSi, в частности, к уменьшению аспектного отношения островков. Обнаруженный эффект связан с релаксацией упругих напряжений в наноструктурах GeSi под действием упругих волн, генерируемых в процессе гамма-нейтронного облучения.

Ключевые слова: наноструктуры, германий, кремний, гамма-нейтронное излучение, радиационная стойкость, морфология, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096020020090

ВВЕДЕНИЕ

Радиационная стойкость элементной базы полупроводниковой оптоэлектроники (полупроводниковых лазеров, фотоприемников и т.п.) в настоящее время не в полной мере обеспечивает потребности современной радиоэлектронной аппаратуры. Одним из перспективных путей повышения радиационной стойкости полупроводниковых оптоэлектронных приборов в настоящее время считается использование в качестве материала активной области приборов массивов самоформирующихся полупроводниковых наноструктур (квантовых точек, (КТ)) [1, 2]. Гетероструктуры с самоформирующимися наноструктурами GeSi/Si(001) считаются перспективными для создания на их основе оптоэлектронных приборов, работающих в диапазоне длин волн 1.3–1.55 мкм (в так называемом коммуникативном диапазоне длин волн, который соответствует диапазону минимальных оптических потерь в кварцевых оптоволоконных световодах) [3]. Проведенные ранее экспериментальные исследования влияния различного радиационного воздействия на фотолюминесценцию [4] и электролюминес-

ценцию [5] гетероструктур с самоформирующимися наноструктурами GeSi/Si(001) показали их более высокую радиационную стойкость по сравнению с аналогичными структурами на базе Si. Повышение радиационной стойкости связывают с пространственной локализацией избыточных носителей заряда в наноструктурах GeSi, что препятствует их диффузии к радиационным дефектам в матрице Si и последующей безызлучательной рекомбинации на них [4].

Учитывая, что оптические и фотоэлектрические свойства гетероструктур с самоформирующимися наноструктурами GeSi/Si(001) существенно зависят от морфологии (наряду с составом и упругой деформацией материала островков), значительный научный и практический интерес представляют исследования влияния радиационного воздействия на морфологию указанных наноструктур.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование влияния импульсного гамма-нейтронного облучения на морфологию самоформирующихся наноструктур GeSi/Si(001)

Таблица 1. Параметры процесса роста, атомная доля Ge_x и степень упругой релаксации [9, 10] материала самоформирующихся наностроек $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ на поверхности исходных образцов

№ образца	$T_g, ^\circ C$	t_g, c	x	ϵ_{rel}
1	800	30	0.24 ± 0.1	0.7 ± 0.1
2	700	60	0.33 ± 0.1	0.8 ± 0.1
3	600	240	0.55 ± 0.1	0.85 ± 0.1
4	500	60	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1

с различной концентрацией Ge в материале островков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись структуры с поверхностными самоформирующимися наностройками $GeSi/Si(001)$, выращенные комбинированным методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии (СМЛЭ) Si и газовой эпитаксии (ГФЭ) Ge при низком давлении из моногермана (GeH_4) [6]. В качестве подложек использовались пластины p^+ -Si(001) марки КДБ-0.005. Подложки сначала отжигали в условиях сверхвысокого вакуума (базовое давление остаточных газов в ростовой камере составляло $\sim 10^{-8}$ Торр) при температуре $\sim 1200^\circ C$ в течение 20 мин, затем на их поверхность (при температуре подложки $\sim 1000^\circ C$) осаждали буферные слои p -Si толщиной ~ 200 нм, легированные В с концентрацией $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Далее в ростовую камеру напускался герман (GeH_4), который разлагался пиролизически на поверхности буферного слоя, в результате чего на поверхности буферного слоя осаждались слои Ge. Последние в ходе роста трансформировались в наностройки $GeSi$ по механизму Странски–Крастанова [7, 8]. Парциальное давление GeH_4 в ростовой камере p_g составляло $\sim 9 \times 10^{-4}$ Торр, температура подложки T_g в процессе осаждения Ge варьировалась в пределах $500\text{--}800^\circ C$, время напуска GeH_4 в ростовую камеру t_g – в пределах 1–4 мин. Результаты исследований зависимости параметров морфологии наностроек (поверхностная плотность островков N_s , средняя высота островков h , средние латеральные размеры D , определяемые по уровню $0.1h$ от поверхности смачивающего слоя Ge), а также средние значения атомной доли Ge_x и относительной упругой деформации материала наностроек Ge_xSi_{1-x} , выращенных комбинированным методом СМЛЭ-ГФЭ, от параметров ростового процесса (T_g , p_g и t_g) обобщены в работе [9].

В табл. 1 приведены параметры процесса формирования наностроек $GeSi$ на поверхности исследуемых структур (T_g и t_g), а также средние

значения атомной доли Ge_x и степени упругой релаксации ϵ_{rel} в материале наностроек $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ в исходных образцах [9, 10]. Степень упругой релаксации материала островков ϵ_{rel} определяется как $\epsilon_{rel} = \epsilon/\epsilon_{100\%}(x)$, где ϵ – относительная упругая деформация материала, $\epsilon_{100\%}(x)$ – значение относительной упругой деформации для псевдоморфного слоя $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ при данном значении x . Значения x и ϵ_{rel} были определены в работах [9, 10] методом конфокальной рамановской микроскопии (КРМ) для островков, выращенных в тех же условиях, что и островки, исследованные в настоящей работе. В отличие от широко известных методов двухкristальной рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света [11, 12], которые дают усредняющие значения параметров наностроек по площади пучка тестирующего излучения, метод КРМ позволяет получать информацию по каждому отдельному наностройку, (при условии, если размеры островков составляют ~ 100 нм, что соответствует предельной разрешающей способности метода КРМ). Наличие значительной доли Si в материале островков (несмотря на то, что изначально на поверхность буферного слоя осаждался чистый Ge) связано с диффузией Si из подложки в объем островков в процессе их роста, что понижает общую упругую энергию системы “островки–подложка” [13]. Как видно из табл. 1, с повышением T_g наблюдается уменьшение доли Ge_x в материале островков, что объясняется увеличением коэффициента диффузии Si при повышении T_g .

Исследуемые образцы подвергались импульсному гамма-нейтронному облучению в два этапа, на каждом из которых интегральный флуэнс нейтронов составлял $\approx 1.0 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, экспозиционная доза γ -квантов ≈ 400 кР. Заметим, что при указанных выше уровнях облучения наблюдалась заметная деградация оптических и электрических параметров кремниевых структур с наностройками $GeSi/Si(001)$ и светодиодов на их основе [4, 5]. Средняя эффективная энергия сплошного спектра γ -квантов составляла ≈ 1.5 МэВ, средняя эффективная энергия спектра нейтронов составляла ≈ 0.8 МэВ с верхней границей до 18 МэВ.

Исследование морфологии поверхностных наностроек $GeSi/Si(001)$ до и после облучения образцов проводилось при использовании атомно-силового микроскопа (АСМ) Integra производства компании NT-MDT (Россия) в контактном режиме. Использовались Si-кантилеверы производства компании NT-MDT марки CSG-01 с радиусом кривизны острия $R_p < 10$ нм (согласно паспортным данным). Исследование морфологии поверхности структур, выращенных при $T_g = 500^\circ C$, проводили в полуконтактном режиме с

использованием АСМ-зондов NTMDTNSG-11 DLC с алмазоподобными нановискерами на острие. Радиус кривизны острия нановискеров R_p составлял 1–3 нм, что обеспечивало повышенное латеральное пространственное разрешение. Обработка и анализ результатов АСМ-исследований производились с помощью специализированного программного обеспечения NovaImage Analysis 1.0.26.1443 (разработчик – компании NT-MDT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены АСМ-изображения поверхности исследуемых образцов до и после облучения. Как видно из рис. 1, с повышением T_g на исходных образцах наблюдается увеличение размеров островков с одновременным уменьшением их плотности N_s . Там же представлены результаты статистического анализа параметров морфологии наноструктур GeSi/Si(001), определенных из анализа соответствующих АСМ-изображений, в виде гистограмм распределения островков по латеральным размерам D и высоте h . Как видно из рис. 1, для всех исследованных образцов характерно бимодальное (для образца, на котором осаждение Ge проводилось при $T_g = 800^\circ\text{C}$ – тримодальное) распределение наноструктур GeSi/Si(001) по D и/или h . Результаты статистического анализа параметров морфологии наноструктур GeSi для каждой из мод представлены в табл. 2.

Бимодальное распределение по размерам характерно для наноструктур GeSi/Si(001) и связано с одновременным присутствием на поверхности наноструктур двух или более типичных форм, при этом имеет место трансформация островков из одной формы в другую в ходе роста. Так, в структурах, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), при достижении значения номинальной толщины осажденного слоя Ge d_{Ge} значения 3–5 монослоев (МС, 1 МС Ge/Si(001) ≈ 0.15 нм) в зависимости от T_g формируются островки в форме пирамид с квадратным основанием, ограниченные плоскостями (105), с отношением аспекта $A_R = h/D \approx 1 : 10$ [14]. В диапазоне $d_{Ge} = 7–10$ МС пирамидальные островки трансформируются в куполообразные (дом-островки, от англ. dome – купол) [15]. Размеры дом-островков находятся в диапазоне $D = 100–150$ нм, $h = 20–30$ нм, что соответствует $A_R \approx 1 : 5$. При дальнейшем росте d_{Ge} , свыше 11–12 МС, (конкретное значение зависит от T_g и др. условий роста) на границе дом-островков с подложкой начинают формироваться дислокации несоответствия, способствующие релаксации упругих напряжений в материале островков: плотность дислокаций возрастает с ростом размеров островков [16]. Как видно из табл. 1, степень

упругой релаксации материала островков GeSi уменьшается с увеличением T_g , что согласуется с увеличением средних размеров островков, отмеченным выше.

Ранее было установлено [9], что процессы роста наноструктур GeSi/Si(001), полученных методом ГФЭ при низком давлении, имеют особенности, связанные с влиянием газовой атмосферы в ростовой камере. Именно (хотя зарождение наноструктур Ge происходит, как и в методе МЛЭ, по механизму Странски–Крастанова) на дальнейший их рост значительное влияние оказывают процессы обмена атомами осаждаемого вещества между островками путем поверхностной диффузии (механизм Лифшица–Слэзова–Вагнера) [17]. Данный механизм является определяющим для релаксированных островков достаточно больших размеров ($D > 150$ нм, $h > 50$ нм), когда упругое взаимодействие островков с подложкой уже не является определяющим. В этих условиях релаксированные островки GeSi приобретают огранку (101), $A_R \rightarrow 1 : 2$, их рост может быть описан моделью Чакраверти [18]. Ранее было установлено, что зависимости параметров морфологии наноструктур GeSi/Si(001), выращенных комбинированным методом СМЛЭ–ГФЭ, D , h и N_s от времени роста t_g (которое, при заданных значениях T_g и p_g , определяет значение d_{Ge}), имеют характер степенной функции, в соответствии с моделью Чакраверти.

На поверхности исходного образца, на котором осаждение Ge проводилось при $T_g = 800^\circ\text{C}$ (рис. 1а), наблюдаются также островки с большими латеральными размерами ($D > 300$ нм), возникшие в результате слияния релаксированных островков между собой [9]. При этом высота слившихся островков, практически не меняется, в результате чего A_R у островков этого типа уменьшается по сравнению с крупными релаксированными островками. С этим связано тримодальное распределение островков по размерам, наблюдаемое на данном образце.

При облучении на данном образце наблюдается уменьшение D , наиболее выраженное для островков, относящихся ко второй моде (релаксированных островков), с одновременным увеличением h , т.е. увеличением A_R . Наблюдаемые изменения формы островков могут быть обусловлены релаксацией упругих напряжений в материале островков под действием облучения. Как известно [19–21], воздействие ионизирующего излучения на твердое тело связано с адиабатическим выделением энергии в локальном объеме и генерацией локальных термомеханических напряжений, которые распространяются на макроскопические расстояния вследствие генерации объемных упругих волн. Таким образом, наблюдаемые изменения формы островков GeSi/Si(001)

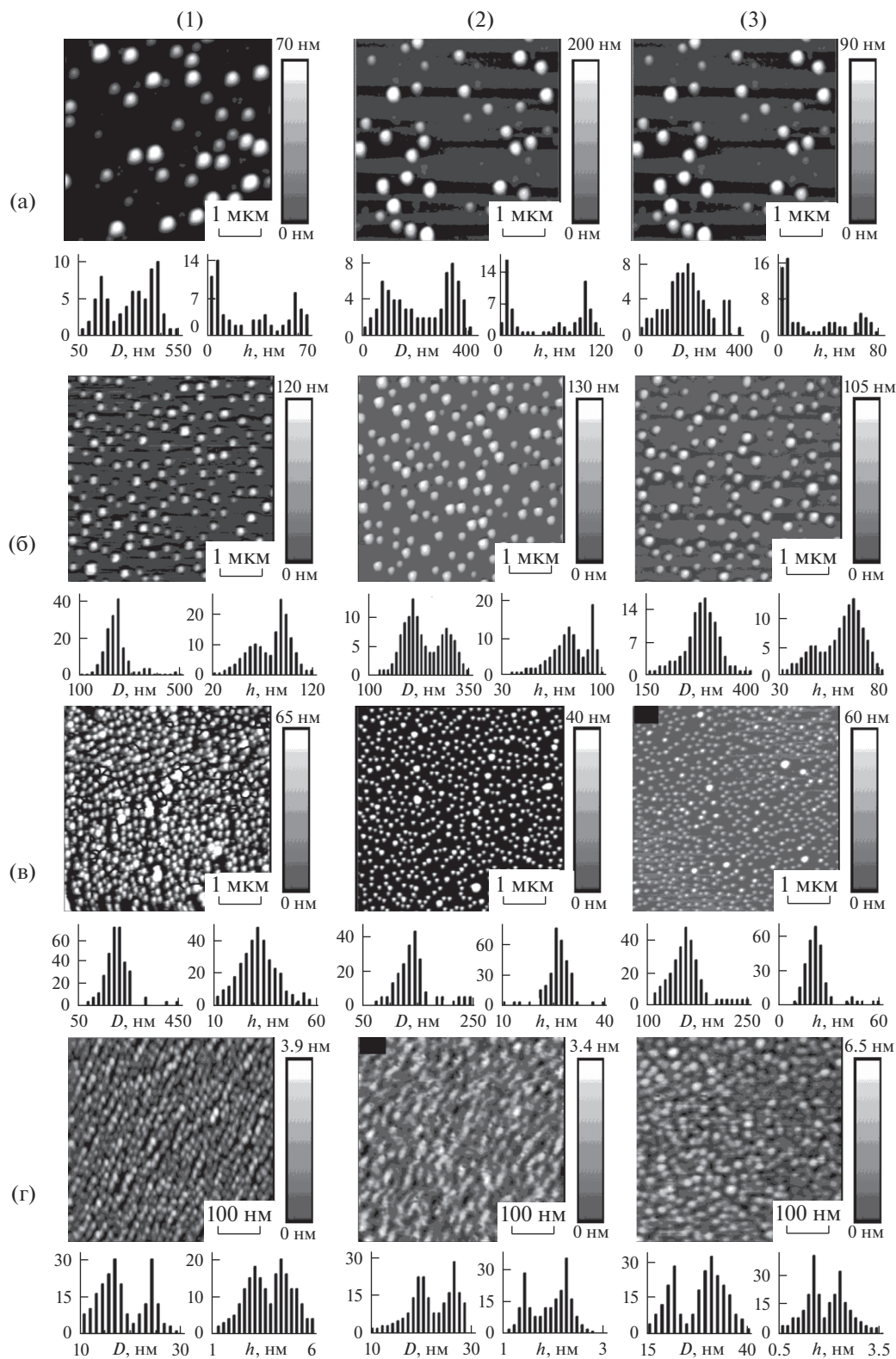


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности гетероструктур с поверхностными наноструктурами $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ и гистограммы распределения островков по среднему диаметру D и высоте h до и после импульсного гамма-нейтронного облучения образцов: а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – № 4: 1 – исходные образцы; 2 – после первого облучения; 3 – после второго облучения.

Таблица 2. Параметры морфологии самоформирующихся наностроек Ge_xSi_{1-x}/Si(001) для различных мод распределения островков по размерам до и после облучения

№ образца	Параметр	Мода	Облучение		
			0	1	2
1	$\langle D \rangle$, нм	1	162	161	155
		2	304	279	244
		3	434	369	345
	σ_D , нм	1	78.1	32.9	24.9
		2	32.4	28.2	32.2
		3	34.3	29.2	13.7
	$\langle h \rangle$, нм	1	7.36	11.4	9.63
		2	38.7	68.1	56.7
		3	59.3	101	98.1
	σ_h , нм	1	5.96	7.67	6.98
		2	7.13	8.81	13.1
		3	4.51	6.82	10.5
N_s , см ⁻²	1	9.2×10^7	1.1×10^8	6.1×10^7	
	2	1.0×10^8	7.2×10^7	1.6×10^8	
	3	8.4×10^7	1.1×10^8	3.6×10^7	
2	$\langle D \rangle$, нм	1	232	221	216
		2	369	314	293
	σ_D , нм	1	23.8	40.6	25.7
		2	68.6	15.4	30.8
	$\langle h \rangle$, нм	1	60.6	70.5	43.2
		2	90.2	90.8	67.8
	σ_h , нм	1	12.8	10.6	6.96
		2	9.02	2.57	7.37
N_s , см ⁻²	1	5.4×10^8	3.7×10^8	1.1×10^8	
	2	5.3×10^7	1.4×10^8	3.1×10^8	
3	$\langle D \rangle$, нм	1	189	136	149
		2	393	223	230
	σ_D , нм	1	37.2	22.8	21.1
		2	97.8	32.6	35.9
	$\langle h \rangle$, нм	1	26.1	25.8	22.3
		2	47.5	41.4	49.1
	σ_h , нм	1	3.74	3.79	4.17
		2	8.43	9.3	10.9
N_s , см ⁻²	1	1.3×10^9	1.1×10^9	1.0×10^9	
	2	1.0×10^8	1.1×10^8	1.1×10^8	
4	$\langle D \rangle$, нм	1	15.4	18.4	20.8
		2	25.3	26.4	31.4
	σ_D , нм	1	3.1	3.2	2.7
		2	3.2	1.2	4.1
	$\langle h \rangle$, нм	1	1.5	1.4	3.1
		2	2.2	2.3	4.9
	σ_h , нм	1	0.14	0.36	0.61
		2	0.27	0.38	0.72
N_s , см ⁻²	1	5.4×10^{10}	4.5×10^{10}	2.6×10^{10}	
	2	2.4×10^{10}	3.7×10^{10}	7.0×10^{10}	

под действием облучения могут быть связаны с релаксацией упруго-напряженных островков, инициированной упругими волнами, генерируемыми при взаимодействии излучения с материалом подложки (увеличение A_R способствует релаксации упругих напряжений в материале островков). Заметим, что значение N_s для островков второй моды (соответствующей релаксированным островкам с наибольшим A_R) при облучении возрастает (рис. 1а, табл. 2).

Другой возможный механизм релаксации упругих напряжений в островках GeSi/Si(001) при гамма-нейтронном облучении — диффузия первичных радиационных дефектов (вакансий Si— V_{Si} из подложки), где они генерируются при взаимодействии нейтронов с ядрами атомов Si, в объеме островков GeSi. Однако, известно, что первичные радиационные дефекты в Si, т.е. V_{Si} и междоузельные атомы Si_i (пары Френкеля), обладают высокой подвижностью при комнатной температуре, и (в большинстве своем) быстро рекомбинируют, если не связываются атомами примесей или другими структурными дефектами [22]. Кроме того, как уже упоминалось выше, материал островков GeSi/Si(001) в исследованных образцах находится в упруго-напряженном состоянии сжатия [10], а слой Si, находящийся непосредственно под слоем островков, — в упруго-напряженном состоянии растяжения [23]. Известно, что в упруго-напряженных гетероструктурах растянутый слой материала подложки, непосредственно прилегающий к гетерогранице с псевдоморфным слоем, находящимся в сжатом состоянии, является потенциальным барьером для диффузии вакансий из подложки в объем псевдоморфного слоя [24]. В то же время, слой упруго-растянутого Si является геттером для междоузельных атомов Si_i . Таким образом, в данном слое имеются условия для рекомбинации пар Френкеля V_{Si} — Si_i , что также препятствует проникновению вакансий Si из подложки в объем островков GeSi/Si(001).

Наконец, накопление вакансий в островках GeSi/Si(001) является альтернативным механизмом релаксации упругих напряжений по отношению к увеличению аспектного отношения островков A_R . В случае реализации вакансионного механизма релаксации упругих напряжений в островках GeSi/Si(001) отсутствует движущая сила для изменения формы островков при облучении.

Влияние нейтронного облучения на морфологию островков GeSi/Si(001), связанное с поглощением нейтронов и трансмутацией атомов Ge и Si в составе материала островков, также представляется маловероятным из-за малости сечения взаимодействия быстрых нейтронов с ядрами Ge и Si [25], а также малости объема островков. С другой стороны, наиболее вероятным след-

ствием трансмутации атомов Si → P в материале подложки является образование комплексов V_{Si} —P, порождающими хорошо известные глубокие уровни в запрещенной зоне Si, так называемые E-центры [22]. В результате связывания вакансий Si вероятность их диффузии из подложки к островкам GeSi снижается.

Вышеизложенные соображения дают основания полагать, что наблюдаемые в эксперименте изменения морфологии наноструктур GeSi/Si(001) вызваны релаксацией упругих напряжений в островках под действием упругих волн, генерируемых при взаимодействии нейтронов с атомами Si в подложке.

Заметим также, что повторное облучение приводит к меньшему изменению морфологии островков, чем первое облучение. Это может быть связано с повышением стабильности системы “островки—подложка” в результате первого облучения: система приходит к термодинамически более равновесному состоянию в сравнении с исходным [19].

Облучение образца 2 ($T_g = 700^\circ\text{C}$) приводит к уменьшению N_s дом-островков ($D = 100 - 150$ нм, $h = 30 - 50$ нм) с одновременным увеличением числа релаксированных островков ($D \sim 300$ нм, $h \sim 100$ нм, рис. 1б, табл. 2), что также может быть связано с релаксацией упругих напряжений в островках.

Наиболее стабильное поведение параметров морфологии наноструктур GeSi/Si(001) при облучении было отмечено для островков, выращенных при $T_g = 600^\circ\text{C}$ (образец 3, рис. 1в, табл. 2). На поверхности данного образца наблюдаются преимущественно дом-островки, в которых величина упругой деформации еще не достаточна для образования дислокаций несоответствия. В то же время, на поверхности исходного образца наблюдается некоторое количество островков со значениями $D > 300$ нм, по всей вероятности, возникших при слиянии более мелких релаксированных островков (рис. 1г). Плотность таких островков незначительно возрастает при облучении.

Наноструктуры, выращенные при $T_g = 500^\circ\text{C}$ (рис. 1г), имели характерную пирамидальную форму, $D = 15 - 25$ нм, $h = 1.5 - 2.5$ нм ($A_R \approx 1 : 10$). Первое облучение не оказывает существенного влияния на форму и размеры наноструктур (рис. 1г, табл. 2). Второе облучение приводит к трансформации пирамидальных островков в куполообразные, что связано с увеличением h и соответствующим повышением A_R (рис. 1г, табл. 2) характеризующегося повышенным содержанием Ge в материале островков. Укрупнение наноструктур с сохранением повышенной поверхностной плотности может быть связано с радиационно-стимулированной диффузией Si из подложки

в объем островков в процессе облучения. При этом поверхностная плотность более мелких островков (первая мода) уменьшается с увеличением дозы облучения, а более крупных (вторая мода) – растёт (табл. 2).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что структуры с наноструктурами GeSi/Si(001), выращенными при температуре $T_g = 600^\circ\text{C}$, являются наиболее перспективными для использования в радиационно-стойких оптоэлектронных приборах. Отметим, что согласно данным [26], структурные параметры и электронные свойства наноструктур GeSi/Si(001), выращенных комбинированным методом СМЛЭ-ГФЭ в вышеуказанных условиях, являются оптимальными для создания фотодетекторов с активной областью на базе массивов наноструктур GeSi/Si(001).

Установленные закономерности трансформации формы наноструктур GeSi/Si(001) в ходе импульсного гамма-нейтронного облучения свидетельствуют о возможности целенаправленного управления параметрами морфологии наноструктур GeSi/Si(001), а, следовательно, их свойствами и параметрами оптоэлектронных приборов на их основе. В настоящее время известны методы управления свойствами полупроводниковых структур и приборов на их основе, базирующимися на воздействии ионизирующего излучения. Такие методы успешно применяются на разных этапах изготовления изделий современной микроэлектроники [27]. Однако, для разработки подобных методов управления параметрами самоформирующихся наноструктур GeSi/Si(001) необходимы дополнительные детальные исследования влияния ионизирующего излучения на морфологию и другие параметры островков, в том числе – исследования комплексного характера. В частности, значительный интерес представляет вопрос о возможном влиянии излучения не только на морфологию, но и на состав и упруго-напряженное состояние материала островков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено, что в результате импульсного гамма-нейтронного облучения гетероструктур с поверхностными наноструктурами GeSi/Si(001) происходит изменение формы наноструктур, связанное с релаксацией упругих напряжений в материале островков, инициированной упругими волнами, генерируемыми при взаимодействии излучения с материалом подложки. Установлено, что степень трансформации островков в ходе облучения зависит от параметров морфологии, состава и степени релаксации материала островков в исходном состоянии. Полученные закономерности свидетельствуют о возможности целенаправленного управления параметрами морфологии самоформирующихся наноструктур GeSi/Si(001),

а, следовательно, их свойствами и, в свою очередь, параметрами оптоэлектронных приборов на их основе. Однако, для разработки подобных методов необходимы дальнейшие комплексные исследования влияния ионизирующего излучения на морфологию, состав и степень упругой релаксации материала островков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнялась в рамках государственного задания № 16.7443.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leon R., Swift G.M., Magness B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 15. P. 2074.
2. Huang M.B., Zhu J., Oktyabrsky S. // Nucl. Instrum. Methods. B. 2003. V. 211. № 4. P. 505.
3. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. № 11. С. 1281.
4. Новиков А.В., Яблонский А.Н., Платонов В.В. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. № 3. С. 346.
5. Красильник З.Ф., Кудрявцев К.Е., Качемцев А.Н. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 2. С. 230.
6. Шенгуров В.Г., Чалков В.Ю., Денисов С.А. и др. // Вакуумная техника и технология. 2011. Т. 21. № 1. С. 45.
7. Филатов Д.О., Круглова М.В., Исаков М.А. и др. // Известия РАН: Серия физическая. 2008 Т. 72. № 2. С. 267.
8. Филатов Д.О., Круглова М.В., Исаков М.А. и др. // ФТП. 2008. Т. 42. № 9. С. 1116.
9. Filatov D. O., Isakov M. A., Shengurov V. G. et al. // Photoluminescence: Applications, Types and Efficacy. New York: Nova Science, 2012. P. 1.
10. Машин А.И., Нежданов А.В., Филатов Д.О. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. № 11. С. 1552.
11. Востоков Н.В., Гусев С.А., Долгов И.В. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. № 1. С. 8.
12. Валах М.Я., Голиней Р.Ю., Джаган В.Н. и др. // ФТП. 2005. Т. 47. № 1. С. 54.
13. Liao X.Z., Zou J., Cockayne D.J.H. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 23. P. 15605.
14. Voigtländer B // Surf. Sci. Rep. 2001. V. 43. № 5–8. P. 127.
15. Ross F.M., Tromp R.M., Reuter M.C. // Science. 1999. V. 286. № 5446. P. 1931.
16. Kamins T.I., Medeiros-Ribeiro G., Ohlberg D.A.A., Stanley Williams R. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 2. P. 1159.
17. Wagner C.Z. // Zeitschr. Electrochem. 1961. V. 65. № 7/8. S. 581.
18. Chakraverty B.K. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 11. P. 2413.
19. Скупов В.Д., Тетельбаум Д.И. // ФТП. 1987. Т. 21. № 12. С. 1495.
20. Киселев А.Н., Перевошиков В.А., Скупов В.Д., Филатов Д.О. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 17. С. 35.

21. *Киселев А.Н., Максимов Г.А., Перевоицков В.А. и др.* // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 4. С. 314.
22. *Cläys C., Simön E.* Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices. Berlin-Heidelberg: Springer, 2002. 404 p.
23. *Двуреченский А.В., Якимов А.И.* // ФТП. 2001. Т. 35. № 9. С. 1143.
24. *Chen Y.C., Singh J., Bhattacharya P.K.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 6. P. 3800.
25. *Скупов А.В.* // ФТП. 2015. Т. 49. № 5. С. 634.
26. *Филатов Д.О., Горшков А.П., Волкова Н.С. и др.* // ФТП. 2015. Т. 49. № 3. С. 399.
27. *Абдурахманов Б.А., Илиев Х.М., Тачилин С.А., Тошев А.Р.* // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 3. С. 188.

Effect of Pulsed Gamma-Neutron Irradiation on the Morphology of Self-Assembled GeSi/Si(001) Nanoislands

M. M. Ivanova^{1, *}, D. O. Filatov², A. V. Nezhdanov², V. G. Shengurov², V. Yu. Chalkov², S. A. Denisov²

¹*Federal State Unitary Enterprise Federal State Scientific and Production Center "Sedakov, Research Institute of Measuring Systems", Nizhny Novgorod, GSP-486, Russia*

²*Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod,
23 Prospekt Gagarina (Gagarin Avenue) Nizhny Novgorod, 603950, Russia*

**e-mail: shengurov@phys.unn.ru*

Experimental studies of the effect of pulsed gamma-neutron irradiation on the surface morphology of the GeSi/Si(001) heterostructures with surface self-assembled GeSi nanoislands grown by combined Sublimation Molecular Beam Epitaxy of Si and Low Pressure Vapor Phase Epitaxy of Ge have been carried out. The gamma-neutron irradiation was found to cause a change in the shapes of self-assembled GeSi nanoislands, in particular, a reduction of the aspect ratio of the nanoislands. The effect was related to the relaxation of elastic strain in the GeSi nanoislands under the action of the elastic waves generated in the course of gamma-neutron irradiation.

Keywords: nanoislands, germanium, silicon, gamma-neutron radiation, radiation resistance, morphology, atomic force microscopy.

УДК 621.039.7

АНАЛИЗ ПРИЧИН НЕРАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА ^{36}Cl В ОБЛУЧЕННОМ ЯДЕРНОМ ГРАФИТЕ

© 2020 г. Е. В. Беспала^а, *, А. О. Павлюк^б, С. Г. Котляревский^б, И. Ю. Новоселов^с, **

^аФГУП “Горно-химический комбинат”, Железнодорожск, 636039 Россия

^бАО “Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов”, Северск, 636000 Россия

^сНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: bespala_evgeny@mail.ru

**e-mail: inovoselov@tpu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2019 г.

После доработки 18.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Работа посвящена анализу процессов накопления в облученном графите уран-графитовых ядерных реакторов долгоживущего радионуклида ^{36}Cl , который является одним из наиболее значимых радионуклидов при оценке безопасности захоронения РАО. Проведен анализ так называемого эффекта “самородка” (Nugget effect), обусловленного существенной неравномерностью содержания ^{36}Cl в пробах облученного графита ядерных реакторов. Различия в концентрациях ^{36}Cl в одних и тех же графитовых элементах достигают 100 раз независимо от эксплуатационных факторов (поток нейтронов, температура). Рассмотрены основные процессы, которые могут влиять на формирование загрязнения ^{36}Cl в облученном графите. Особое внимание уделено определению формы нахождения ^{36}Cl в графите с учетом особенностей его изготовления, включая термодинамическое моделирование равновесного состава продуктов реакции при очистке необлученного графита в газовой среде.

Ключевые слова: облученный графит, эффект “самородка”, хлор, вывод из эксплуатации, радионуклид, неравномерность.

DOI: 10.31857/S1028096020020053

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов и после их окончательной остановки образуются графитовые радиоактивные отходы (РАО), количество которых на сегодняшний день только в Российской Федерации составляет $\approx 60\,000$ тонн.

Период потенциальной опасности $\approx 90\%$ графитовых РАО определяется (главным образом) наличием в составе деталей графитовых кладок долгоживущих радионуклидов ^{14}C , ^{36}Cl и их удельным содержанием. Период полураспада ^{14}C составляет 5370 лет, его удельная активность в графите отечественных уран-графитовых реакторах (УГР) составляет $10^3\text{--}10^6$ Бк/г, для ^{36}Cl – 3.1×10^5 лет и $10^1\text{--}2 \times 10^3$ Бк/г соответственно [1].

Главным условием при обосновании вариантов обращения с графитовыми РАО является обеспечение изоляции содержащихся в них радионуклидов на весь период сохранения ими потенциальной опасности. По оценкам ^{36}Cl по истече-

нии характерного периода $\approx 10^4\text{--}10^5$ лет будет определять основные параметры потенциального влияния облученного графита на окружающую среду и население при захоронении. Более того данный радионуклид практически не задерживается природными материалами при миграции, в то время как долгоживущие актиниды эффективно сорбируются барьерными материалами и материалами вмещающих пород.

Очевидно, что гарантия изоляции радионуклидов на период потенциальной опасности при захоронении или временном хранении графитовых РАО будет определяться не только величиной активности долгоживущих радионуклидов, но и показателями, определяющими прочность фиксации радионуклидов в самом графите. Учитывая тот факт, что графит является практически “неокисляемым” материалом при нормальных температурных условиях, то выход радионуклидов (в том числе ^{36}Cl) из графитовых РАО будет определяться параметрами их селективного выщелачивания, которые, в свою очередь, зависят от

Таблица 1. Удельная активность ^{36}Cl в различных образцах облученного графита [2–9]

Страна	Расположение	Тип реактора	Активность ^{36}Cl , Бк/г
Франция	Маркуль G2	UNGG	100–700
Франция	Шинон A3	UNGG	7–70
Франция	Сен-Лоран A1	UNGG	3–10
Франция	Сен-Лоран A2	UNGG	37–100
Франция	Бюже 1	UNGG	83–850
Великобритания	Хантерстон А	Magnox	132–1775
Великобритания	Олдбари	Magnox	≈425
США	Хэнфорд	Реактор В	≈2460
США	Хэнфорд	Реактор С	≈705
США	Хэнфорд	Реактор D	≈1990
США	Хэнфорд	Реактор DR	≈1530
США	Хэнфорд	Реактор F	≈1940
США	Хэнфорд	Реактор KE	≈1998
США	Хэнфорд	Реактор KW	≈1920
Россия	ПО Маяк	АВ-1	<13 500*
Россия	ПО Маяк	АВ-2	<10 800*
Россия	ПО Маяк	АВ-3	<10 800*
Россия	ПО Маяк	АИ	<5600
Россия	АО “ОДЦ УГР”	И-1	54–110
Испания	Вандельос	UNGG	14–25
Украина	ЧАЭС (блок № 2)	РБМК-1000	700–1500
Литва	ИгАЭС (блок № 1)	РБМК-1500	≈2600
Швейцария	Дайорит (PSI)	PHWR	22–414
Швейцария	Протеус (PSI)	Исследовательский	0.003–0.031
Дания	Risoe National Lab.	DR-2	0.18–40
Германия	АЭС THTR-300	THTR-300	23–370
Германия	Юлих	AVR	≈800

Примечание. * – Из результатов расчета.

формы нахождения и энергии связи долгоживущих радионуклидов со структурой графита. Следовательно, эти данные будут являться определяющими при выполнении прогнозного моделирования миграции радионуклидов, результаты которого являются определяющими при обосновании вариантов захоронения графитовых РАО.

В настоящее время в качестве перспективного подхода к решению проблемы обращения с облученным графитом рассматривается способ приповерхностного захоронения графитовых РАО с предварительной их обработкой. Реализация данного подхода возможна при условии успешного решения задачи селективного удаления доли ^{14}C и ^{36}Cl , характеризующейся более низкой прочностью фиксации в структуре графита. Такой подход может обеспечить снижение потенциальной опасности графита при захоронении и, как следствие, снизить требования к способу и технологии захоронения, что влечет за собой существенное сни-

жение стоимости всего процесса. Эффективность использования данного подхода также определяется формами нахождения и энергией связи долгоживущих радионуклидов со структурой графита.

Таким образом, целью данной работы является оценка возможных соединений, в которых может находиться радионуклид ^{36}Cl , а также анализ причин его образования и накопления в облученном ядерном графите.

АНАЛИЗ НЕРАВНОМЕРНОСТИ СОДЕРЖАНИЯ ^{36}Cl В ГРАФИТЕ УГР

Обобщенная информация об удельной активности радионуклида ^{36}Cl в облученном графите, отобранном из кладок различных УГР, представлена в табл. 1.

В настоящей работе проведена оценка содержания ^{36}Cl в графите некоторых промышленных

Таблица 2. Результаты оценки содержания ^{36}Cl в графите российских УГР [10]

Расположение	Тип реактора	Тип графитовых деталей	Активность ^{36}Cl , Бк/г
ФГУП ПО “Маяк”	АВ-1	Блоки	250–890
ФГУП ПО “Маяк”	АВ-2	Блоки	80–400
АО “ОДЦ УГР”	И-1	Втулки	90–450
АО “ОДЦ УГР”	АДЭ-3	Втулки	240–670
АО “ОДЦ УГР”	АДЭ-4, АДЭ-5	Блоки	10–1100
Ленинградская АЭС-2	РБМК-1000	Смесь крошки из графитовых блоков	570
Курская АЭС	РБМК-1000	Кольца КТК	260–920

УГР (ПУГР) и реакторов типа РБМК-1000. Результаты сведены в табл. 2.

Результаты настоящих исследований, а также ряда других свидетельствуют о достаточно широком разбросе значений содержания микропримесей, приводящих к образованию радионуклида ^{36}Cl , а также удельной активности ^{36}Cl в графите УГР (табл. 1, 2), полученных как при расчетных оценках, так и при экспериментальном определении. На рис. 1 представлены полученные в ходе настоящей работы результаты определения удельной активности ^{36}Cl и ^{14}C (для сравнения) блочного графита в трех точках по высоте двух ячеек графитовой кладки ПУГР и по толщине стенок графитовых блоков в точках отбора. Нейтронно-физические и термодинамические параметры эксплуатации графита в обеих ячейках одинаковы.

Очевидно, что распределение удельной активности ^{36}Cl варьируется в широких пределах (существенно более широких, чем вариация потока нейтронов, температуры облучения и др., учитывая погрешность измерений $\approx 10\text{--}20\%$) как по объему кладки в целом (рис. 1а), так и по толщине стенок отдельных графитовых блоков (рис. 1в–1д). Не наблюдается также общих закономерностей по форме кривых высотного распределения и распределения по толщине стенок блоков. Следует отметить, что, несмотря на более сложную (по нескольким независимым каналам) схему образования, активность ^{14}C с учетом погрешности измерений $\approx 20\%$ практически равномерно распределена (рис. 1е–1з) по сечению графитового блока (существенная неравномерность распределения ^{14}C характерна только для размеров областей графита, сопоставимых с размерами кристаллитов).

Большая вариация величины удельной активности ^{36}Cl , а также отсутствие общих закономерностей распределения ^{36}Cl по объему графитовой кладки и по сечению графитового блока, объясняются, вероятно, тем, что атомы ^{36}Cl содержатся в графите в виде локализованных областей (эффект “самородка”). Распределение данных обла-

стей обладает высокой степенью неравномерности, проявляющейся как в объемах графита с характерными размерами не менее $\approx 1\text{--}2$ мм (толщина образца), так и в объемах с характерными размерами в десятки сантиметров (размер блоков). Такое распределение можно объяснить (предположительно): 1) исходным распределением примесных материнских атомов в виде локальных образований, сформировавшихся при технологическом процессе производства графитовых блоков; 2) протеканием каких-либо более сложных процессов, способствующих формированию локальных областей скопления атомов ^{36}Cl в процессе эксплуатации.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ^{36}Cl В ГРАФИТЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НЕЙТРОННЫМ ПОТОКОМ

Долгоживущий радионуклид ^{36}Cl образуется в элементах графитовых кладок независимо от особенностей и режимов эксплуатации УГР. Это обусловлено, в первую очередь, активацией примесей, которые не удаляются при изготовлении графита или сорбируются до его загрузки в активную зону реактора. В табл. 3 представлены основные ядерные реакции, по которым образуется радионуклид ^{36}Cl . К основным ядерным реакциям, приводящим к накоплению радиоактивного хлора в графитовых РАО, относятся: $^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ (сечение реакции $\sigma = 43$ барн); $^{39}\text{K}(n, \alpha)^{36}\text{Cl}$ ($\sigma = 0.004$ барн); $^{34}\text{S}(n, \beta^-)^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$ ($\sigma = 0.34$ барн). Первые две реакции являются прямыми, последняя – непрямо́й, период полураспада промежуточного радионуклида ^{35}S равен 87 сут. Стоит заметить, что содержание изотопа ^{35}Cl в естественной смеси составляет 34.97%, ^{39}K – 93.26%, ^{34}S – 4.21% (табл. 3).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ГРАФИТА

Рассмотрим процесс производства реакторного графита более подробно с целью определения

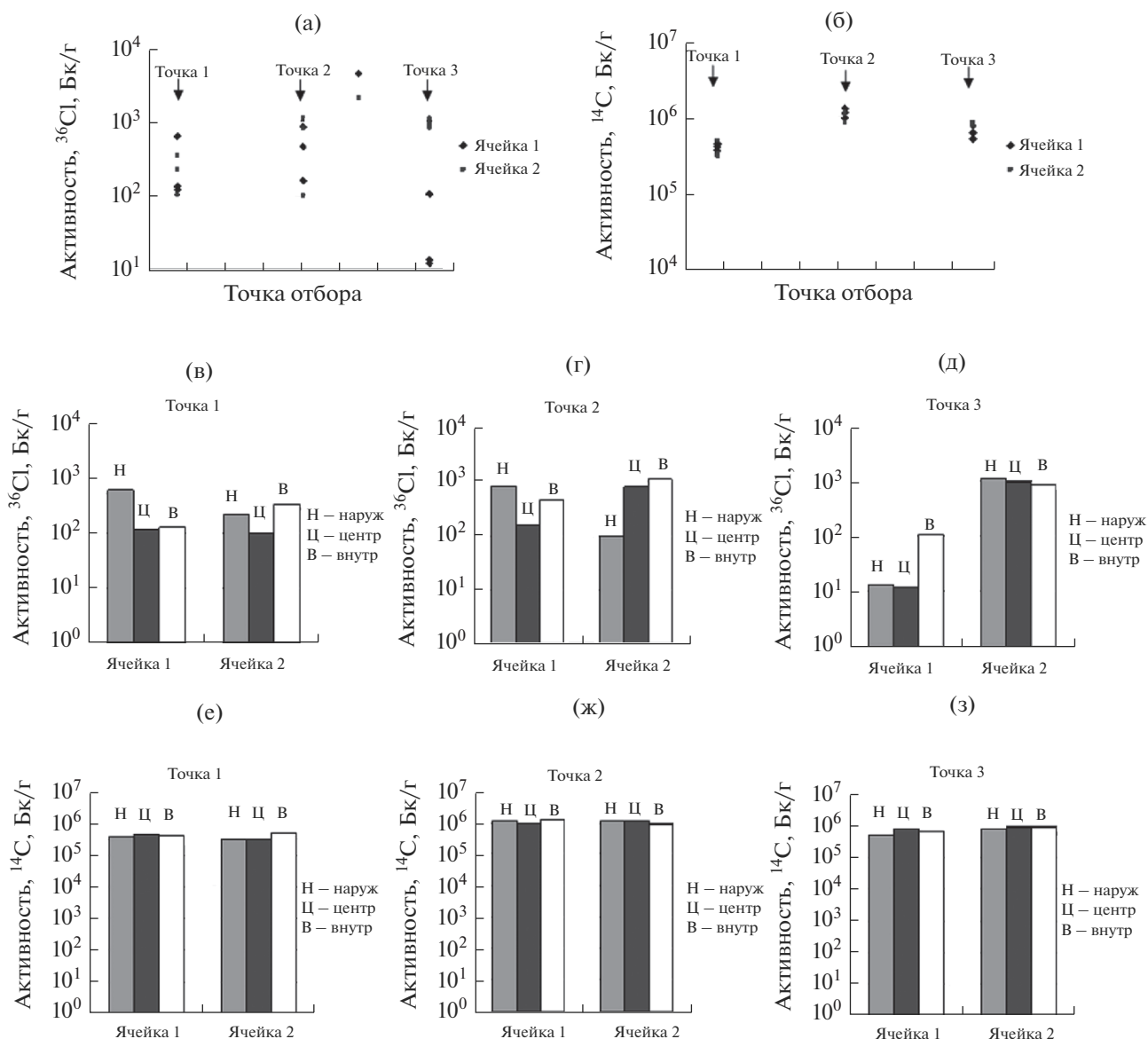


Рис. 1. Распределения удельной активности ^{36}Cl и ^{14}C в графитовой кладке ПУГР: а, б – по высоте ячеек; в–з – по толщине стенок графитовых блоков на отметках отбора (наружная поверхность блока, центр стенки блока, внутренняя поверхность отверстия в блоке).

содержания примесей (хлора, калия, серы) и глубины загрязнения графитовых конструктивных элементов.

Изготовление российского реакторного графита (марки ГР-220, ГР-280, ЭГП-6, ГРП-2, ГР-1

и др.) и европейского/американского (марки TSGBF, TSX, P3AN, PGA, H-327, H-451, IG-11, P3JHA2N и др.) базируется на использовании нефтяных коксов различной микроструктуры, которые являются наполнителем, и каменно-

Таблица 3. Ядерные реакции накопления радиоактивного хлора в графитовых РАО

Ядерная реакция	Сечение реакции σ , барн	Содержание изотопа в естественной смеси, %
$^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$	43	34.97
$^{39}\text{K}(n, \alpha)^{36}\text{Cl}$	0.004	93.26
$^{34}\text{S}(n, \beta^-)^{35}\text{Cl}(n, \gamma)^{36}\text{Cl}$	0.34	4.21

Таблица 4. Содержание примесей в различных марках реакторного графита, [ppm]

Примесь	США [19]	Великобритания [20]	Франция [21]	СССР/Россия [10]
Cl	(0.6–35)	≈2	(8.1–8.3)	(0.1–10.4)
K	(1.4–320)	(0.24–0.36) [22]	(5–50)	≈1.9
S	(10–175)	50	(5–10)	5–52

угольных пеков, служащими связующим. Вместо каменноугольного пека или вещества для пропитки графитового материала используют также синтетические фурановые смолы, которые получают методом Паалы–Кнорра путем циклизации 1,4-дикарбонильных соединений в присутствии катализаторов P_2O_5 и $ZnCl_2$. Несмотря на очистку связующего, в нем присутствует до 0.6% серы.

Основными технологическими этапами производства искусственного ядерного графита являются: измельчение и дробление нефтяного кокса; термическое прокаливании кокса; размол и фракционирование; подготовка связующего; дозирование и смешение кокса со связующими веществами; формование необожженных заготовок; высокотемпературный обжиг; графитация; создание конструктивных элементов УГР. Практически на каждом этапе изготовления происходит накопление различных микропримесей, которые активируются при эксплуатации графита в ядерном реакторе.

Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов происходит в процессе термического прокаливании кокса. В Европе и США этот процесс проводят при температуре ≈1300°C [11], в России (ранее в СССР) нефтяной кокс обрабатывают при диапазоне температур 1100–1300°C без доступа воздуха [12, 13]. Повышение температуры прокаливании с одной стороны повышает упорядоченность структуры двумерных кристаллов, с другой – увеличивает адсорбционную способность коксов. Это приводит к накоплению микропримесей в материале после извлечения из печи, а также в процессе формования необожженных заготовок. Средняя концентрация калия в необожженных заготовках перед процессом высокотемпературной очистки составляет ≈6.08 мкг/г [14].

Наибольшее количество микропримесей в материале накапливается непосредственно при графитации, а также после завершения процесса при извлечении графита из электрических печей сопротивления [15]. Известно, что в печи пространство между заготовками заполняют пересыпкой, которая состоит из литейного кокса, содержащего 0.45–0.50 мас. % серы [16]. В процессе графитации атомы углерода, имеющие на границе обрыва свободные связи, способны присоединять различные элементы (в том числе Cl). Некоторые атомы способны замещать атомы углерода в узлах

кристаллической решетки. Отдельные молекулы могут внедряться между слоями графита, образуя хлориды редкоземельных и переходных металлов. Молекулы хлора способны образовывать ковалентную связь с атомами углерода, калий может находиться в графите в виде твердого раствора замещения, а сера – в свободном состоянии.

Удаление микропримесей после графитации, как правило, проводят путем выдержки полученных графитовых образцов в газовой среде или в вакууме при температуре 2500–3000°C [18]. Очистка в газовой среде характерна для отечественного марок графита. В качестве газа используют хлор и фтор или соединения их содержащие. Некоторый графит очищают с помощью фреона-12 (дифтордихлорметана, CCl_2F_2), гексафторида серы (SF_6) и фреона-10 (тетрахлорметана, CCl_4) [19]. Таким образом, очистка графитовых заготовок приводит, с одной стороны, к удалению большей части микропримесей, а, с другой стороны, к накоплению хлор- и серосодержащих соединений.

Обобщенные данные по содержанию микропримесей, приводящих к образованию радионуклида ^{36}Cl , в необлученных графитовых элементах представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, содержание микропримесей, приводящих к образованию радионуклида ^{36}Cl , отличается для различных марок реакторного графита. По некоторым данным разброс превышает 100 раз.

Так, наиболее загрязненным является графит, производимый в США, а наиболее чистым – в Великобритании и России. Это объясняется тем, что американский реакторный графит исторически был произведен первым, и технология его очистки еще не была отработана. Французский графит (P3AN, 3JHA2N) имеет невысокую загрязненность, что объясняется использованием специализированных химически активных газов в процессе его очистки при производстве.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ^{36}Cl

Химическая форма радионуклида ^{36}Cl в структуре графитовых ПАО будет зависеть от канала образования. Все источники образования данного радионуклида можно условно разделить на две группы: источники, накапливающиеся непосредственно в процессе производства ядерного гра-

фита и после (вплоть до момента выгрузки облученного графита из реактора). В процессе производства графита образование и накопление микропримесей происходит при подготовке кокса и пека, а также в процессе высокотемпературной очистки и графитации. После изготовления графита может происходить адсорбция различных хлорсодержащих и серосодержащих соединений, находящихся в окружающей среде, на поверхности графита (например, HCl, HOCl, NaCl, оксихлориды, SO₂, H₂S, (CH₃)₂S, SO₄²⁻). Также могут адсорбироваться газообразные хлориды, находящиеся в продувочном газе вследствие неполной его очистки, при эксплуатации ядерного реактора. Для зарубежных графитовых элементов характерна их транспортировка до места эксплуатации в таре из поливинилхлорида ([-CH₂-CHCl-]_n), что также приводит к загрязнению поверхности необлученного графита.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРИ ГРАФИТАЦИИ И В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ

С целью определения возможных химических соединений радионуклида ³⁶Cl нами проводилось термодинамическое моделирование равновесного состава продуктов реакции при графитации и в процессе удаления микропримесей. Критерием достижения системой состояния термодинамического равновесия является достижение максимума ее характеристической функции. Для изолированной системы такой функцией является энтропия, а максимальное значение энтропии – критерий достижения равновесного состояния [23, 24]. Для моделирования использовалась специализированная программа TEPRA [25]. Состав фаз и характеристики равновесного состава моделировались с использованием справочной базы данных [26]. Исходное содержание примесей в необлученном графите выбиралось согласно данным, представленным в работе [20]. Расчет проводили в системе графит–газ, где в качестве последнего рассматривались Cl₂, CCl₂F₂, SF₆ и CCl₄. Результаты расчета представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при использовании хлорсодержащих газов (рис. 2а, 2б, 2г) при очистке графитовых заготовок происходит накопление газообразного Cl₂, который проникает внутрь графита через развитую систему пор и адсорбируется на поверхности. При использовании газов Cl₂ и CCl₄ большая часть продуктов реакции, которые в процессе облучения способны образовывать радионуклид ³⁶Cl, представлены в виде хлоридов: C₂Cl₂, CCl, CCl₂, ClCN, KCl, SiCl₂, VCl₂, CaCl₂. В меньшей степени образуются соединения серы, которые, как правило, представлены в виде сероуглерода. При использовании в качестве

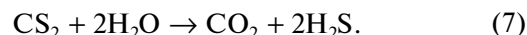
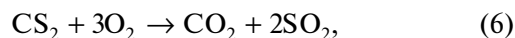
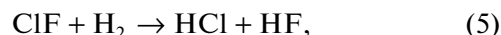
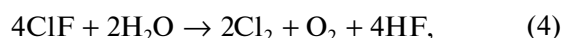
очищающего газа дифтордихлорметана происходит одновременно два процесса: хлорирование и фторирование поверхности графита. Практически все имеющиеся примеси взаимодействуют с фтором и удаляются с очищаемой поверхности. Однако возможно образование соединений ClF и KF, которые в дальнейшем подвергаются облучению нейтронами.

Наиболее полная очистка графитовых заготовок происходит при использовании в качестве теплоносителя гексафторида серы SF₆. Это связано с тем, что фтор взаимодействует со всеми микропримесями и образует газообразные продукты реакции, а отсутствие хлора исключает появление хлоридов в структуре графита. При этом количество образующихся сульфатов и сульфидов незначительно. К основным соединениям, находящимся в необлученном графите после обработки гексафторидом серы можно отнести: CS₂, K, KF, KCl.

Полученные результаты расчета справедливы только для процесса графитации и очистки. При извлечении заготовки из печей и камер может происходить взаимодействие соединений, находящихся в графитовой заготовке, с воздухом, атмосферными примесями и парами воды.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ЗАГОТОВОК ИЗ ПЕЧЕЙ И КАМЕР

Рассмотрим основные химические реакции, описывающие такие процессы:



Реакции (1)–(2) отражают процесс гидролиза хлорциана парами воды с образованием изоциановой кислоты, которая, в свою очередь, гидролизуется до образования аммиака и диоксида углерода. Образующийся аммиак также может взаимодействовать с ClCN, в результате чего образуется HCl. Фторид хлора, взаимодействуя с парами воды и водородом, может образовывать молекулярный хлор Cl₂ по реакции (4) и хлороводород HCl по реакции (5). Сероуглерод CS₂ способен окисляться на воздухе до SO₂ по реакции (6). При взаимодействии CS₂ с водой происходит образование сероводорода H₂S по реакции (7). Однако последняя реакция протекает при темпера-

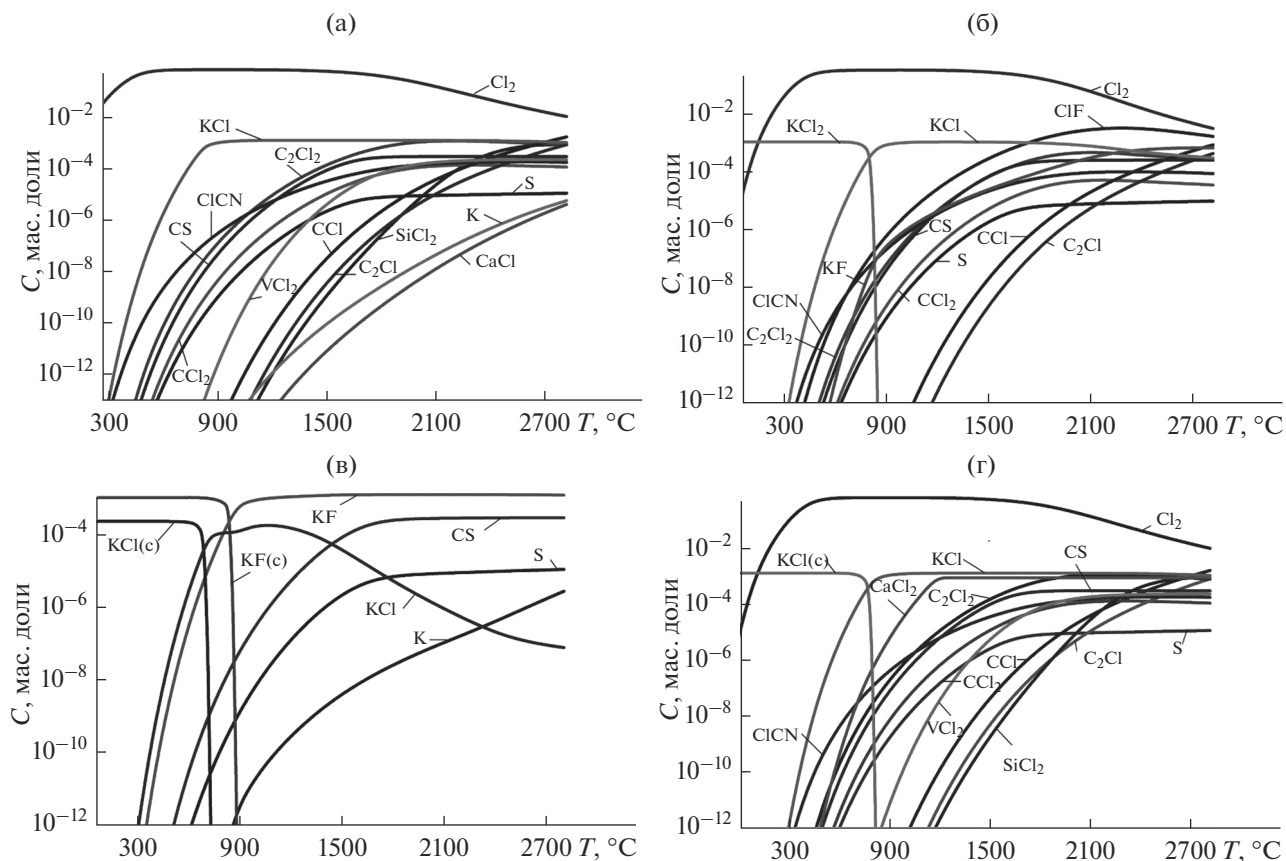


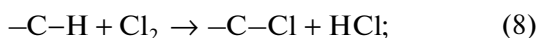
Рис. 2. Термодинамическое моделирование равновесного состава продуктов реакции при очистке необлученного графита различными газами: а – Cl₂, б – CCl₂F₂, в – SF₆, г – CCl₄.

туре выше 150°С, что достигается лишь при эксплуатации ядерного реактора и в случае разгерметизации технологического канала [27].

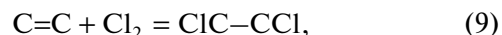
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА ³⁶СI В ГРАФИТЕ

В работе [28] представлены результаты определения химической формы нахождения радионуклида ³⁶СI методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности облученного ядерного графита. Показано, что хлор имеет ковалентную связь с углеродом на исследуемой поверхности. При этом происходит *sp*² и *sp*³-гибридизация атомов углерода. Вероятнее всего, что рассматриваемый радионуклид находится в молекуле Cl₂ или связан с углеродом С–СI. С другой стороны, масс-спектрометрические исследования показывают наличие соединения HСI [29]. Исходя из этого, возможными реакциями между углеродом и хлором являются [30]:

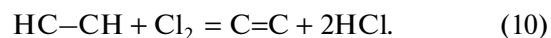
– реакция замещения водорода хлором:



– реакция присоединения к сопряженным двойным связям:



– реакция дегидрирования:



В работе [31] показано, что реакция (8) является многостадийной и включает в себя хемосорбцию газообразного Cl₂, диффузию соединений внутрь поверхности графита (в том числе поверхности пор) и образование HСI. При этом реакция замещения водорода хлором необратима, а сам хлор не удаляется при нагревании или химической очистке [32]. В процессе обработки графита при температуре 500°С происходит необратимый процесс образования ковалентной связи С–СI, в результате чего хлор занимает положение между слоями графита.

Кроме того, экспериментально определено, что радионуклид ³⁶СI (в меньшей степени) может находиться в соединениях: NaСIО₄, NaСIО₃, NaСIО₂, NaСI, [-СН₂-СНСI-]_n, HСIО, СН₃СI, СIОNО₂, HСIО, HСIО₂, HСIО₃, СIО, СIО₂, СIО₃ [33, 34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные каналы образования радионуклида ^{36}Cl объясняют его локализацию в облученном графите. Это проявляется в отсутствии закономерностей его распределения как в объемах графита с характерными размерами не менее $\approx 1\text{--}2$ мм (толщина образца), так и в объемах с характерными размерами в десятки сантиметров (размер блоков). Возможно, это одно из объяснений эффекта “самородка” (Nugget effect).

Представленные результаты экспериментов качественно согласуются с результатами термодинамического моделирования равновесного состава. Таким образом, наибольшее количество примесей, из которых образуется ^{36}Cl при эксплуатации графита в ядерном реакторе, накапливается в процессе графитации, очистки в среде химически активных газов и при транспортировке готовых конструктивных элементов. При этом наиболее вероятными соединениями являются, в которых может находиться рассматриваемый радионуклид HCl , KCl и, в меньшей степени: NaClO_4 , NaClO_3 , NaClO_2 , NaCl , $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$, HClO , CH_3Cl , ClONO_2 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , ClO , ClO_2 , ClO_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavliuk A.O., Kotlyarevskiy S.G., Bepala E.V. et al. // J. Environ. Radioactiv. 2018. V. 184. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.01.005>
2. Poncet B., Petit L. // J. Radioanal. Nucl. Ch. 2013. V. 298. № 2. P. 941. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2519-6>
3. Lansdell T., Newland M. Magnox reactor graphite characterisation stage 2—final active analysis stage, Babcock Report TSG. 2012. V. 11(0801).
4. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В. // Атомная энергия. 2006. Т. 101. Вып. 5. С. 359.
5. Hou X., Ostergaard L.F., Nielsen S.P. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 3126. <https://doi.org/10.1021/ac070100o>
6. Narkunas E., Smaizys A., Poskas P. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2016. V. 91. P. 265.
7. Black G. Irradiated Graphite Waste: Analysis and Modeling of Radionuclide Production with a View to Long Term Disposal. Manchester: The University of Manchester, 2014. P. 198.
8. TECDOC-1647. “Progress in Radioactive Graphite Waste Management”. IAEA, Vienna. 2010. URL: <https://www-pub.iaea.org/books/iaea-books/8421/Progress-in-Radioactive-Graphite-Waste-Management>.
9. Technical Report 1013091. Graphite Decommissioning: Options for Graphite Treatment, Recycling or Disposal, Including a Discussion of Safety-Related Issues. EPRI. 2006.
10. Бушуев А.В. и др. Радиоактивный реакторный графит: Монография. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 148 с.
11. Ragan S., Marsh H. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 11. P. 3161. <https://doi.org/10.1007/BF00544139>
12. Валявин Г.Г., Запорин В.П., Габбасов Р.Г. и др. // Переработка нефти и газа. 2011. № 8. С. 44.
13. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. Москва: Гостоптехиздат, 1963. 163 с.
14. Zhao H., Liang T., Zhang J., Li Z. et al. // Rare Metals. 2006. V. 25. P. 347. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60103-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60103-X)
15. Вяткин С.Е. и др. Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. 279 с.
16. Справочник коксохимика: В 6 т. / Под ред. инж. Шелкова А.К. М.: Металлургия, 1966. 391 с.
17. Авдеенко М.А., Багров Г.Н. // Конструкционные углеграфитовые материалы. 1964. № 1. С. 34.
18. Zhao H., Liang T., Zhang J. et al. // Nucl. Eng. Des. 2006. V. 236. P. 643. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2005.10.023>
19. Nightingale R.E. Nuclear Graphite. New York-London: Academic Press, 1962. 562 p.
20. Black G., Jones A.N., McDermott L. et al. // Materials Research Society Symposium Proceedings. 2012. V. 1475. P. 107. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.562>
21. Comte J., Guy C., Tornabene A.L. et al. // J. Radioanal. Nucl. Ch. 2017. V. 314. № 2. P. 1245. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5495-4>
22. Parry S., Cox J. Graphite Characterisation (Stage 1-Define Characterisation Programme). Tech. Rep: UKAEA, 2010.
23. Трусов Б.Г. // III Междунар. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. Сб. матер. Т. I. Иваново, 16–21 сентября. 2002. С. 217.
24. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
25. Пуньшев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 85 с.
26. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982. 328 с.
27. Pavliuk A.O., Zagummenov V.S., Kotlyarevskiy S.G. et al. // Therm. Eng. 2018. V. 65. № 1. P. 51.
28. Vaudey C.E., Toulhoat N., Moncoffre N., Bérerd N., Favergeon L., Pijolat M., Raimbault L., Sainsot P., Rouzaud J.N. Thermal Behaviour of Chlorine in Nuclear Graphite; Presented at 9th International Nuclear Graphite Specialists Meeting, Egmond zur Zee, The Netherlands. September 2008 (Available at IAEA International Knowledge Base on Nuclear Graphite, www.iaea.org/NuclearPower/Graphite).
29. Vaudey C.E. Effets de la Température et de la Corrosion Radiolytique sur le Comportement du Chlore dans le Graphite Nucléaire: Conséquences pour le Stockage des Graphites Irradiés des Réacteurs UNGG. Lyon: Cote B.I.U., 2010. 186 p.

30. *Gonzales J., Ruiz M. del C., Bohé A. Et al. // Carbon. 1999. V. 37. P. 1979.*
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00063-9)
31. *Pasquevich D. // Thermochim. Acta. 1990. V. 167. P. 91.*
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80468-E](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80468-E)
32. *Tobias H., Soffer A. // Carbon. 1985. V. 23. P. 281.*
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(85\)90113-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(85)90113-7)
33. *Papirer E., Lacroix R., Donnet J.B. et al. // Carbon. 1995. V. 33. P. 63.*
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00111-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00111-C)
34. *Soloman S. Progress Towards a Quantitative Understanding of Antarctic Ozone Depletion // Nature. 1990. V. 347. P. 347.*
<https://doi.org/10.1038/347347a0>

Analysis of Causes of Irregular ^{36}Cl Radionuclide Distribution in Irradiated Nuclear Graphite

E. V. Bepala^{1, *}, A. O. Pavlyuk², S. G. Kotlyarevskiy², I. Yu. Novoselov^{3, **}

¹FNO FGUP "Mining and Chemical Combine", Zheleznogorsk, 636039 Russia

²JSC "Pilot and Demonstration Center for Decommissioning of Uranium-Graphite Nuclear Reactors", Seversk, 636000 Russia

³National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: bepala_evgeny@mail.ru

**e-mail: inovoselov@tpu.ru

The article is dedicated to analysis of concentration processes of long-lived radionuclide ^{36}Cl in irradiated graphite of uranium-graphite nuclear reactors. Radionuclide ^{36}Cl is one of the most essential isotopes for safety evaluation of radioactive waste disposal. Analysis of Nugget effect due to the substantial uneven ^{36}Cl content in samples of irradiated graphite of nuclear reactors is described in the article. Difference in ^{36}Cl concentration in the same graphite elements reaches 100 times regardless of operational factors (neutron flux, temperature). The paper deals with the basic processes, which can influence on ^{36}Cl contamination in irradiated graphite. Special attention is given to the determining ^{36}Cl occurrence form in graphite taking into account the features of its manufacture and to thermodynamic modeling of equilibrium compositions of reaction products during cleaning unirradiated graphite in gas environment.

Keywords: irradiated graphite, Nugget effect, chlorine, decommissioning, radionuclide, leaching, irregularity.

УДК 539.186

ВЛИЯНИЕ ФРАГМЕНТОВ ЯДЕРНОЙ РЕАКЦИИ НА СБОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ БЫСТРЫХ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ КРЕМНИЙ

© 2020 г. Н. В. Новиков^a, *, Н. Г. Чеченин^a, Т. В. Чувильская^a,
В. Я. Чуманов^a, А. А. Широкова^a

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

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2019 г.

После доработки 24.06.2019 г.

Принята к публикации 24.06.2019 г.

Выполнено моделирование прохождения протонов с энергией от 100 МэВ до 10 ГэВ через кремний методом Монте-Карло. Определены количество и средняя энергия ионов, образующихся в результате неупругих столкновений протонов с ядром, а также размер области, в которой количество электронно-дырочных пар, возникающих под действием заряженных фрагментов ядерной реакции, превышает количество пар, создаваемых первичным протоном.

Ключевые слова: сбой электроники, линейные потери энергии, продукты ядерной реакции, электронно-дырочные пары, метод Монте-Карло.

DOI: 10.31857/S1028096020020132

ВВЕДЕНИЕ

Для моделирования прохождения быстрых ионов через вещество требуется развитие теоретических моделей и методов моделирования воздействия быстрых ионов на материал мишени и описание распределений вторичных частиц, образующихся в неупругих столкновениях. Актуальность этой проблемы обусловлена повышением требований к надежности современной электронной аппаратуры космических аппаратов [1]. Одна из причин сбоев бортовой электроники – потери энергии ионов космического излучения и накопление заряда в объеме чувствительных элементов интегральной схемы, которые изменяют электропроводность диэлектрических материалов. Когда накопленный в чувствительных областях заряд превышает критическое значение, может произойти разряд и ложное переключение одной или нескольких ячеек интегральной схемы [2], что приводит к возможному нарушению работы отдельных элементов статической и динамической памяти.

Традиционные методы описания сбоев электроники связаны с оценками линейных потерь энергии ионов космического излучения в чувствительном объеме интегральной схемы [3], которые пропорциональны количеству электронно-дырочных пар N_{eh}^0 в этом объеме. К наруше-

нию в работе интегральной схемы может также приводить и воздействие заряженных фрагментов ядерной реакции, если неупругое столкновение с ядром атома мишени происходит в чувствительном объеме интегральной схемы или в области, близко расположенной к нему. Потери энергии вторичных ионов, как правило, превышают потери энергии отдельной первичной частицы и, следовательно, количество электронно-дырочных пар, которые появляются при прохождении чувствительного объема интегральной схемы заряженных фрагментов ядерной реакции N_{eh}^{ZA} , может значительно увеличиться. В результате неупругого взаимодействия может образоваться несколько вторичных ионов. По сравнению с первичными ионами средний заряд фрагментов реакции увеличивается, а их средняя энергия уменьшается. Благодаря этому потери энергии вторичных ионов превышают потери энергии одного первичного иона и могут привести к радиационному эффекту. Воздействие фрагментов неупругого взаимодействия на материал мишени уменьшается при удалении от места, в котором произошло это столкновение. Так как пробеги вторичных частиц сравнимы с размерами отдельных элементов интегральной схемы, то на величину N_{eh}^{ZA} в чувствительном объеме влияет также расположение и состав окружающих

его материалов. Кроме того, некоторые из фрагментов ядерной реакции (нейтроны, π -мезоны, легкие ионы) могут вызвать последующее неупругое столкновение с ядром атома мишени. Следовательно, воздействие вторичных частиц ядерной реакции на материалы мишени может приводить к сбою в нескольких удаленных друг от друга чувствительных областях интегральной схемы.

Сложности в задаче моделирования сбоев электроники космических аппаратов под действием отдельных ионов связаны с несколькими факторами: с трехмерной геометрией интегральной схемы (количеством и расположением чувствительных областей); разнообразием конструктивных материалов, входящих в ее состав; широким диапазоном состава и энергии ионов космического излучения; зависимостью потока первичных ионов от времени и параметров орбиты космического аппарата; стохастическим характером неупругого взаимодействия ионов с ядром атома мишени; сложностью описания состава, энергии и углового распределения вторичных продуктов неупругого столкновения, проходящих через чувствительный объем интегральной схемы. Кроме эффектов, связанных с воздействием отдельных ионов, на сбой электроники может также влиять постепенное накопление в чувствительном объеме интегральной схемы и на границах раздела различных материалов электронно-дырочных пар, избыточная концентрация которых пропорциональна потоку первичных ионов и поглощенной энергии.

В работе решается задача моделирования сбоев в однородной изолированной мишени под действием одного первичного иона. Протон с энергией E_0 в диапазоне от 100 МэВ до 10 ГэВ проходит через цилиндр из кремния в вакууме. При прохождении протонов вдоль оси цилиндра исследуется состав и энергия вторичных ионов, вылетающих через боковую поверхность мишени, и количество электронно-дырочных пар N_{eh}^{ZA} , образующихся под воздействием фрагментов неупругого столкновения протонов с ядром атома мишени. Цель работы — исследовать зависимость количества и энергии фрагментов ядерной реакции от энергии первичного протона E_0 и расстояния до трека первичного иона R , чтобы оценить размер области, в которой количество электронно-дырочных пар N_{eh}^{ZA} , образующихся в результате воздействия фрагментов ядерной реакции, на порядок превышает количество электронно-дырочных пар N_{eh}^0 , которое индуцирует один первичный протон.

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Для описания прохождения ионов в веществе используется метод Монте-Карло [4], который был создан для решения различных прикладных задач статистическими методами. В этом методе траектория ионов в среде и процессы их взаимодействия с атомами мишени моделируются последовательно с учетом изменений координат, энергии и направления движения иона после каждого столкновения, а также возможности образования вторичных частиц с определенной энергией и угловым распределением. История первичного иона и вторичных частиц заканчивается их поглощением или выходом за пределы мишени. При большой статистике погрешность оценок методом Монте-Карло уменьшается, а результаты моделирования приближаются к экспериментальным значениям.

Существует несколько программ для моделирования прохождения ионов в среде методом Монте-Карло. Кроме диапазона энергии налетающих частиц, эти программы отличаются моделями взаимодействия с атомом мишени, описанием состава продуктов неупругого взаимодействия, степенью детализации геометрии мишени, синтаксисом для определения областей, в которых проводится вычисление потоков. Из программ моделирования транспорта быстрых ионов в среде чаще всего используются: SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [5], GEANT4 (GEometry ANd Tracking 4) [6], FLUKA (FLUktuierende Kaskade) [7].

Программа SRIM описывает прохождение ионов с энергией $E_0 = 0.001-10000$ МэВ через однородную многослойную мишень. Неупругое взаимодействие иона с ядром атома мишени в этой программе не учитывается, а вторичными частицами этого взаимодействия являются только ионы отдачи. Преимущество SRIM по сравнению с другими программами состоит в возможности описания потерь энергии произвольного иона (Z, A), где Z — заряд ($1 \leq Z \leq 92$) и A — масса ($1 \leq A \leq 250$) ядра, при его прохождении через мишень толщиной от нескольких атомных слоев. Статистический разброс потерь энергии в этой программе описывается распределением Гаусса, квадрат ширины которого для тонких мишеней, в соответствии с соотношением Бора [8], пропорционален толщине мишени.

Программы GEANT4 и FLUKA учитывают неупругое взаимодействие налетающего иона (Z, A) с ядром атома мишени и вычисляют потоки вторичных фрагментов этой реакции, прошедших через различные области мишени и поверхности. Преимущество программы GEANT4 состоит в том, что она сохраняет информацию обо всех событиях, которые происходят с первичными ионами и большей частью фрагментов ядерной реак-

ции. Это позволяет определить состав и распределение по энергии всех вторичных частиц в момент неупругого столкновения с ядром атома мишени, а также количество и распределение по энергии первичных и легких вторичных частиц при их выходе за пределы мишени. В отличие от SRIM программы GEANT4 и FLUKA моделируют не каждое столкновение иона с атомом, а описывают прохождение первичных и вторичных частиц через слой толщиной порядка несколько микрометров. Это накладывает дополнительные ограничения на минимальную толщину мишени (порядка нескольких микрометров) и нижнюю границу диапазона энергии E_0 ($E_0 > 1$ МэВ). Моделирование статистического разброса потерь энергии в GEANT4 и FLUKA включает столкновения с большими потерями энергии иона, в которых учитываются процессы образования δ -электронов. В распределении статистического разброса потерь энергии появляется асимметрия, и для его описания применяют распределения Ландау [9] и Вавилова [10].

Модели прохождения вторичных ионов, полученные с помощью программ GEANT4 и FLUKA, различаются. В программных модулях Hadr, входящих в пакет GEANT4, вторичные ионы (Z, A) останавливаются в момент своего рождения, и их транспорт в мишени не рассматривается. Программа FLUKA учитывает не только рождение вторичного иона в момент неупругого столкновения с ядром атома, но и его прохождение в среде до момента остановки или выхода за пределы мишени. Однако вторичный “тяжелый ион” в программе FLUKA – это модельная частица с некоторым средним зарядом ядра $\langle Z \rangle$ и средней массой $\langle A \rangle$, что затрудняет вычисление ее потерь энергии и определение количества электронно-дырочных пар на единице длины трека.

Отметим, что многообразие имеющихся программ моделирования методом Монте-Карло позволяет использовать их комбинацию, чтобы компенсировать отдельные недостатки одних программ преимуществами других. В настоящей работе предлагается метод, в котором для описания прохождения тяжелых фрагментов ядерной реакции в мишени сначала с помощью программы GEANT4 определяют состав и энергию вторичных тяжелых ионов, а затем моделируют по программе SRIM прохождение этих ионов через тонкую мишень толщиной R .

ВОЗДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ИОНОВ НА МАТЕРИАЛ МИШЕНИ

Одна из причин сбоев электроники в результате воздействия отдельного иона связана с накоплением критического заряда в чувствительных областях интегральной схемы, который может привести к переключению ячейки памяти. Свой-

ство аддитивности потерь энергии ионов позволяет для любой области мишени, в которой известны количество проходящих через нее ионов и их энергия, оценить максимальное количество электронно-дырочных ($e-h$) пар:

$$N_{eh} = \frac{1}{\epsilon_{Si}} \sum_{Z,A} LET(E_{Z,A}) L_{Z,A}, \quad (1)$$

где $LET(E_{Z,A})$ – неупругие (линейные) потери энергии ионов с зарядом Z и массой A на единице длины трека, $L_{Z,A}$ – эффективная длина трека, ϵ_{Si} – средняя энергия образования $e-h$ -пары для данного типа радиации. Если не учитывать влияние продуктов неупруго взаимодействия из областей, близко расположенных к чувствительному объему интегральной схемы, то соотношение (1) можно представить в виде:

$$N_{eh} = N_{eh}^0 + N_{eh}^{ZA} = N_{eh}^0 + N_{eh}^l + N_{eh}^t, \quad (2)$$

где N_{eh}^0 – максимальное количество электронно-дырочных пар, индуцированных одним первичным ионом, N_{eh}^l – легкими ($Z \leq 2$) и N_{eh}^t – тяжелыми ($Z > 2$) фрагментами неупруго взаимодействия первичного иона с ядром атома мишени. Параметр $L_{Z,A}$ в (1) для вторичных ионов равен длине их трека, а в случае первичных ионов соответствует длине хорды трека первичного иона в чувствительном объеме интегральной схемы или толщине слоя при падении первичных ионов по нормали к поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Методом Монте-Карло было выполнено моделирование прохождения протонов с энергией E_0 в диапазоне от 0.1 до 10 ГэВ через цилиндрическую мишень из кремния высотой $H = 1$ мм. Используемые упрощения источника и геометрии мишени не затрагивают процессов ионно-атомного взаимодействия. Для сравнения разных вариантов расчета применяют относительные единицы с нормировкой на количество неупругих столкновений первичного протона с ядром.

В процессе ионизационных столкновений с атомами мишени потери энергии первичного протона $\Delta E = E_0 - E$ ($\Delta E = 1.36$ МэВ для $E_0 = 0.1$ ГэВ, $\Delta E \approx 0.42$ МэВ для $E_0 \geq 1$ ГэВ) приводят к образованию вблизи трека электронно-дырочных пар N_{eh}^0 . При неупругом взаимодействии протонов с ядром атома мишени испускается нескольких заряженных фрагментов реакции, которые при замедлении приводят к появлению дополнительных электронно-дырочных пар $N_{eh}^{ZA} = N_{eh}^l + N_{eh}^t$. Если мишень тонкая и при прохождении через нее иона происходит не более одного неупругого столкновения, то распределение количества не-

упругих столкновений по глубине слоя равномерное. Длина трека вторичных ионов может превышать радиальный размер мишени R из-за стохастичности процесса рассеяния, а также быть заметно меньше величины этого параметра, так как для координат области, в которой произошло неупругое столкновение с ядром, условие $R = 0$ может не выполняться. Вероятности взаимодействия иона с атомом и ядром этого атома различаются на несколько порядков. Если учитывать вклад всех первичных ионов, то $N_{eh}^{ZA} \ll N_{eh}^0$. При прохождении протонов через слой кремния толщиной $H = 1$ мм только около 0.2% ионов испытывает столкновение с одним из ядер. Для получения результатов расчета с точностью до нескольких процентов в программах GEANT4 и FLUKA использовали моделирование для 10^7 налетающих протонов. Проведенные расчеты показали, что в области мишени, в которой произошло неупругое столкновение первичного иона с ядром атома мишени, потери энергии всех вторичных ионов превышают ионизационные потери энергии одного первичного протона. Объясняется этот эффект увеличением количества и среднего заряда ионов после неупругого взаимодействия и тем, что энергия заряженных продуктов ядерной реакции меньше энергии рассеянного первичного протона. Эти факторы приводят к увеличению потерь энергии заряженных фрагментов неупругого столкновения по сравнению с потерями энергии одного первичного иона.

Легкие ионы

К легким ионам, которые появляются в результате неупругого столкновения первичного протона с ядром атома мишени, относятся протоны (p), дейтроны (d), тритоны (t), α -частицы (α) и ядра ${}^3\text{He}$. Моделирование прохождения этих частиц в среде программы GEANT4 и FLUKA описывают в одинаковых приближениях, а отличия в количестве легких вторичных ионов и их распределении по энергии при вылете за пределы мишени связаны с разными моделями неупругого взаимодействия первичного иона с ядром. Для описания такого взаимодействия в программе FLUKA используется одна модель. В программе GEANT4 таких моделей несколько, и отличаются они методами учета внутриядерных каскадов и структуры отдельных нуклонов, входящих в состав ядра.

Количество легких ионов, вылетающих через боковую поверхность цилиндрической мишени, зависит от энергии первичного протона E_0 (рис. 1). В исследуемом диапазоне значений энергии E_0 выполняется соотношение:

$$N_p > N_d > N_\alpha > N_t > N_{{}^3\text{He}},$$

где N_p , N_d , N_t , N_α , $N_{{}^3\text{He}}$ – количество протонов (p), дейтронов (d), тритонов (t), α -частиц (α) и ядер ${}^3\text{He}$. В случае столкновений протонов с энергией $E_0 > 1$ ГэВ количество вторичных протонов N_p , дейтронов N_d и тритонов N_t , вычисленное по программе GEANT4, в 2.5–5 раз превышает соответствующее значения, полученные с помощью программы FLUKA. Для α -частиц и ядер ${}^3\text{He}$ эти отличия достигают порядка. Такая разница в количестве легких фрагментов реакции объясняется большим разнообразием каналов распада возбужденного ядра в предравновесной модели ядерной реакции, полученной с использованием программы GEANT4 по сравнению с FLUKA.

Средняя энергия легких ионов, вылетающих через боковую поверхность цилиндрической мишени, увеличивается с возрастанием энергии первичного протона в диапазоне $E_0 < 1$ ГэВ (рис. 2). В области энергии $E_0 > 1$ ГэВ увеличение энергии легких ионов замедляется. Отличия в результатах расчетов по программам GEANT4 и FLUKA для протонов E_p и дейтронов E_d не превышают 20–30%, а для α -частиц, тритонов и ионов ${}^3\text{He}$ находятся в пределах диапазона значений, полученных с использованием различных моделей неупругого взаимодействия по программе GEANT4.

Точность результатов расчетов, выполненных методом Монте-Карло, определяется статистической погрешностью и отличиями используемых моделей взаимодействия. Статистическая погрешность уменьшается при увеличении количества моделируемых первичных частиц и проявляется в небольших флуктуациях результатов расчета, выполненных в рамках одной модели взаимодействия иона с атомом приводят к использованию при моделировании разных полных и дифференциальных сечений. Для ионизационных столкновений первичного иона с электронами атома мишени такие сечения хорошо известны и согласуются с экспериментальными данными. В случае описания неупругого взаимодействия с ядром атома мишени такой общепринятой модели нет. Погрешность моделей взаимодействия может быть оценена только при сравнении результатов расчета разных моделей в рамках одной программы (например, GEANT4 (рис. 1 и 2)) или по разным программам (FLUKA и GEANT4). Приведенные на рис. 1 и 2 результаты расчетов показывают заметные отличия вычисленных значений при использовании разных моделей взаимодействия.

Распределение по энергии легких ионов отличается от распределения Гаусса и асимметрично за счет увеличения количества быстрых ионов (рис. 3). Расчеты по программе GEANT4 показали, что медленное уменьшение количества быстрых ионов с увеличением их энергии проявляется в распределении сразу после неупругого взаимо-

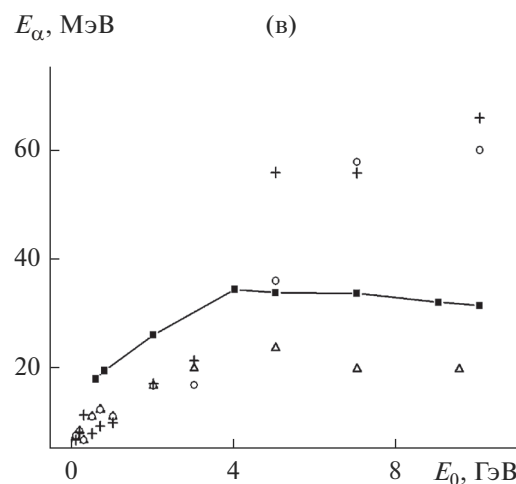
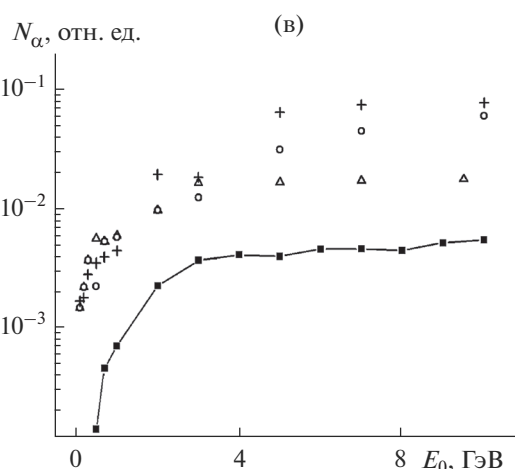
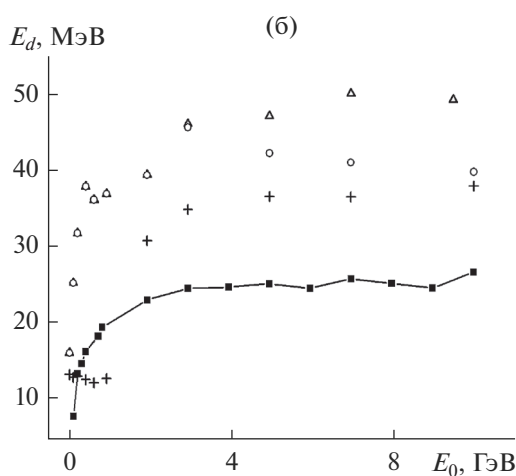
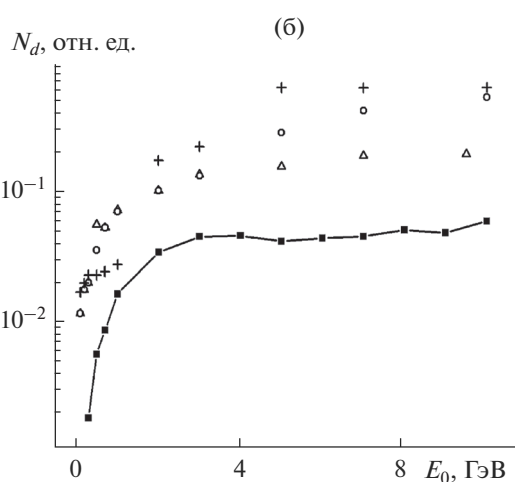
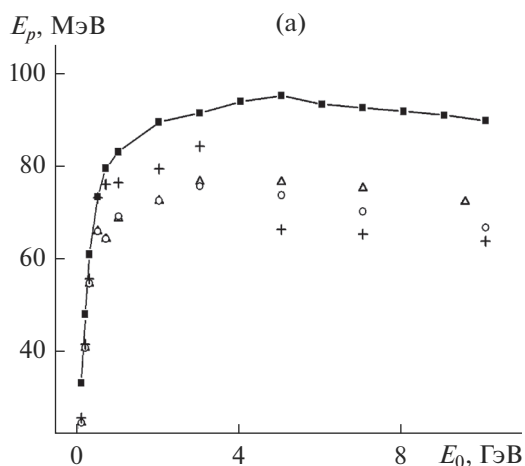
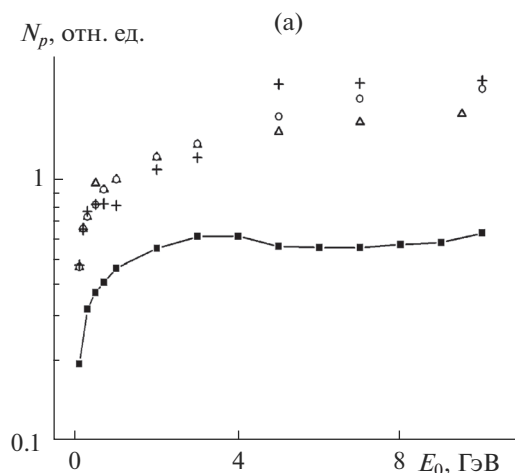


Рис. 1. Среднее количество вторичных протонов N_p (а), дейтронов N_d (б) и α -частиц N_α (в), которые образуются в результате неупругого столкновения протона с энергией E_0 с ядром атома Si и вылетают через боковую цилиндрическую поверхность мишени радиусом $R = 1$ мм. Сплошная линия – результаты расчетов по программе FLUKA. Результаты расчетов по программе GEANT4 с использованием различных моделей неупругого взаимодействия: Δ – QGSP_BERT; \circ – FTFP_BERT; $+$ – QBBC.

Рис. 2. Средняя энергия вторичных протонов E_p (а), дейтронов E_d (б) и α -частиц E_α (в), которые образуются в результате неупругих столкновений протона с энергией E_0 с ядром атома Si мишени и вылетают через боковую цилиндрическую поверхность мишени радиусом $R = 1$ мм. Обозначения такие же, как на рис. 1.

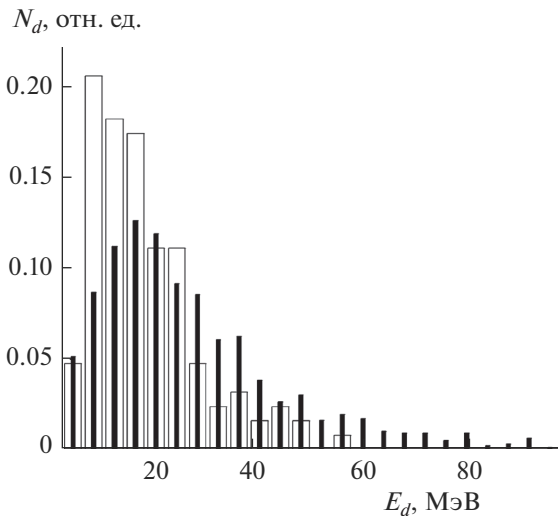


Рис. 3. Результаты расчетов по программе FLUKA распределения по энергии дейтронов, которые образуются в результате неупругих столкновений протона с ядром атома мишени и вылетают через боковую цилиндрическую поверхность мишени радиусом $R = 1$ мм, при начальной энергии протона: \square – 0.5; \blacksquare – 5 ГэВ.

действия с ядром атома мишени и не связано с прохождением ионов через среду. Налетающий протон при увеличении E_0 может передать продуктам ядерной реакции более значительную часть своей кинетической энергии, что приводит к увеличению верхней границы диапазона энергии вторичных ионов и сдвигу максимума в распределении вторичных легких ионов в область более быстрых столкновений.

Тяжелые ионы

Моделирование прохождения вторичных тяжелых ($Z > 2$) ионов по программам GEANT4 и FLUKA имеет отличия, которые связаны не только с моделями взаимодействия. Координаты области, в которой произошло неупругое взаимодействие с ядром атома мишени, распределены равномерно по глубине слоя, но распределения по радиусу различаются. Источником вторичных “тяжелых ионов” со средним зарядом $\langle Z \rangle$ в программе FLUKA считается цилиндрическая область радиусом до нескольких микрометров вблизи трека первичного иона. При проведении расчетов с использованием программы GEANT4 вычисляли состав и энергию вторичных тяжелых ионов, а для моделирования их прохождения через среду использовали программу SRIM. В этом подходе точечный источник тяжелых ионов расположен при $R = 0$ и его скорость направлена в сторону боковой цилиндрической поверхности.

Потери энергии ионов с зарядом ядра $Z > 2$ при одной и той же энергии больше потерь энергии

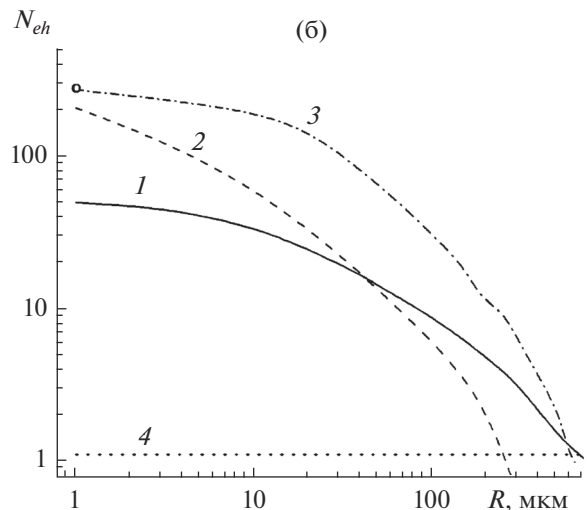
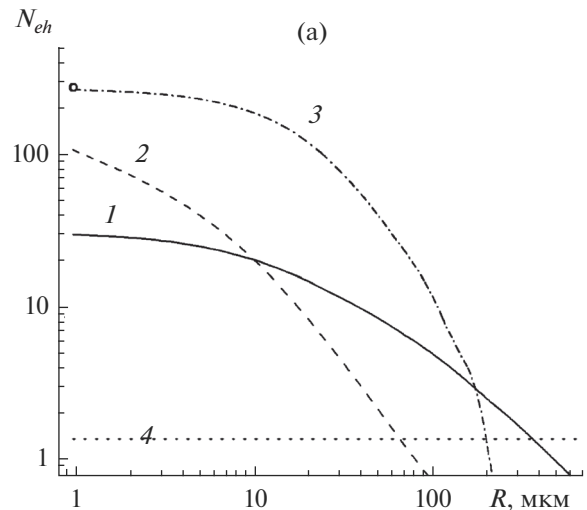


Рис. 4. Количество электронно-дырочных пар, образующихся в цилиндрическом слое из кремния толщиной 1 нм и радиусом R при прохождении фрагментов ядерной реакции, от взаимодействия протонов с энергией 0.5 (а) и 5 ГэВ (б): 1 – легкие ионы ($Z < 2$) N_{eh}^l (расчеты по программе FLUKA); 2 – тяжелые ионы ($Z \geq 3$) N_{eh}^t (FLUKA), \circ – тяжелые ионы ($Z \geq 3$) N_{eh}^t вблизи области, в которой произошло неупругое столкновение (программа GEANT4); 3 – тяжелые ионы ($Z \geq 3$) N_{eh}^t (программа SRIM с использованием данных для состава и распределения по энергии из GEANT4); 4 – потери энергии [5] одного первичного протона с энергией E_0 , умноженные на коэффициент 10.

легких ионов [5]. Это приводит к тому, что около области, в которой произошло неупругое столкновение ($R \approx 0$), тяжелые фрагменты неупругого взаимодействия становятся основным источником электронно-дырочных пар, и $N_{eh}^t > N_{eh}^l$ (рис. 4). При замедлении вторичных ионов количество

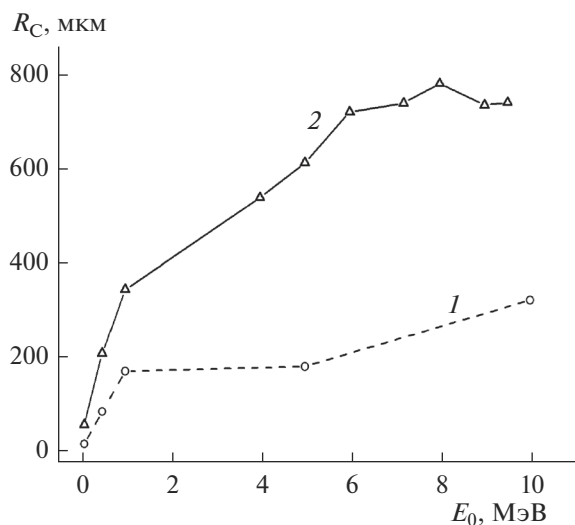


Рис. 5. Результаты расчетов критического радиуса R_C для цилиндрической мишени из кремния, при котором количество электронно-дырочных пар, индуцированных тяжелыми фрагментами ядерной реакции в слое толщиной 1 нм, на порядок превышает количество электронно-дырочных пар, создаваемых одним первичным протоном, по программам: 1 – FLUKA; 2 – GEANT4 и SRIM.

электронно-дырочных пар N_{eh}^l и N_{eh}^t уменьшается с увеличением R . Это позволяет оценить размеры области мишени $R \leq R_C$, в которой количество электронно-дырочных пар, создаваемых тяжелыми вторичными ионами N_{eh}^t , на порядок превышает количество, создаваемое первичными протонами $N_{eh}^t > 10 \times N_{eh}^0$. Более медленное убывание N_{eh}^t с увеличением R в расчетах с использованием SRIM связано с выделением направления движения тяжелых ионов. Из-за меньших потерь энергии на единице длины трека легкие фрагменты ядерной реакции $Z \leq 2$ обладают более высокой проникающей способностью и размер области, в которой $N_{eh}^t > 10 \times N_{eh}^0$, больше, чем в случае тяжелых вторичных ионов.

При увеличении энергии первичного иона E_0 область, в которой выполняется соотношение $N_{eh}^t > 10 \times N_{eh}^0$, становится больше (рис. 5) и достигает десятков микрометров. Это превышает характерные размеры современных элементов электроники. Если накопленный в чувствительном объеме заряд ($Q \sim N_{eh}$) превысит критическое значение для данного электронного элемента, то увеличиваются вероятности пробоя, переключения ячейки памяти и сбоя электроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная теоретическая модель на основе метода Монте-Карло качественно оценивает количество сбоев электроники вследствие воздействия отдельного иона. При прохождении быстрого протона через чувствительный объем интегральной схемы вследствие воздействия заряженных фрагментов ядерной реакции образуется избыток электронно-дырочных пар, что может привести к превышению критического значения накопленного в единице объема заряда и стать причиной сбоя электроники. Этот процесс носит стохастический характер из-за малости чувствительного объема, небольшой величины сечения взаимодействия с ядром атома мишени и изотропии углового распределения фрагментов реакции. Если неупругое взаимодействие первичного иона с ядром атома мишени происходит в чувствительном слое интегральной схемы или вблизи него, то потери энергии от заряженных фрагментов ядерной реакции могут на несколько порядков превысить количество электронно-дырочных пар, создаваемых одним первичным ионом.

Результаты расчетов показали, что продукты неупругого взаимодействия быстрого протона с ядром атома кремния имеют среднюю энергию десятки МэВ и обладают высокой проникающей способностью. Накопление достаточного количества электронно-дырочных пар в чувствительном объеме интегральной схемы определяется несколькими факторами: удаленностью чувствительного объема электронной схемы от трека первичного протона; вероятностью прохождения одного или нескольких заряженных фрагментов реакции через чувствительный объем; величиной потерь энергии легких и тяжелых фрагментов неупругого столкновения.

Размер области мишени, в которой количество электронно-дырочных пар $N_{eh}^t + N_{eh}^l$, образующихся в результате неупругого взаимодействия заряженных продуктов, на порядок превышает количество пар N_{eh}^0 , создаваемых первичным ионом, больше характерного размера современных электронных схем. Это означает, что предложенная модель может быть использована и для анализа вероятности сбоя одновременно в нескольких чувствительных областях интегральной схемы, удаленных друг от друга, так как в результате неупругого взаимодействия с ядром образуется несколько быстрых ионов. Кроме того, при оценке вероятности сбоев электроники возрастает влияние состава и расположения материалов вблизи чувствительного объема интегральной схемы, т.е. трехмерной и многослойной геометрии мишени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модель космоса. Т. II. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Ред. Новиков Л.С. М.: Изд-во НИИ-ЯФ МГУ, 2007. 1145 с.
2. Holbert K.E. Single Event Effects. 2008. <http://holbert.faculty.asu.edu/eee560/eee560.html>
3. Dodd P.E., Schwank J.R., Shaneyfelt M.R. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2007. V. 54. № 6. P. 2303.
4. Ulam S.M., Neumann J. // Bull. Amer. Math. Soc. 1947. V. 53. P. 1120.
5. Ziegler J., Biersack J.P. SRIM: the Stopping and Range of Ions in Matter. (www.srim.org)
6. Allison J., Amako K., Apostolakis J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 835. P. 186. <https://geant4.web.cern.ch>
7. Böhlen T.T., Cerutti F., Chin M.P.W. et al. // Nucl. Data Sheets. 2014. V. 120. P. 211. www.fluka.org/fluka.php
8. Бор Н. Прохождение атомных частиц через вещество М.: ИЛ, 1950. 158 с.
9. Landau L. // J. Phys. USSR. 1944. V. 8. P. 201.
10. Вавилов П.В. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 920.

Influence of Nuclear Reaction Products on Single Event Effects Coupled with Fast Proton Passage through Silicon

N. V. Novikov¹ *, N. G. Chechenin¹, T. V. Chuvilskaya¹, V. Ya. Chumanov¹, A. A. Shirokova¹

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

*e-mail: nvnovikov65@mail.ru

The passage of protons with energies from 100 MeV to 10 GeV through silicon is simulated by the Monte Carlo method. The mean number and mean energy of ions produced in inelastic collisions of protons with a nucleus are determined, as well as the size of the region in which the number of electron–hole pairs induced by charged fragments of a nuclear reaction exceeds the number of pairs created by the primary proton.

Keywords: single electron effect, linear energy transfer, nuclear reaction products, electron–hole pairs, Monte Carlo method.

УДК 620.193:539.21

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И КОРРОЗИОННО- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$

© 2020 г. Ф. З. Гильмутдинов^a, Т. С. Картапова^a, О. Р. Бакиева^{a, b, *}, В. Л. Воробьев^a,
А. А. Колотов^a, Е. М. Борисова^b, С. М. Решетников^{a, b}

^aУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426000 Россия

^bУдмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: ftiran@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Изучено влияние имплантации ионов кислорода на состав и некоторые свойства слоя, образующегося на поверхности сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$. Показано, что облучение ионами кислорода приводит к преимущественному окислению никеля – компонента с большей электроотрицательностью. Оксидные формы никеля сегрегируются в основном на поверхности сплава. Образующиеся слои оксида способствуют улучшению пассивации сплава и уменьшению анодных токов растворения в щелочной среде. В кислой и нейтральных средах влияние имплантации кислорода менее заметно. Имплантация кислорода приводит к повышению электрохимической активности сплава в реакции электровосстановления кислорода.

Ключевые слова: поверхность, электрохимическая коррозия, оксиды, ионная имплантация, сплав Cu-Ni , химическая связь.

DOI: 10.31857/S1028096020020089

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионно-электрохимические, адсорбционные, каталитические свойства металлических материалов во многом определяются составом и свойствами поверхностных слоев [1]. Среди различных методов модификации поверхности металлов и сплавов можно выделить различные технологии высокоэнергетического воздействия на эти материалы [2, 3]. Повышение коррозионной стойкости исследуемых объектов происходит, в частности, при имплантации ионов кислорода. Такая ионная модификация различных металлов и сплавов приводит к созданию поверхностных оксидных/гидроксидных слоев, способствующих переходу поверхности в пассивное состояние и повышению коррозионной стойкости. Отметим, что наряду с образованием различных по составу неравновесных поверхностных структур в ходе имплантации может происходить разрыхление поверхности, изменение ее энергетического состояния, что дополнительно приводит к изменению свойств материалов.

Для изучения влияния различных видов поверхностной обработки определенным интерес представляют сплавы меди, широко используе-

мые как конструкционные материалы. Наиболее хорошо изучены коррозионно-электрохимические свойства сплавов Cu-Zn , т.е. латуней различного состава [4–6]. Латуни, как и большинство других технически важных сплавов меди, состоят из собственно меди, т.е. электроположительного¹ металла, для которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал E_0 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.34$ В и который не растворяется в кислотах и самопроизвольно не окисляется в водных средах, не содержащих окислителей. Вторым компонентом, в частности, в составе латуни является электроотрицательный металл цинк, для которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал E_0 $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76$ В, что свидетельствует о его химической неустойчивости и склонности к самопроизвольному окислению, т.е. коррозии. Тем не менее, в определенных условиях (нейтральная среда, способствующая переходу цинка в пассивное состояние, отсут-

¹ В тексте термины “электроположительный компонент” и “электроотрицательный компонент” используются только для характеристики термодинамической вероятности окисления металлов, за основу взяты знаки их стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

стве хлорид-ионов как депассиваторов) латуни обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем чистая медь [7–10].

Аналогичные выводы могут быть сделаны и относительно сплавов Cu–Ni [7–10]. Никель по сравнению с медью – металл, характеризующийся большей электроотрицательностью ($E_0 \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.25 \text{ В}$), т.е. больше склонен к окислению. В связи с этим атомы никеля на поверхности сплава окисляются в первую очередь с образованием оксидной (гидроксидной) пленки, что и приводит к пассивации и уменьшению анодных (коррозионных) токов. С учетом результатов [6, 11, 12] можно полагать, что пассивации подвергается также и та часть поверхности, которая занята атомами меди. Вполне вероятно, что в области потенциалов полной пассивации сплава образуются смешанные оксиды (гидроксиды) меди и никеля. Следует отметить, то наиболее изучен состав поверхностных соединений и их влияние на коррозионно-электрохимические свойства латуни [4, 6], тогда как в этом отношении сплав Cu–Ni остается малоизученным. Сравнительно простой механизм равномерного перехода в раствор ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} наблюдается только в нейтральной среде в отсутствие ионов-депассиваторов. В кислых хлоридных растворах никелевый компонент сплава Cu–Ni растворяется с большей скоростью [13–16].

В настоящей работе исследованы состав и структура поверхностных слоев сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ до и после облучения ионами кислорода. Изучена также ионная модификация коррозионно-электрохимических свойств сплава. Согласно данным [9, 10] медно-никелевый сплав эквивалентного состава, т.е. $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, оказался наиболее коррозионно-стойким, что являлось решающим фактором в выборе объекта исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе выполнения работы проведено исследование химического состава и атомной структуры сплава Cu–Ni при имплантации ионов кислорода в различных режимах облучения. Образцы представляли собой пластины площадью 1 см^2 и толщиной 2 мм, поверхность которых подвергали механической шлифовке, полировке, последующей промывке и обезжириванию этиловым спиртом в ультразвуковой ванне. Сплав Cu–Ni был получен в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона без гомогенизирующего отжига. Состав по данным рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Inrov-X, α -2000) соответствует формуле $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$. Облучение ионами кислорода проводили в ионно-лучевой установке с источником ПИОН-1М в импульсно-периодическом режиме ($\tau = 1 \text{ мс}$, $\nu = 200 \text{ Гц}$). При функционировании

установки могут образоваться атомарные, молекулярные и многозарядные ионы. Образцы облучали однозарядными ионами O^+ , их сепарацию в приборе осуществляли с помощью фильтров Вина в скрещенных электрическом и магнитном полях при подобранных параметрах. В этом случае только ионы с определенной массой и зарядом движутся в ионном источнике по прямолинейной траектории, и их извлекают через соосные диафрагмы в электродах ионной оптики, что обеспечивает однородность пучка, в том числе одинаковое зарядовое состояние.

В результате предварительных опытов было установлено, что максимально высокая для данной установки доза ионов облучения при максимальной энергии потока ионов приводит к созданию достаточно плотных поверхностных слоев. При низкой дозе (10^{15} – 10^{16} см^{-2}) и при малой энергии (менее 10 кэВ) образуются сверхтонкие слои, в которых кислород находится преимущественно в адсорбированном (хемосорбированном) состоянии. Как было показано в ходе дальнейших исследований, некоторые средние режимы оказались оптимальными для создания поверхностных слоев оксида. Для ионной модификации образцов далее был выбран следующий режим облучения: доза $D = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергия ионов $E = 10 \text{ кэВ}$, плотность тока облучения $J = 0.1 \text{ мА/см}^2$.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РФЭС-ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав поверхностных слоев медно-никелевого сплава до и после облучения исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS ($\text{MgK}\alpha$ -излучение для возбуждения спектра фотоэлектронов). Снимали РФЭС-спектры Ni, Cu, $\text{O}1s_{1/2}$ и $\text{C}1s_{1/2}$. Обработку спектральных данных проводили с помощью программы Casa XPS.

Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла $\pm 3\%$. Послойный РФЭС-анализ проведен с помощью распыления (травления) поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см^2 . Скорость травления при используемых параметрах ионной пушки (энергия ионов, плотность тока) определяли экспериментально, измеряя толщину распыленного слоя методом атомно-силовой микроскопии. Измеренная таким образом скорость травления составила $\sim 1 \text{ нм/мин}$. Анализ химического состояния элементов проводили с использованием справочных данных [17], эталонных спектров металлов и их оксидов с применением совместного анализа РФЭС-спектров остав-

ных электронных уровней и оже-спектров *LMM* металлов [18].

На рис. 1а представлено распределение элементов в поверхностных слоях сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ до облучения ионами кислорода. Можно видеть, что поверхностный сверхтонкий слой толщиной не более 2–3 нм обогащен атомами меди. Далее по глубине поверхностного слоя концентрации меди и никеля выравниваются и соответствуют эквивалентному составу сплава. После облучения ионами кислорода в указанном выше режиме (рис. 1б) наблюдается обогащение никелем поверхностного слоя толщиной до 5 нм. Одновременно с этим растет в поверхностном слое и концентрация кислорода. Известно, что сродство к кислороду можно оценить по убыли свободной энергии ($-\Delta G$) образования соответствующих оксидов. Согласно справочным данным [19, 20] величина ΔG равна для CuO – 127.1, для Cu_2O – 146.2, для NiO – 216.1 кДж/м. Можно видеть, что при прочих равных условиях при облучении ионами кислорода термодинамически наиболее вероятно образование оксидных форм никеля, что и будет в дальнейшем показано на основании анализа спектров РФЭ. Можно отметить, что при облучении аргоном с теми же параметрами потока, что и при облучении кислородом, в поверхностных слоях происходит увеличение концентрации меди (рис. 1в). Это подтверждает гипотезу о том, что сегрегация атомов меди в данном сплаве может наблюдаться при энергетическом воздействии на поверхность сплава в отсутствие кислорода, т.е. когда исключен процесс окисления никеля. В слоях толщиной более 5 нм концентрации меди и никеля выравниваются.

На рис. 2 представлены оже-спектры образцов меди *LIV* и $2p_{3/2}$ на нулевой глубине и 0.5 нм, полученные до ионного облучения. Анализ спектра $\text{Cu}2p_{3/2}$ показал, что атомы меди на исходной поверхности сплава не окислены. Это же подтверждают оже-спектры *LIV*, которые однозначно соответствуют металлическому (нуль-валентному) состоянию меди.

На рис. 3 представлены РФЭ-спектры $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\text{O}1s$ сплава Cu-Ni до облучения на поверхности и глубине 0.5 нм. В спектре никеля до ионного травления наблюдается интенсивная компонента 852.8 эВ металлического Ni . Слева в области 855–856 эВ имеется широкий пик, соответствующий слою оксида Ni-O толщиной один–два атомных слоя с хемосорбированным кислородом, который взаимодействует преимущественно с никелем. Не исключено, что здесь может быть тонкий слой гидроксида никеля, так как основной пик кислорода соответствует энергии связи $E_{\text{св}} = 531.6$ эВ, что более характерно для OH- группы или хемосорбированного кислорода. Слабое плечо при 529.7 эВ – характерное положение линии кисло-

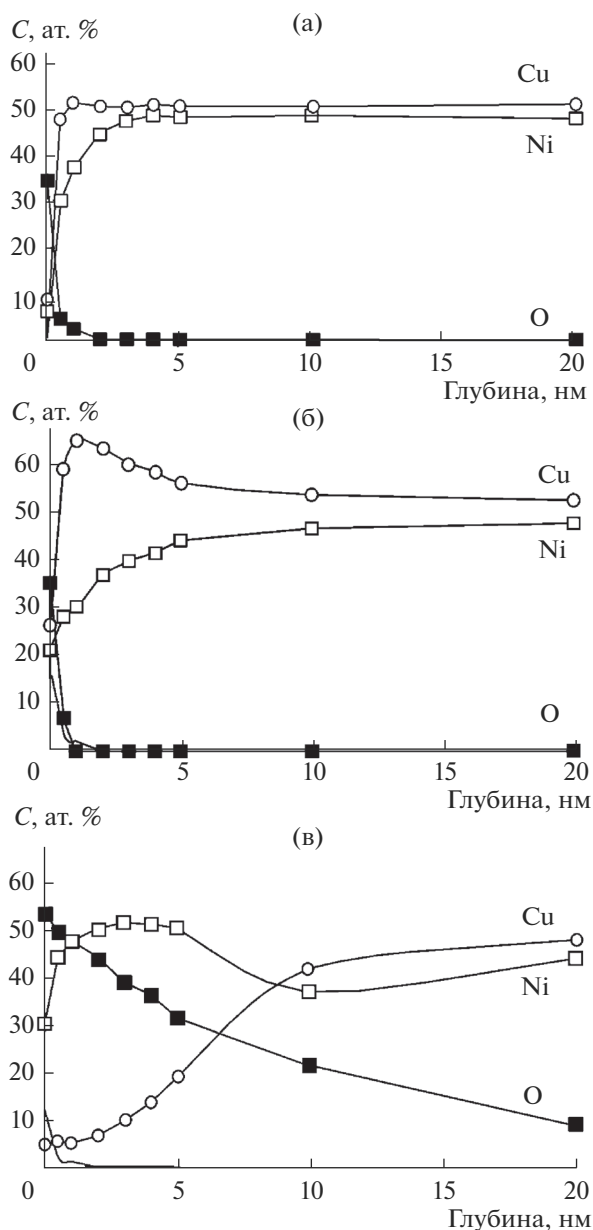


Рис. 1. Распределение элементов в поверхностных слоях сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$: а – в исходном состоянии; б – после облучения ионами O^+ ; в – после облучения ионами Ar^+ .

рода $\text{O}1s$ для связи Ni-O . Таким образом, на поверхности сплава имеется сверхтонкая (1–2 нм) оксидная пленка, под которой неокисленный металл. После кратковременного травления в течение 0.5 мин следы окисленного металла исчезают, а интенсивность пика кислорода спадает до уровня шума.

На рис. 4 представлены спектры $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\text{O}1s$ сплава Cu-Ni после облучения ионами кислорода. На поверхности ионно-модифицированного образца спектр никеля соответствует $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$ (на-

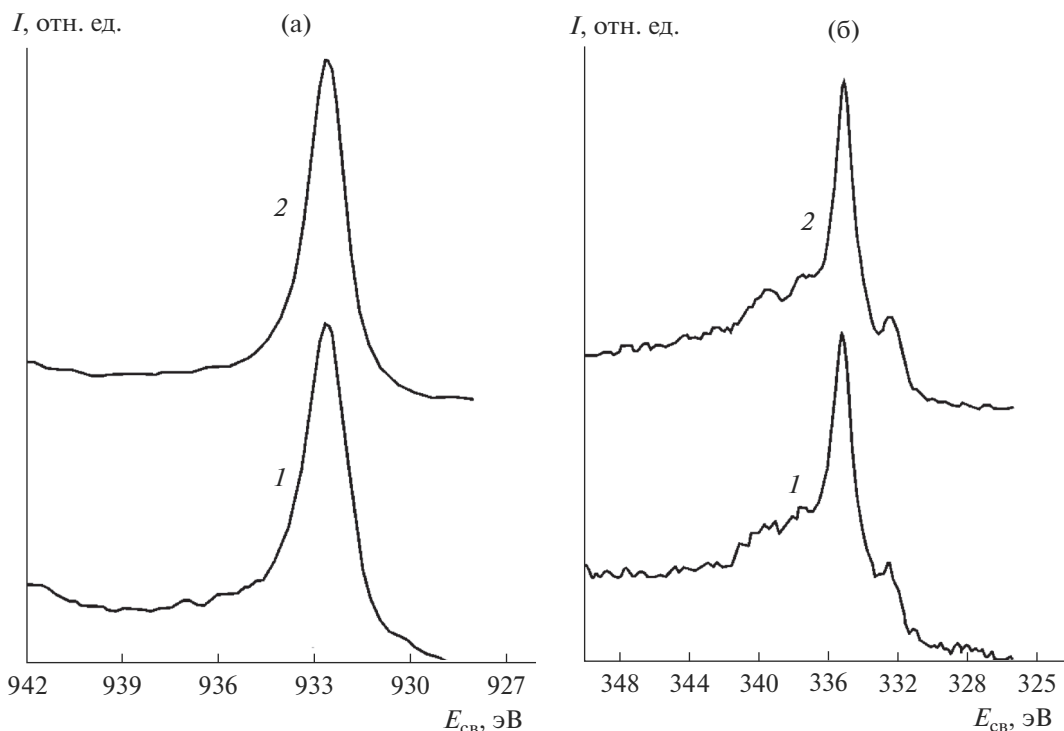


Рис. 2. РФЭ-спектры меди $\text{Cu}2p_{3/2}$ (а) и оже-спектры $\text{Cu}LVV$ (б) на поверхности (1) и глубине 0.5 нм (2).

личие сателлита при 861 эВ и характерное мультиплетное расщепление основного пика 854.4–856.6 эВ). Спектр близок по своим параметрам к аналогичному спектру монооксида никеля. Отлично значение энергии связи $E_{\text{св}}$ основного пика (854.3 эВ), которое меньше значения эталонного стехиометрического NiO (854.6 эВ). Получен характерный двухкомпонентный спектр кислорода, в котором есть основной пик 529.7 эВ (табличное значение NiO) и второй, слабоинтенсивный, при $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ. Можно предположить, что второй пик связан либо с наличием на поверхности адсорбированного кислорода, либо хемосорбированных и/или химически связанных групп OH. При ионном травлении интенсивность пика при $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ уменьшается. После травления в спектре наблюдается смещение пика влево к значению 530.2 эВ, нетипичному для объемных оксидов никеля NiO (529.7 эВ). Можно предположить, что при имплантации кислорода формируется модифицированный слой, структура и состав которого отличны от стандартного монооксида никеля.

На рис. 5 представлены спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}LVV$ после модификации поверхности сплава ионами кислорода. Изначально в спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ наблюдаются два состояния меди: Cu^{2+} (934.3 эВ, которое отличается от стандартного 933.7 эВ для чистого CuO на +0.6 эВ) и Cu^+ . На глубине 0.5 нм

в основном остается только пик при $E_{\text{св}} = 932.8$ эВ. Далее на глубинах 3–7 нм медь постепенно переходит в неокисленное состояние. Соответственно, оже-спектры на поверхности и глубине 0.5 нм также соответствуют окисленной меди, а на глубине 5 нм спектр близок к спектру металлической меди.

Таким образом, из рис. 4, 5 видно, что при имплантации кислорода окисляется преимущественно никель. Имплантация кислорода вызывает обогащение поверхностных слоев никелем – элементом с наибольшим сродством к кислороду. По сравнению с медью никель окисляется до более глубоких слоев. В поверхностных слоях окисленные никель и медь, вероятнее всего, образуют единую структуру Ni–Cu–O, в которую входят катионы обоих металлов. Именно с этим можно связать отличие спектра окисленного никеля от стандартного NiO, а также сдвиг спектра O1s до 530.2 эВ вместо 529.7 эВ. Значение $E_{\text{св}}$ O1s 530.2 эВ не является характерным для объемных стехиометрических оксидов никеля и меди. Таким образом, приведенные данные позволяют утверждать, что облучение ионами кислорода сплава Cu–Ni формирует на его поверхности смешанные слои оксидов меди и никеля. Глубина окисления никеля и концентрация его оксидных форм в поверхностных слоях значительно выше, как и ожидалось, чем в случае меди.

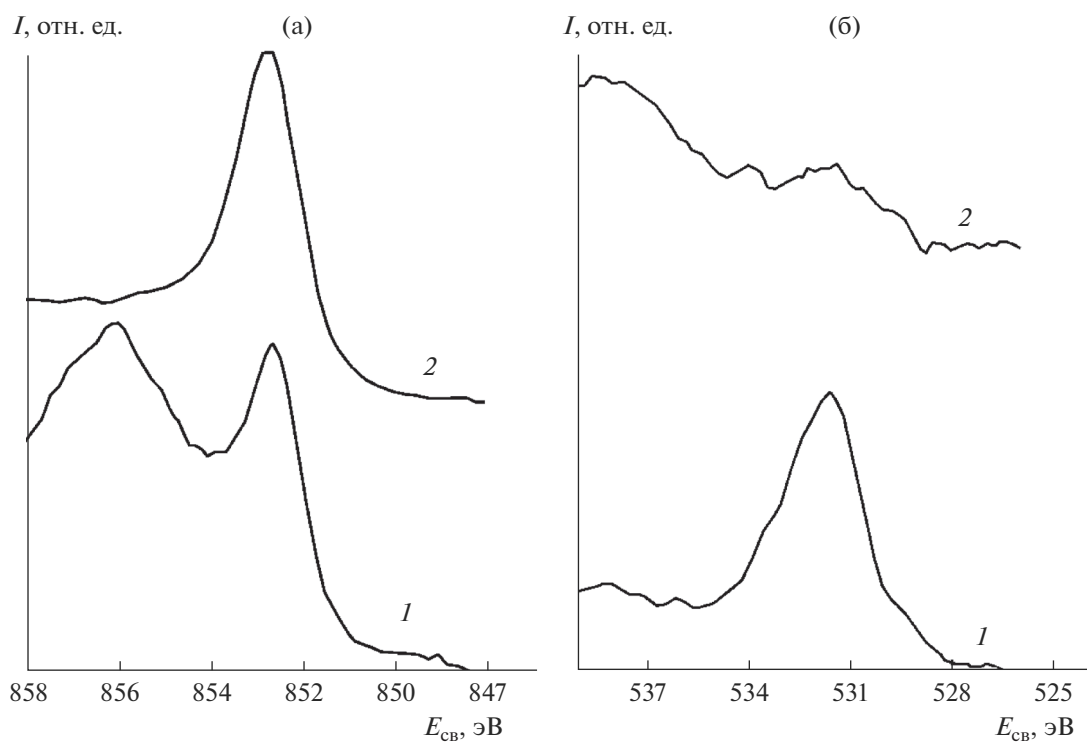


Рис. 3. РФЭ-спектры Ni $2p_{3/2}$ (а) и O1s (б) сплава CuNi в исходном состоянии на поверхности (1) и глубине 0.5 нм (2).

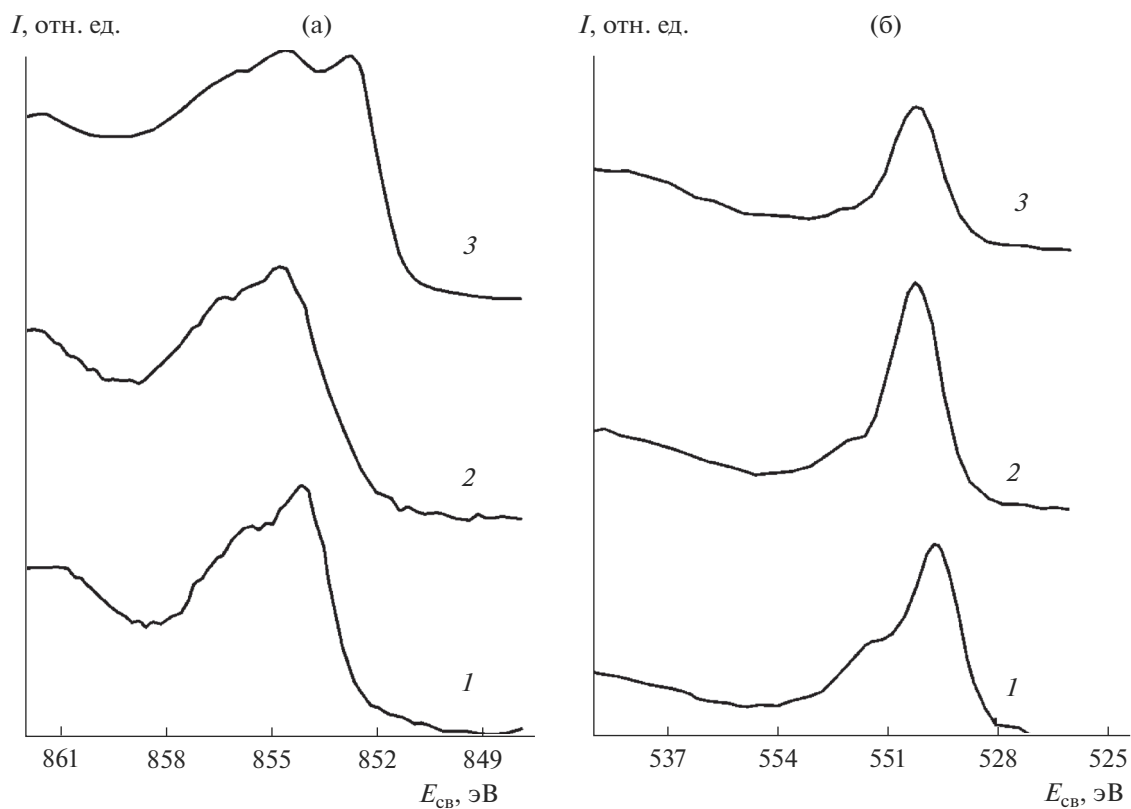


Рис. 4. РФЭ-спектры Ni $2p_{3/2}$ (а) и O1s (б) сплава CuNi после имплантации ионов кислорода на глубине: 0 (1); 0.5 (2), 5 нм (3).

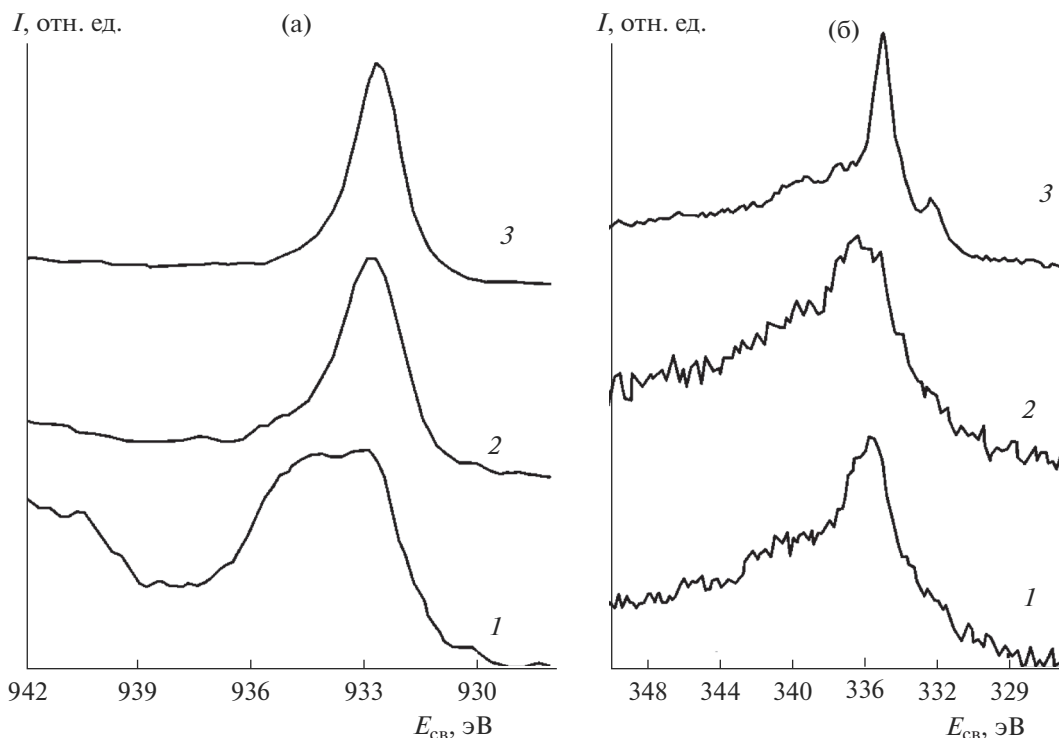


Рис. 5. Спектры $Cu_{2p_{3/2}}$ (а) и CuL_{VV} (б) образца $CuNi$ после имплантации ионов кислорода на глубине: 0 (1); 0.5 (2), 5 нм (3).

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы до и после ионной модификации исследовали путем снятия анодных и катодных потенциодинамических кривых в нейтральной среде боратного буферного раствора при pH 7.4, а также в растворах соляной кислоты и гидроксида калия концентрацией 0.1 М. Использовали потенциостат Eсо-Lab 2А-100 производства малого инновационного предприятия при Удмуртском государственном университете. Растворы готовили на основе дистиллированной воды. Аэрация растворов естественная, температура $20 \pm 2^\circ C$. Использовали стандартную электрохимическую ячейку ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, относительно которого и приведены далее электродные потенциалы в тексте и на рисунках. Скорость сканирования потенциала при снятии потенциодинамических кривых 2 мВ/с.

Рисунки представляют собой вольт-амперные характеристики сплава $Cu-Ni$ до и после облучения ионами кислорода. Перед снятием анодных потенциодинамических кривых электроды после погружения в растворы соответствующих электролитов подвергали катодной поляризации в течение 15 мин при отрицательных потенциалах на 400 мВ ниже, чем стационарный (коррозионный) потенциал в данной среде. Такая катодная “тре-

нировка” образцов, по-видимому, несколько снижала общую концентрацию оксидных форм на поверхности, ответственных за переход образцов в пассивное состояние. Однако было замечено, что именно после такой катодной предварительной обработки анодные участки кривых лучше воспроизводились. В нейтральной и щелочной среде наблюдались участки так называемого “предпассивного” состояния.

Перед снятием катодных поляризационных кривых на электродах задавали отрицательный потенциал на 800 мВ ниже, чем стационарный (коррозионный) потенциал. Далее включали анодную поляризацию, и катодные кривые, таким образом, снимали при изменении отрицательных электродных потенциалов от более низких значений до более высоких. Для удобства обсуждения кривые на графиках строили в традиционной полулогарифмической системе координат, где логарифмы катодных токов, имеющие по физическому смыслу отрицательные значения, определяли без учета знака, т.е. по модулю величины. На рис. 6 представлены анодные поляризационные кривые исходного и облученного ионами кислорода сплава $Cu_{50}Ni_{50}$ в боратном буферном растворе с pH 7.4. Как уже отмечалось, анодные поляризационные кривые снимали, начиная со значений отрицательных потенциалов более низких, чем коррозионный (бестоковый)

потенциал в данных условиях. В связи с этим на рис. 6 приведены также фрагменты катодных участков поляризационных кривых. Экстраполяция линейных участков катодных и анодных кривых до пересечения дает возможность оценить ток и потенциал коррозии [7, 8]. Как показано на рис. 6, коррозионный (бестоковый) потенциал облученного образца смещен приблизительно на 120 мВ в область больших положительных значений, чем потенциал необлученного образца. Одновременно с этим из рисунка следует, что ток коррозии облученного образца уменьшился почти в пять раз. Таким образом, смещение потенциала коррозии облученного образца в положительном направлении свидетельствует о замедлении процесса растворения. Необлученный образец после небольшого участка “предпассивного” растворения сразу же переходит в область пассивации. После облучения область “предпассивного” состояния более протяженная, однако следующий за ним переход в область пассивации демонстрирует несколько меньшие анодные токи. Потенциалы перепассивации поверхности сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ до и после ионной модификации практически одинаковы.

Таким образом, несмотря на то, что в ходе имплантации ионов кислорода изменился состав слоя на поверхности сплава (увеличилась доля оксидно-никелевого компонента), заметного улучшения антикоррозионных свойств сплава достигнуто не было. Тем не менее, можно утверждать, что в условиях самопроизвольной коррозии, благодаря тому, что его исходный бестоковый потенциал находится в области пассивации, ионно-модифицированная поверхность сплава будет проявлять более высокую коррозионную стойкость, чем исходная поверхность.

На рис. 7 представлены катодные поляризационные кривые, полученные с использованием боратного буферного раствора. Учитывая, что этот раствор имел естественную аэрацию, катодный процесс на электродах можно связать с реакцией электровосстановления кислорода:



Из представленных данных следует, что на облученной поверхности сплава Cu-Ni скорость этого процесса значительно выше, чем на исходной поверхности. Так, например, при потенциале $E = -400$ мВ скорость процесса электровосстановления кислорода составляет около 7.5 мкА/см^2 , тогда как на необлученной поверхности – около 4.5 мкА/см^2 . Можно полагать, что оксидные составляющие на поверхности сплава, формирующиеся в ходе имплантации ионов кислорода, усиливают активность поверхности, создают дополнительные активные центры, ускоряющие процесс электровосстановления кислорода. От-

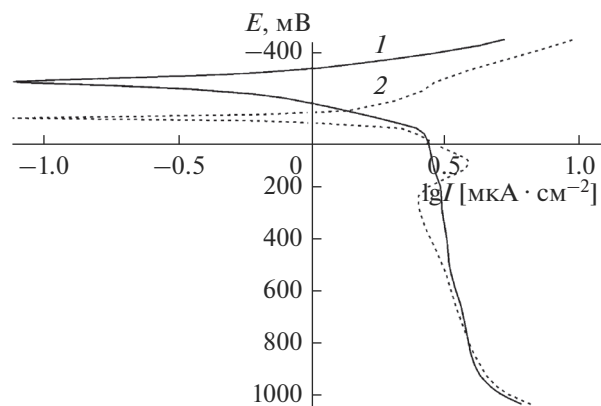


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ в боратном буферном растворе с pH 7.46: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

метим, что согласно [7, 8], электровосстановление молекулярного кислорода протекает через адсорбционные стадии с участием кислорода на поверхности. Представленные на рис. 7 катодные поляризационные кривые находятся в области потенциалов, далекой от предельного диффузионного тока кислорода. Это дает основание считать, что полученные результаты соответствуют протеканию процесса в кинетической области. При переходе к щелочной среде для облученного образца также наблюдается смещение коррозионного потенциала в положительном направлении (рис. 8). Это свидетельствует о суммарном торможении коррозионного процесса в отсутствие поляризации электрода. Как видно из рис. 8, в этом случае более заметно влияние облучения на поведение анода в сплаве. Как и ожидалось, медно-никелевый сплав в исходном состоянии в щелочной среде находится в пассивном состоянии. Оно может быть связано с наличием поверхностных оксидных или гидроксидных слоев. После облучения ионами кислорода медно-никелевый сплав приобретает еще большую способность к переходу в пассивное состояние. Так, при потенциале 200 мВ анодный ток на поверхности облученного образца почти на порядок меньше, чем на поверхности необлученного. Более того, в случае облученного образца переход в состояние перепассивации также характеризуется более высокими потенциалами на аноде. Все это говорит о том, что в ходе облучения ионами кислорода на поверхности медно-никелевого сплава создаются адсорбционные или химически связанные слои оксида, способствующие резкому замедлению процесса на аноде и повышению коррозионной стойкости этого сплава. В данном случае рост концентрации гидроксид-ионов при переходе в щелочной раствор и наличие сформированных оксидных (гидроксидных) слоев действуют в на-

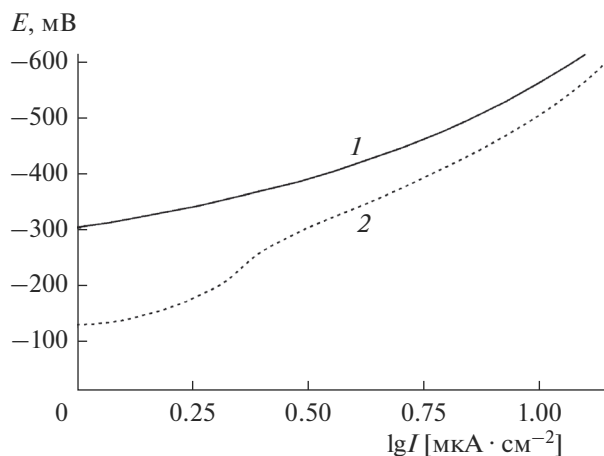


Рис. 7. Катодные поляризационные кривые образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ в боратном буферном растворе с pH 7.46: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

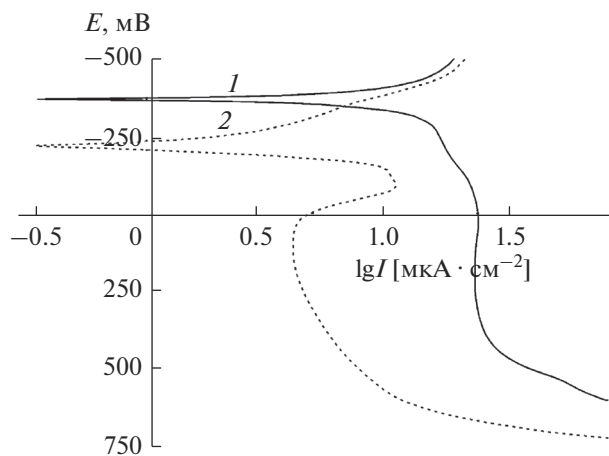
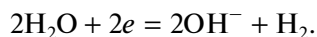


Рис. 8. Анодные поляризационные кривые образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ в растворе KOH концентрации 0.1 М: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

правлении повышения коррозионной стойкости сплава.

На рис. 9 представлены катодные поляризационные кривые в щелочной среде. В данных условиях реакция на катоде может преимущественно проходить по механизму восстановления молекул воды [7, 8]:



Из рис. 9 видно, что перенапряжение данной реакции на поверхности сплава после ионной модификации значительно ниже. Так, например, катодный ток плотностью 4.6 мкА/см^2 на необлученном образце наблюдается при $E = -380 \text{ мВ}$, тогда как на облученном при заметно меньшем потенциале на катоде $E = -295 \text{ мВ}$. Учитывая благоприятное действие имплантации ионов кислорода на скорость данного процесса, можно считать, что это связано с улучшением адсорбции и активации молекул воды, участвующих в разряде, на оксидных (гидроксидных) активных центрах.

На рис. 10 показаны кривые поляризации анода в растворе HCl концентрацией 0.1 М для сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ до и после облучения. Кислая среда при наличии депассивирующих ионов хлорида препятствует переходу сплава Cu–Ni как в исходном состоянии, так и после имплантации ионов кислорода в пассивное состояние. При изучении анодного растворения сплава $\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{70}$ [11, 12] в кислых хлоридных растворах было показано, что никелевая и медная составляющие этого сплава растворяются с одинаковой скоростью. Иначе говоря, под влиянием анионов хлорида скорость окисления электроположительного компонента (Cu) выше, чем в отсутствие хлоридов. Что касается электроотрицательного компонента (Ni), наличие хлорид-ионов хотя и ухудшает пассив-

ность поверхности этого металла, тем не менее, скорость его переноса в раствор все же сохраняется на уровне электроположительного компонента. Если учесть, что концентрация никеля в этом сплаве в два раза выше, чем меди, можно говорить о некотором селективном ускорении перехода меди в раствор. Из рис. 10 можно видеть, что, хотя ионная модификация способствовала образованию оксидных форм и меди, и никеля, однако присутствие хорошо адсорбирующихся анионов хлорида как депассиваторов в кислой хлоридной среде свидетельствует о неэффективности облучения сплава ионами кислорода. Хорошо видно, что облученный и необлученный сплавы растворяются практически с одинаковой скоро-

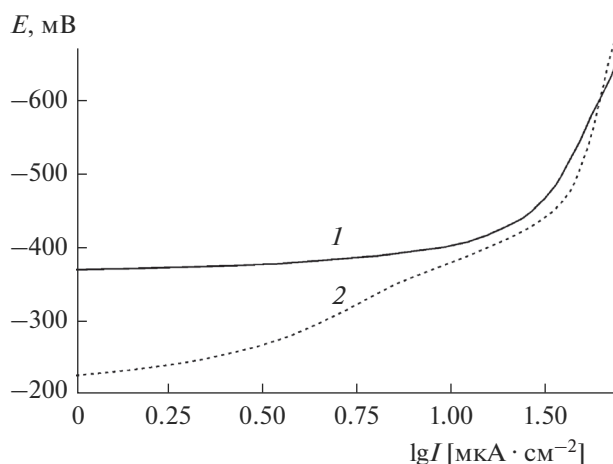


Рис. 9. Катодные поляризационные кривые образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ в растворе KOH концентрации 0.1 М: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

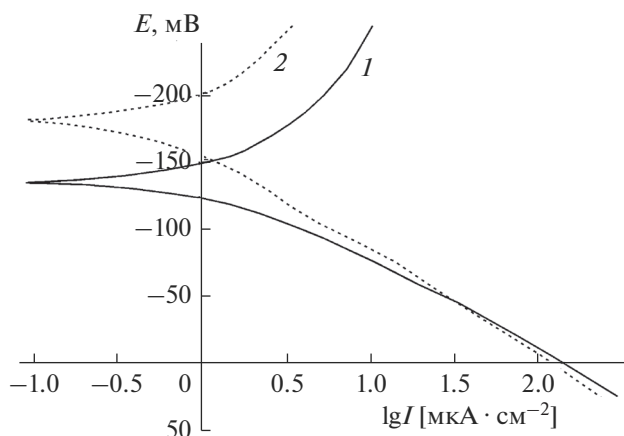


Рис. 10. Анодные поляризационные кривые образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ в растворе HCl концентрации 0.1 М: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

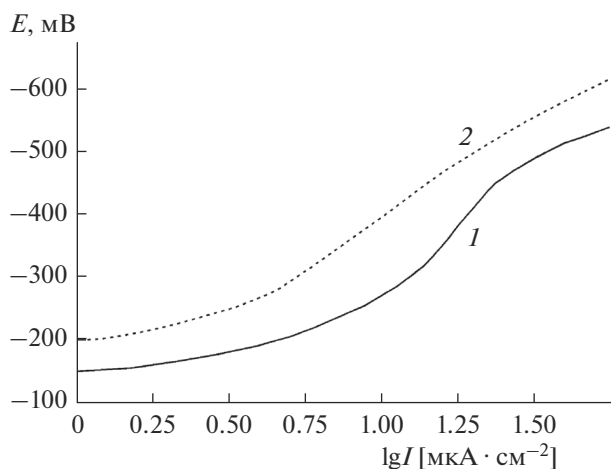
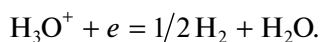


Рис. 11. Катодные поляризационные кривые образцов сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ в растворе HCl концентрацией 0.1 М: 1 – исходная поверхность; 2 – после облучения ионами кислорода.

стью. Что касается коррозионного потенциала, то можно видеть, что после облучения ионами кислорода этот потенциал смещается в отрицательном направлении (к катоду). Это явный признак снижения коррозионной стойкости данного образца в рассматриваемых условиях.

На рис. 11 представлены кривые поляризации катодов в растворе HCl концентрацией 0.1 М сплава до и после облучения ионами кислорода. Можно видеть, что ионная имплантация кислорода приводит к росту перенапряжения выделения водорода на катоде, которое в кислых средах можно представить реакцией электрохимического разряда ионов гидроксония [7]:



Иначе говоря, наличие на поверхности хлорид-ионов, а в случае облученного образца и различных оксидных форм металлов (или, возможно, адсорбированного кислорода) замедляет указанный процесс.

Таким образом, электрохимические исследования показали, что влияние облучения сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ ионами кислорода неоднозначно влияет на коррозионно-электрохимические свойства поверхности. Конечный результат влияния зависит от природы частиц, находящихся на поверхности, анионного состава и pH среды, и, как следствие, механизма электрохимического процесса.

ВЫВОДЫ

Методом РФЭС и оже-спектроскопии показано, что в исходном состоянии состав поверхностных слоев сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ совпадает с объемным содержанием элементов. Облучение ионами кислорода приводит к преимущественному окислению никелевой составляющей сплава. Оксидные формы никеля, а также хемосорбированный кислород концентрируются в основном на поверхности сплава. Образующиеся оксидные (гидроксидные) слои способствуют улучшению пассивационных свойств сплава в щелочной среде, что приводит к существенному уменьшению токов анодного растворения. В нейтральной среде влияние имплантации кислорода на анодное растворение и самопроизвольную коррозию сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ менее заметно.

Показано, что имплантация кислорода и связанное с этим образование оксидных (гидроксидных) слоев преимущественно никеля приводит к повышению электрохимической активности поверхности сплава в реакции электровосстановления кислорода. Данное явление может быть связано с тем, что имплантация кислорода приводит к созданию на поверхности сплава дополнительных адсорбционных и электрохимически активных центров. Не исключено, что с этим связано также заметное снижение перенапряжения при выделении водорода на катоде в щелочных средах, где в разряде участвуют молекулы воды.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по плану НИР (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0) и проекта Президиума РАН (№ 18-10-2-25).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгopудный: Интеллект, 2011. 564 с.
2. Kolotyrykin V.I., Knyazheva V.M. // Protection of Metals. 1991. V. 27. № 2. P. 141.

3. Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 9. С. 21.
4. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
5. Шухардин С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Москва: Наука, 1979. 248 с.
6. Акимов А.Г., Астафьев М.Г. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т. 7. М.: ВИНТИ, 1978. С. 62.
7. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л: Химия, 1973. 264 с.
8. Kaesche H. Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und Aktuelle Probleme. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 563 p.
9. Corrosion. / Ed. Shrier L.L. London, Boston: Butterworths, 1981. 632 p.
10. Todt F. Korrosion und Korrosionsschutz. Berlin: Walter de Gruyter, 1961.
11. Золотарев В.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 5. С. 723.
12. Лосев В.В., Пчельников А.П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1979. С. 62.
13. Bockris J. O'M., Rubin B.T., Despic A., Lovrecek B. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. P. 973.
14. Takasu Y., Maru S., Matsuda Y. // Corrosion Engin. 1974. V. 23. P. 621.
15. Kear G., Barker B.D., Stokes K., Walsh F.C. // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. № 7. P. 659.
16. Shih H., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 8. P. 1949.
17. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М.: Химия, 1984. 256 с.
18. Бриггс Д., Сух М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
19. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справ. термодинамических величин. Ленинград: Энергоатомиздат, 1989. 239 с.
20. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. S. 2. P. 2.

The Effect of the Oxygen Ion Implantation on the Surface Composition and Corrosion-Electrochemical Properties of the Cu₅₀Ni₅₀ Alloy

F. Z. Gil'mutdinov¹, T. S. Kartapova¹, O. R. Bakieva^{1, 2, *}, V. L. Vorob'ev¹, A. A. Kolotov¹,
E. M. Borisova², S. M. Reshetnikov^{1, 2}

¹Udmurt Federal Research Center of Ural Branch of RAS, Izhevsk, 426000 Russia

²Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia

*e-mail: ftiran@mail.ru

The effect of the oxygen ion implantation on the composition and some properties of the layer formed on the surface of Cu₅₀Ni₅₀ alloy are studied. Irradiation with oxygen ions are shown to lead to preferential oxidation of nickel, the most electronegative component. The nickel oxide forms are segregated mainly on the alloy surface. The forming of oxide layers allows improving the passivation of the alloy and reducing the anodic currents of dissolution in an alkaline medium. In acidic and neutral media, the effect of oxygen implantation is less significant. Oxygen implantation results in an increase in the electrochemical activity of the alloy in the reaction of oxygen electroreduction.

Keywords: surface, electrochemical corrosion, oxides, ion implantation, Cu–Ni alloy, chemical bond.

УДК 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПЕРФОРИРОВАНИЯ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

© 2020 г. Г. М. Филиппов^{а, *}, В. А. Александров^б, А. В. Степанов^с

^аЧебоксарский институт (филиал) “Московский политехнический университет”, Чебоксары, 428000 Россия

^бЧувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, 428000 Россия

^сЧувашская государственная сельскохозяйственная академия, Чебоксары, 428000 Россия

*e-mail: filippov38-gm@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2018 г.

После доработки 18.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Исследуется процесс перфорирования пленки нанометровой толщины при прохождении волнового пакета многозарядного иона. Показано, что значительное влияние на процесс перфорирования оказывает резонансное поведение колебаний диска, высвобождаемого из пленки. Механизм резонанса основан на процессе, известном под названием “push-pull” (по русски “тяги-толкай”). Предложена модель силы поляризационного взаимодействия пленки с волновым пакетом частицы. Модель позволяет получить оценку порогового значения силы, необходимой для образования поры при пролете многозарядного иона через пленку.

Ключевые слова: тонкие пленки, пористые структуры, волновой пакет, поляризационные поля и силы.

DOI: 10.31857/S1028096019120094

ВВЕДЕНИЕ

Одним из быстро развивающихся направлений в современной микроэлектронике и нарождающейся нанотехнологии является создание пленочных мембран различного назначения. Речь идет о мембранах столь малой толщины (иногда толщиной всего лишь в один атом), что само наблюдение явлений в столь малых структурах совсем недавно казалось практически невыполнимым. Зачастую наблюдения ведутся на молекулярном и даже на атомном уровне. Например, создавая нанопоры в графене, авторы работы [1] исследовали селективность получаемых таким образом мембран по отношению к прохождению различных молекулярных и атомных ионов. Было показано, что в таких прочных пленках, как графен, явление порообразования не наблюдается. Тем не менее, в пленках менее прочных (рыхлых) и полученных авторами работы [2] посредством специальных процедур, вышеупомянутое явление было с очевидностью продемонстрировано.

Мембраны применяются для опреснения морской воды [3]. К этому же направлению исследований относятся работы [4–15]. В недавней работе [16] группа ученых из Германии получила результаты относительно прохождения как многозарядных ионов (НСI), так и ускоренных тяжелых

ионов (SHI) через ультратонкие пленки различных соединений. Как оказалось, эффект образования пор при таком воздействии на пленку существенно зависит не только от величины заряда или энергии проходящих ионов, но также и от химического состава пленок. Авторы смогли создать микрошпицы на поверхности ВаF₂, используя НСИ гораздо более высокой потенциальной энергии ($E_p = 73.2$ кэВ), чем в предыдущих экспериментах. Эти структуры аналогичны тем, которые наблюдаются в СаF₂. Кроме того, наблюдались дополнительные пирамидальные ямки в ВаF₂ и СаF₂ после облучения НСИ с потенциальными энергиями ниже порога для создания шипов. Кинетическая энергия НСИ увеличивает повреждение решетки и, следовательно, ее способность к травлению. При постоянной кинетической энергии размер ямки увеличивается в зависимости от потенциальной энергии. При отжиге нанометрового объема, ответственного за формирование микрошпицов, для травления требуется создание агрегатов дефектов, и тем самым наблюдаются треугольные ямы травления. Сходство между НСИ и SHI в производстве сильных электронных возбуждений в области воздействия было подтверждено наблюдением одинаковых структур в обоих случаях.

Таким образом, совокупность упомянутых экспериментальных данных требует объяснения возможности образования пор при прохождении через пленки ионов с большим зарядом в одних случаях, и отсутствия такой возможности в других. Как нам удалось выяснить, особенно важное значение для порообразования имеет относительная слабость межмолекулярных сил, действующих между частями пленки. Так, например, не имеет смысла говорить о возможности данного эффекта в такой прочной структуре, которой является графен.

В статье используются атомные единицы измерения.

МОДЕЛЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОЛНОВОГО ПАКЕТА МНОГОЗАРЯДНОГО ИОНА НА ТОНКУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПЛЕНКУ

Рассмотрим волновой пакет многозарядного иона Z , имеющий гауссово распределение плотности заряда $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \exp(-r^2/2\delta^2)$, где δ – ширина пакета, одинаковая по всем трем направлениям. На расстоянии z_0 от центра пакета находится полупространство, заполненное однородным диэлектриком с диэлектрической функцией $\epsilon = 1 - \omega_0^2/(\omega^2 + \omega_0^2 - \omega_k^2)$, где ω – частота, \mathbf{k} – волновой вектор, $\omega_0 = \sqrt{4\pi n/m}$, $\omega_k = \omega_0 + 0.005 + k^2/2m$, m – эффективная масса электронов, n – их концентрация. Выбираем в атомных единицах $m = 1$, $\omega_0 = 0.7$. В работе [17] было получено выражение для силы поляризационного притяжения к пакету многозарядного иона диска радиуса R на плоской границе раздела сред. Расчет силы выполнен на основе законов классической электродинамики поляризующихся сплошных сред с учетом дисперсии диэлектрической проницаемости. В процессе перфорирования тонкой пленки сила приложена к периметру будущей поры радиуса R , где и происходит разрыв связей, удерживающих диск в пленке. Для удельной силы, отнесенной к единице длины периметра будущей поры, используем выражение ($z_0 > 0$):

$$f = -\frac{Z^2}{8\pi R_0} \int k_{\parallel} dk_{\parallel} e^{k_{\parallel}^2 \delta^2 / 2} \times \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{z_0}{\sqrt{2}\delta} - k_{\parallel} \delta / \sqrt{2}\right) \right] \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} F(K, k_{\parallel}), \quad (1)$$

где

$$F(R, k_{\parallel}) = \left\{ e^{-2k_{\parallel} z_0} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{z_0}{\sqrt{2}\delta} - k_{\parallel} \delta / \sqrt{2}\right) \right] + 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z_0}{\sqrt{2}\delta} + k_{\parallel} \delta / \sqrt{2}\right) \right\} \int_0^{R^2/2\delta^2} dy y^{-y} J_0(k_{\parallel} \delta \sqrt{2y}).$$

Здесь $\operatorname{erf}(x)$ – интеграл ошибок, $J_0(x)$ – функция Бесселя нулевого порядка. Поскольку скорость налетающего пакета в анализируемых экспериментах невелика, рассмотрим стационарную поляризационную силу для $v = 0$. В этом случае $\omega = k_{\parallel} v = 0$ и ϵ представляет собой низкочастотный предел диэлектрической функции. Отметим, что сила (1) практически не зависит от ϵ , поскольку для выбранного значения $\epsilon \approx 80$ величина $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) \approx 1$. Зависимость $f(z_0)$ для пакета иона с параметрами $Z = 35$, $\delta = 50$, $R = 50$ имеет вид, показанный на рис. 1. Данная поляризационная сила имеет кулоновское поведение при больших расстояниях от центра волнового пакета до полупространства, заполненного диэлектриком, показанное на рис. 2. Точками изображена

аппроксимация $1.5 \times 10^{-4} / (z_0/\delta)^2$. Видно, что, начиная с $z_0/\delta \approx 2$, сила взаимодействия приобретает выраженный кулоновский характер. Такое поведение свойственно взаимодействию точечного заряда со своим зеркальным изображением с тем отличием, что сила составляет 38.4% от чисто кулоновской. Данное обстоятельство связано с отличием от металлоподобного поведения диэлектрика в заданной выше его модели. На рис. 3 показана зависимость максимального значения удельной силы f от δ (после оптимизации по z_0 и R). Оказалось, что практически независимо от δ , оптимальные значения расстояния от центра пакета до границы раздела сред и радиуса будущей поры, обеспечивающие максимальное значение удельной силы, составляют $z_0 = 0.54\delta$, $R = 1.31\delta$. Пороговому значению силы, необходимому для перфорации пленки, равному 3.2×10^{-5} (см. численную оценку в [18]), соответствует $\delta = 70$ ат. ед.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСА ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ПРИ ДВИЖЕНИИ ВОЛНОВОГО ПАКЕТА ЧАСТИЦЫ ЧЕРЕЗ ТОНКУЮ ПЛЕНКУ

Методом численного моделирования найдем переданную энергию при движении волнового пакета многозарядного иона через тонкую пленку. Будем считать, что ион движется с постоянной скоростью перпендикулярно пленке. Весь диск будущей поры движется как одно целое в направлении, перпендикулярном пленке, будучи “подвешен” на пружине с жесткостью, соответствующей

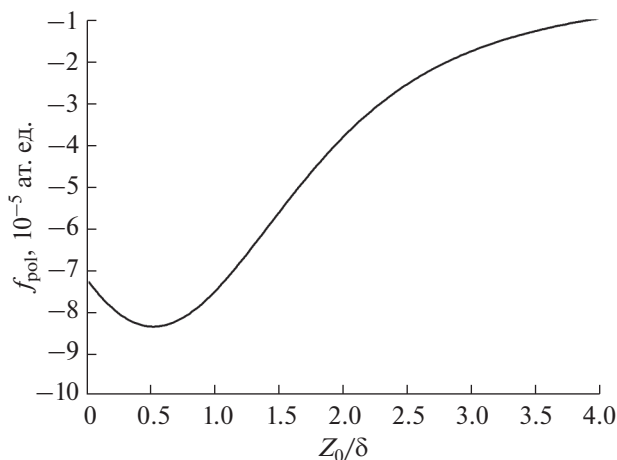


Рис. 1. Поляризационная сила, отнесенная к единице периметра будущей поры. Волновой пакет иона имеет параметры $Z = 35$, $\delta = 50$, $R = 50$.

шей суммарной жесткости связей в поперечном направлении, удерживающих диск в пленке. Поскольку ион при пролете через пленку все время притягивает диск будущей поры к себе, возможно наступление резонанса, когда ион и диск движутся согласованно и передача энергии диску будет максимальна.

Для проведения численного расчета необходимо решить ряд проблем. Во-первых, выражение для силы (1) получено в модели взаимодействия пакета иона с полупространством, заполненным диэлектриком. У нас взаимодействие происходит с тонкой пленкой. Оценки показывают, что толщина пленки достаточно велика (порядка 1 нм), поэтому силовое воздействие пакета на пленку будет практически таким же, как на полупространство. Во-вторых, желательно аппроксимировать поляризационную силу (1) каким-либо простым выражением для ускорения численного расчета. Оказалось, что хорошей аппроксимацией для максимальной (оптимизированной по радиусу будущей поры $R = 1.31\delta$) удельной силы взаимодействия диска будущей поры с пакетом иона в зависимости от расстояния от центра пакета до поверхности раздела z_0 является формула $f(x) = f(0)\exp[-x(x - 1.06)/2]$, где $x = z_0/\delta$. Значение $f(0)$ рассчитывается по формуле (1). В-третьих, поскольку пленка тонкая (по сравнению с размером волнового пакета иона), необходимо учесть, что части пакета, находящиеся по разные стороны пленки, оказывают силовое воздействие в разных направлениях. Поэтому, в частности, при прохождении центра пакета через пленку сила должна обратиться в ноль. Численный расчет показал, что итоговая аппроксимация удельной поляризационной силы взаимодействия пакета с тонкой пленкой имеет вид $f(0)(\exp[-x(x - 1.06)/2] -$

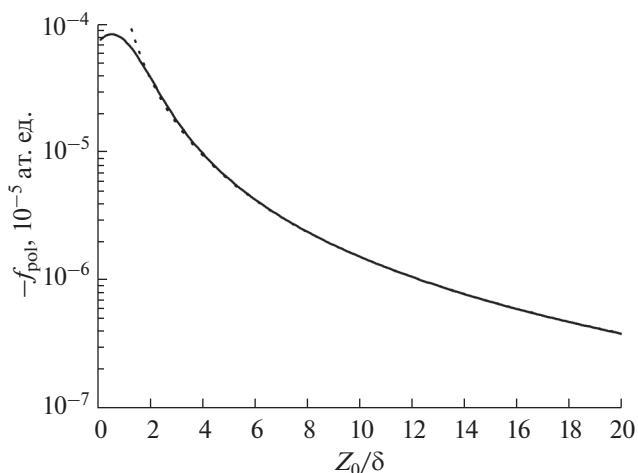


Рис. 2. Поляризационная сила, отнесенная к единице периметра будущей поры. Исследуется область больших z_0 . Волновой пакет иона имеет параметры $Z = 35$, $\delta = 50$, $R = 50$. Точками изображена аппроксимация $1.5 \times 10^{-4} / (z_0/\delta)^2$.

$-\exp[-x(x + 1.06)/2])$. Зависимость данной силы от $z_0 > 0$ показана на рис. 4. Когда центр пакета при динамике окажется по другую сторону пленки, сила поменяет знак. Видно, что полная сила поляризационного взаимодействия волнового пакета иона с тонкой пленкой (сплошная кривая) равна нулю в нуле и имеет почти в 2 раза меньшую амплитуду по сравнению с расчетом (1) (точки) для случая полупространства. Эти силы практически не отличаются друг от друга, начиная с $z_0 = 2\delta$.

Резонанс по ν при передаче энергии от движущегося иона диску будущей поры в пленке пока-

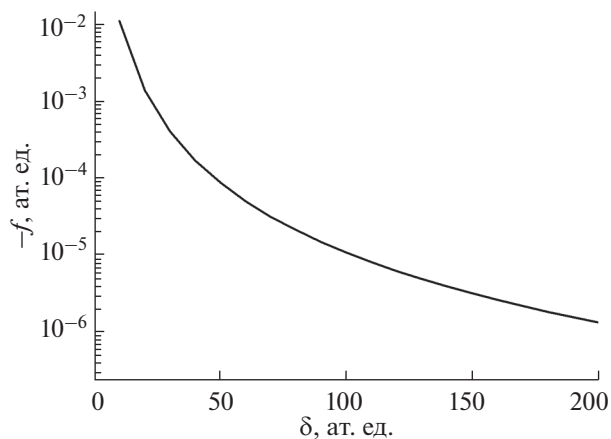


Рис. 3. Максимальная (оптимизированная по z_0 и R) поляризационная сила, отнесенная к единице периметра будущей поры. Волновой пакет иона имеет $Z = 35$.

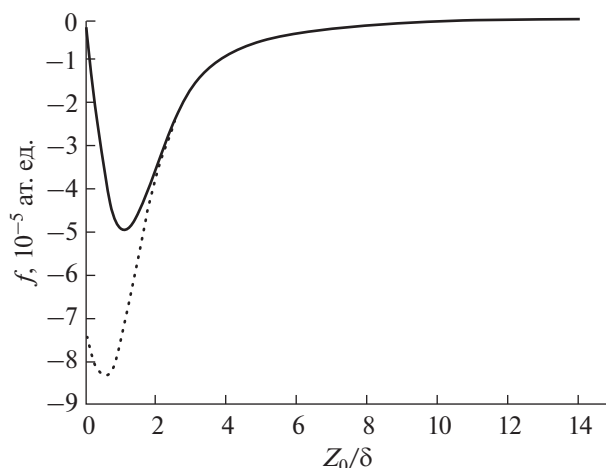


Рис. 4. Итоговая сила поляризационного взаимодействия волнового пакета иона с тонкой пленкой (сплошная кривая). Точками показан расчет по формуле (1).

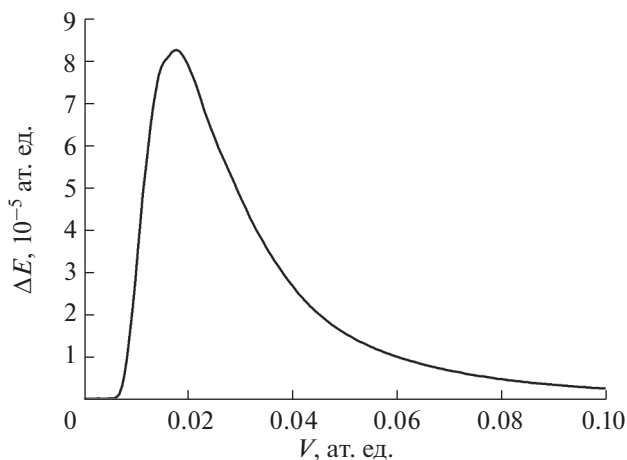


Рис. 5. Зависимость переданной энергии диску будущей поры при пролете иона $Z = 35$ через тонкую пленку. Параметры: $\delta = 50$ ат. ед., $R = \delta$.

зан на рис. 5. Пленка была взята из работы [2] — очень “рыхлая” пленка толщиной порядка 1 нм с пороговым значением силы, необходимой для перфорации, равным 3.2×10^{-5} [18]. Мы моделировали связи, удерживающие диск будущей поры, как обычные С—С-связи в графене с уменьшением их количества в 20 раз, чтобы передать “рыхлость” пленки, и вероятную слабость связей в ней. По результатам численного расчета переданная энергия оказалась равной $E_{\max} = 7.9 \times 10^{-5}$, резонансная скорость иона $v = 0.002$, резонансная амплитуда колебаний равна 0.0035. Виден четкий резонанс, но передача энергии очень невелика. Амплитуда колебаний тоже невелика, поэтому ковалентные

связи, скорее всего, не порвутся. Поэтому можно предположить, что значительная часть связей в такой “рыхлой” пленке [2] имеет Ван-дер-Ваальсовский характер и допускает разрыв при значительно меньших силовых воздействиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что электрическое поляризационное поле, производимое движущимся волновым пакетом многозарядного иона, оказывается способным создавать поры в ультратонкой углеродной пленке при прохождении волнового пакета иона через нее.

Проведенная оценка поляризационных свойств пленки приводит к выводу о том, что основная часть связей в модели пленки, использованной нами в последнем исследовании, относилась к типу Ван-дер-Ваальса.

Зафиксированные в работе [2] резонансы в явлении образования пор в ультратонкой углеродной пленке при прохождении через нее массивных атомных ионов с большими зарядами могут быть объяснены в рамках теории, основывающейся на законах квантовой механики и классической электродинамики.

Для более полного качественного и количественного объяснения всей совокупности экспериментальных данных необходимо иметь больше информации относительно структурных и поляризационных свойств углеродных нанопленок, использованных экспериментаторами в работах по прохождению ионов ксенона через пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rollings R.C., Kuan A.T., Golovchenko J.A.* // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 11408. <https://doi.org/10.1038/ncomms11408>
2. *Wilhelm R.A., Gruber E., Ritter R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. № 15. P. 153201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.153201>
3. *Cohen-Tanugi D., Grossman J.C.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 7. P. 074704. <https://doi.org/10.1063/1.4892638>
4. *Goban A., Choi K.S., Alton D.J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. № 3. P. 033603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.033603>
5. *Kimble H.J.* // Nature. 2008. V. 453. P. 1023. <https://doi.org/10.1038/nature07127>
6. *Sint K., Wang B., Král P.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 49. P. 16448. <https://doi.org/10.1021/ja804409f>
7. *Samin S., van Roij R.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. № 1. P. 014502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.014502>
8. *Malpetti D., Roscilde T.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. № 13. P. 130401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.130401>

9. *Skoulidas A.I., Ackerman D.M., Johnson J.K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 18. P. 185901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.185901>
10. *Zami-Pierre F., de Loubens R., Quintard M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. № 7. P. 074502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.074502>
11. *Rubin S., Suss M.E., Biesheuvel P.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. № 23. P. 234502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.234502>
12. *Nicholl R.J.T., Lavrik N.V., Vlasiouk I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. № 26. P. 266101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.266101>
13. *Kumar R.T.R., Badel X., Viktor G. et al.* // Nanotechnology. 2005. V. 16. № 9. P. 1697. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/9/048>
14. *Eck W., Küller A., Grunze M. et al.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. № 21. P. 2583. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.08.005>
15. *Matei D.G., Muzik H., Götzhäuser A. et al.* // Langmuir. 2012. V. 28. № 39. P. 13905. <https://doi.org/10.1021/la302821w>
16. *El-Said A.S., Heller R., Wilhelm R.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 310. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.083>
17. *Filippov G.M.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 155. <https://doi.org/10.3103/S1062873818020090>
18. *Filippov G.M., Aleksandrov V.A., Lysova I.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 183. <https://doi.org/10.3103/S1062873818020107>

Resonant Phenomena Investigation in the Process of Thin Film Perforation at the Passage of High Charged Ions

G. M. Filippov^{1, *}, V. A. Aleksandrov², A. V. Stepanov³

¹*Cheboksary Institute (branch) Moscow Polytechnic University, Cheboksary, 428000 Russia*

²*Chuvash state University. I. N. Ulyanova, Cheboksary, 428000 Russia*

³*Chuvash state agricultural Academy, Cheboksary, 428000 Russia*

*e-mail: filippov38-gm@yandex.ru

The process of nanometer thickness film perforation during the passage of a wave packet of a multicharged ion is investigated. It is shown that the resonance of vibrations of the disc released from the film has a significant effect on the perforation process. A model of the polarization interaction force of the film with the wave package of the particle is proposed.

Keywords: thin films, porous structures, wave packet, polarization fields and forces.

УДК 538.971

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ПЛАЗМЕ ВЧ-РАЗРЯДА

© 2020 г. Ю. П. Шаркеев^{a, b}, К. С. Попова^{a, *}, К. А. Просолов^{a, b, **},
Е. Freimanis^c, Yu. Dekhtyar^c, И. А. Хлусов^{b, d}

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

^cInstitute of Biomedical Engineering and Nanotechnologies, Riga Technical University, Riga, LV-1658 Latvia

^dСибирский государственный медицинский университет, Томск, 634050 Россия

*E-mail: kseniya@ispms.tsc.ru

**E-mail: konstprosolv@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2019 г.

После доработки 17.02.2019 г.

Принята к публикации 17.02.2019 г.

Выполнены исследования взаимосвязи электрического потенциала поверхности электретных кальций-фосфатных покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления, и топографии поверхности покрытия. Определено, что распределение электрического потенциала по поверхности покрытия имеет неравномерный характер: его максимальная величина локализована вблизи структурных элементов (вершин) поверхности покрытия с более высоким значением остроты пика. Точки поверхности покрытия с максимальным потенциалом в диапазоне 670–900 мВ соответствуют рельефу с локализацией точек с высотой 77–326 нм. Более высокие значения работы выхода электронов с поверхности покрытия, по сравнению с работой выхода с поверхности без покрытия (титана) соответствуют эффекту усиления эффекта адгезии остеообластов и остеокластов к поверхности кальций-фосфатных покрытий.

Ключевые слова: ВЧ-магнетронное покрытие, электрический потенциал, поверхностная топография, острота пика, фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, зонд Кельвина.

DOI: 10.31857/S102809602001015X

ВВЕДЕНИЕ

Создание биосовместимых материалов для долговременного восстановления и замены костных тканей человека является одной из приоритетных задач медицинского материаловедения. Наиболее распространенными и широко используемыми материалами для этой цели до настоящего времени считались металлические материалы в силу их высоких прочностных характеристик и относительно низкой стоимости. Для придания биосовместимости, химико-биологического подобия костной ткани и управления свойствами имплантатов выполняют модификацию их поверхности путем формирования покрытий, в том числе на основе фосфатов кальция [1]. Существует ряд методов, позволяющих получать такие покрытия: микродуговое или плазменно-электролитическое оксидирование, лазерная абляция, золь-гель метод, метод ВЧ-магнетронного распы-

ления и др. [2]. Последний отличается от остальных методов модификации поверхности возможностью управлять толщиной покрытия в нанометровом диапазоне и создавать заданную периодическую структуру, например, путем использования шаблонов для напыления [3], а также высокой степенью адгезии покрытия к подложке.

В исследованиях, проведенных ранее, установлено важное и необходимое требование к внутрикостным имплантатам: поверхность имплантата должна быть шероховатой и/или микропористой [4], прежде всего, для усиления адгезионных свойств покрытия к подложке [5, 6]. Оптимальные характеристики поверхности для улучшения биологических процессов все еще обсуждаются. Однако определено, что шероховатость поверхности однозначно улучшает интеграцию имплантата с костной тканью и предотвращает его отторжение [7]. В работе [8] показано,

что оптимальная шероховатость поверхности имплантата, обеспечивающая успешный рост костной ткани на такой поверхности, составляет по R_a 2.5–4.0 мкм.

Еще одним важным свойством биопокрытий в составе имплантатов, введенных в скелетно-мышечную систему, является их электрическая совместимость на всех уровнях биологической организации живых систем (молекулярном, клеточном, органно-тканевом) [9]. Как было показано экспериментально в работах [10–15], электрически поляризованный гидроксипатит усиливает эффект роста костной ткани на покрытии, что является важным эффектом с точки зрения контроля жизнедеятельности электровозбудимых и невозбудимых клеток.

В настоящее время существует небольшое число работ, связанных с электрической поляризацией покрытий на основе гидроксипатита (ГА) [16–19]. Более того, по результатам проведенного литературного обзора установлено, что эффект поляризации тонких ВЧ-магнетронных покрытий на основе гидроксипатита и его зависимость от морфологии поверхности практически не изучены.

Математические представления по распределению электрического заряда по поверхности частиц гидроксипатита развиты в работах В.С. Быстрова [20, 21]. Было показано, что плотность положительного поверхностного электрического заряда наночастиц ГА возрастает с уменьшением их размера. Таким образом, следует ожидать, что структурные элементы поверхности, имеющие большую остроту, обеспечат значительный вклад в общий положительный заряд покрытий. Таким образом, изменяя топографию металлической подложки под покрытием, а тем самым и самого покрытия, можно получить необходимое распределение электрического заряда и электрического потенциала по поверхности, тем не менее, применения такого подхода в литературе нами обнаружено не было.

Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи поверхностного электрического потенциала и шероховатости поверхности тонкого электретного кальций-фосфатного покрытия, сформированного на подложках титана методом ВЧ-магнетронного распыления мишени из гидроксипатита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы титана марки ВТ1-0 в форме дисков диаметром 10 мм были использованы в качестве подложек. Обработка поверхности титановых

подложек производилась с помощью шлифовальной бумаги марок P150, P320, P400, P600, P1000, P1500 и P2000. Полирование проводилось с использованием алмазных паст, абразивная способность которых составляла 28–20, 20–18 и 14–10 мкм. Перед нанесением покрытий проводилась процедура очистки поверхности подложек от загрязнений путем обезжиривания поверхности образцов в ультразвуковой ванне с использованием омыляющих составов и органических растворителей с последующей сушкой на воздухе.

Нанесение кальций-фосфатных покрытий проводилось методом ВЧ-магнетронного распыления мишени, изготовленной из порошка ГА, на установке “Яхонт-2М” с частотой источника 13.56 МГц [22]. Использован ГА, изготовленный методом гетерофазного синтеза с механохимической активацией (ЗАО “Бизнеслинк”, г. Москва). Формирование мишени в виде дисков диаметром 110–120 мм и толщиной 3–6 мм производили одноосным прессованием пресс-порошков при комнатной температуре в стальной пресс-форме на гидравлическом прессе МИС-6000.4К (г. Армавир, Россия). Пресс-порошки готовились с использованием водного раствора поливинилового спирта марки ПВС-16/1 высшего сорта производства ООО “Хелат” (г. Москва, Россия), обжиг заготовок после прессования проводили в камерной электропечи с программным управлением ИТМ 12.1200 в воздушной атмосфере. Максимальная температура обжига составляла 1000°C, временной цикл нагрева до максимальной температуры составил 4 часа, а охлаждения – более 30 часов.

В работе использовалась вакуумная установка с магнетронной напылительной системой и источником ионной очистки. Конструкция установки обеспечивает ионную очистку поверхности образцов и осаждение покрытий из неподвижного магнетрона внутри рабочей камеры. Перед распылением мишени поверхность подложки, находящаяся в вакуумной камере, была активирована с помощью источника ионов свободного замкнутого дрейфа электронов при энергии 1.5–2.9 эВ, токе 10–30 мА и давлении в камере 1 Па. Время ионной активации составляло 15 минут.

Напыление проводили, используя в качестве рабочего газа аргон, при этом давление рабочего газа составляло 0.2 Па, время напыления – 2 часа, мощность ВЧ-разряда – 250 Вт. Толщина полученных кальций-фосфатных покрытий не превышала 650 нм. Измерение толщины покрытий было выполнено на образцах-свидетелях из полированного монокристаллического кремния методом спектральной эллипсометрии с использованием комплекса ЭЛЛИПС-1891 САГ (Новоси-

бирск, Россия). Шероховатость поверхности металлических образцов до нанесения покрытия и поверхности покрытий после их нанесения была измерена на профилометре “Профилометр-296” по R_a (ГОСТ 2789-73).

Для получения изображений поверхности образцов титана после обработки использовали растровый электронный микроскоп Philips SEM 515 с микроанализатором EDAX ECON IV (США).

Исследование топографии поверхности покрытий на образцах проводили с использованием измерительного комплекса ИНТЕГРА (НТ-МДИ, Россия). Метод зонда Кельвина в атомно-силовом микроскопе (АСМ) был использован для измерения контактной разности потенциалов между зондом и образцом, а также характеристики связи электрического потенциала поверхности и геометрии поверхности подложки. Метод зонда Кельвина в АСМ основывается на двухпроходной методике. При первом проходе определяется рельеф поверхности образца с использованием прерывисто-контактного метода (колебания кантилевера возбуждаются механически). При втором проходе этот рельеф отслеживается при прохождении над образцом на некоторой высоте для определения поверхностного электрического потенциала. Если на зонд не подается постоянное смещение, то это распределение представляет собой распределение контактной разности потенциалов [23].

Для определения значения работы выхода и проведения корреляции с зарядовым состоянием поверхности металлических образцов и образцов с покрытием использовался метод фотоэлектронной спектроскопии. Оборудование было разработано и изготовлено в лаборатории Института биомедицинской инженерии и нанотехнологий Рижского технического университета (Латвия). Установка фотоэлектронной спектроскопии включает в себя вакуумную камеру с подложкодержателем и окном, через которое пропускается свет от фотостимулятора, вакуумные герметичные соединения, пригодные для термостимулирования, и систему регистрации испускаемых электронов (детектор электронов). Механический роторный насос и диффузионный насос позволяют достигать давления в камере порядка 10^{-4} Па.

Подложкодержатель ориентирован под углом 45° к испускаемому пучку света. Фотостимуляция образцов была осуществлена при помощи дейтериевой лампы мощностью 30 Вт, излучающей непрерывный спектр света с энергиями фотонов в диапазоне от 3.1 до 6.2 эВ ($\pm 2\%$). Световой пучок фокусировался кварцевой линзой на дифракционный монохроматор для выбора необходимой

длины волны, а затем с помощью кварцевой линзы фокусировался на образце, при этом диаметр пятна был не более 1 мм. Вторичный электронный умножитель использовался как система регистрации электронной эмиссии с поверхности образца. Темновой ток от электронного детектора составляет 0.1 импульса в секунду, благодаря чему детектор способен регистрировать до 105 импульсов в секунду. Диафрагма электронного детектора (диаметр 8 мм) достаточна для идентификации значительного числа электронов из образца, причем исключает посторонние электроны. Ток испускаемых частиц измерялся вторичным электронным умножителем, работающим в режиме одноэлектронного счета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренная шероховатость по R_a составила 0.7 мкм на поверхности подложки и 0.6 мкм на поверхности покрытия. Известно, что покрытия, сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления, в силу их малой толщины повторяют поверхность подложки и заполняют также несплошности в виде поверхностных пор, впадин и пр., что в некоторых случаях может приводить к незначительному увеличению значения шероховатости из-за небольшой толщины покрытия [24]. Подробное исследование фазового состава и морфологии поверхности кальций-фосфатных покрытий, сформированных путем распыления мишени из ГА, проведено нами ранее в работе [25]. Показано, что образуется покрытие, представленное преимущественно фазой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2(\text{hex})}$, морфология покрытия формируется в виде полусфер. Покрытия являются сплошными и однородными, макродефекты на поверхности подложек, не имеющих покрытия, обнаружены не были. Покрытие является электретным, так как несет электрический заряд, сохраняющийся длительное время: зарядовое состояние сохраняется, по крайней мере, до шести месяцев. Измерение потенциала для больших времен не проводилось.

На рис. 1 приведены фрагмент АСМ-изображения поверхности покрытия, полученного с области сканирования 25×25 мкм (рис. 1а), и профиль распределения электрического потенциала (рис. 1б) вдоль линии, полученный с использованием метода зонда Кельвина. Для более наглядного представления результата был выбран фрагмент изображения, содержащий в центре области сканирования структурный элемент, высота которого значительно превышает средний уровень высот рядом расположенных элементов.

Из рис. 1а видно, что электрический потенциал распределен по поверхности неравномерно,

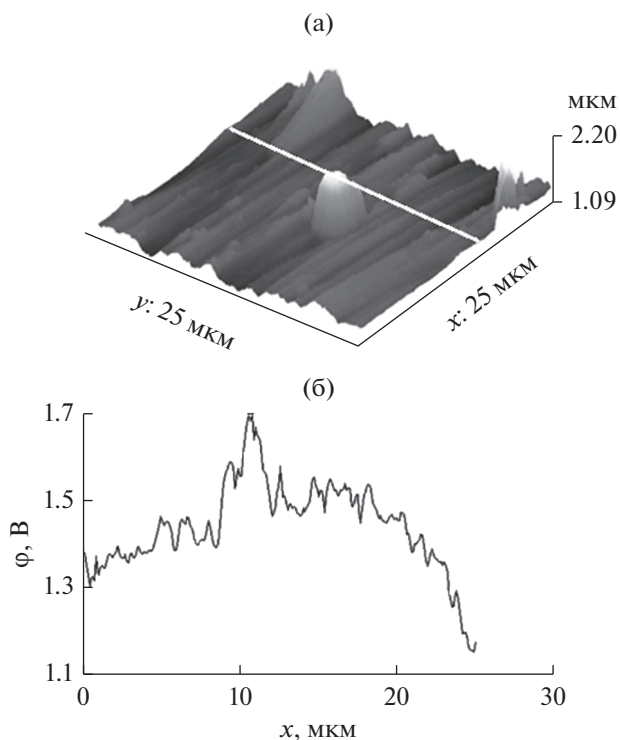


Рис. 1. Изображение ВЧ-магнетронного кальций-фосфатного покрытия на титановой подложке (а), белой линией показан путь сканирования; профиль распределение электрического потенциала по поверхности сканирования (б).

его максимальная величина локализована в области вблизи островершинного структурного элемента. Максимальное значение потенциала в области данного элемента соответствует 1.7 В, что превышает среднее значение потенциала вдоль линии сканирования потенциала, равное 1.25 В. Также из профиля распределения видно, что уровень электрического потенциала коррелирует с шероховатостью поверхности.

На рис. 2 представлены распределения электрического потенциала, полученные с помощью АСМ, при этом использовали метод зонда Кельвина по двухпроходной методике, область сканирования при этом составляла 50×50 мкм. Средняя шероховатость, определенная в ходе сканирования в этой зоне равна $R_a = 0.5$ мкм. На рис. 2 г представлены результаты измерения контактной разности потенциалов $\Delta\phi$ (КРП) по линии сканирования. Измерения показали, что распределение электрического заряда по поверхности коррелирует с топографией покрытия, особенно это хорошо видно при резких переходах от “вершин” к “впадинам”. Более того, на рис. 2г и 2д отчетливо виден структурный элемент высотой 1.5 мкм, который имеет высокое значение КРП, равное 1.2 В.

При выполнении исследования были проведены многократные сканирования зондом Кельви-

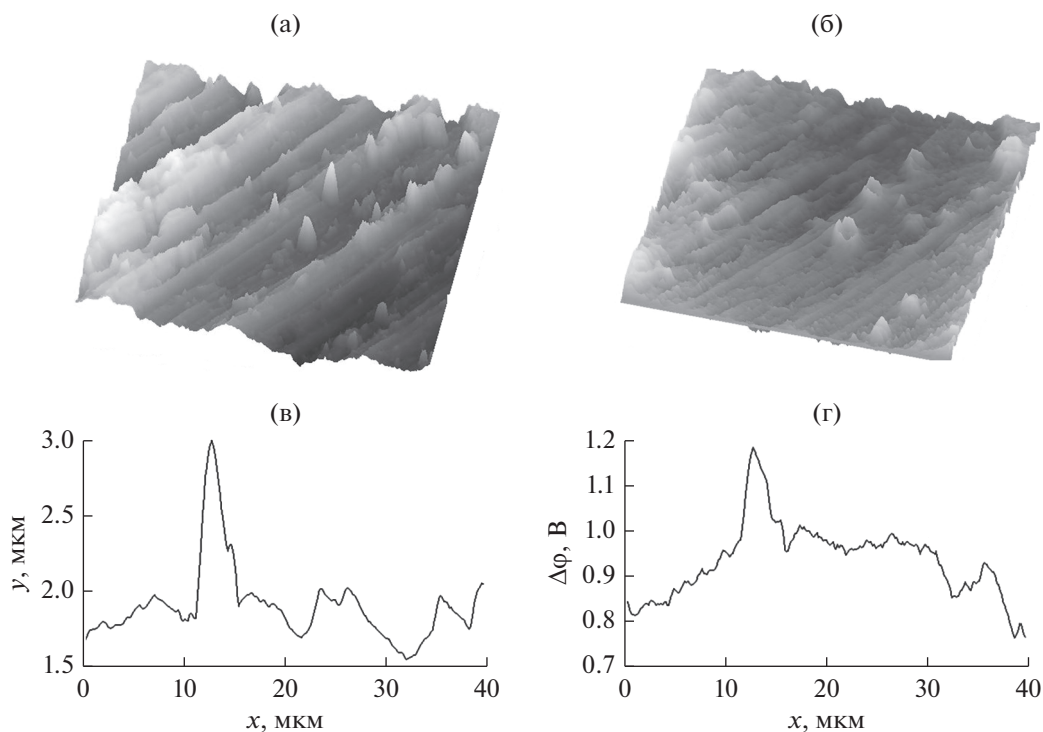


Рис. 2. Топография (а) и распределения контактной разности потенциалов (КРП) по поверхности (б), а также профиля топографии (в) и КРП ($\Delta\phi$, В) покрытия (г), сформированного на титане методом ВЧ-магнетронного распыления.

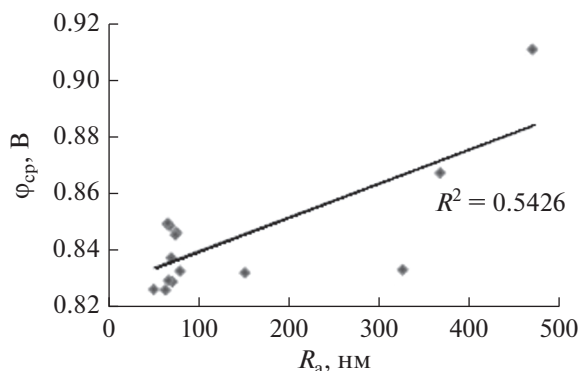


Рис. 3. Зависимость среднего электрического потенциала $\phi_{ср}$ от параметра шероховатости поверхности R_a покрытия.

на по поверхности образцов с покрытием для определения зависимости среднего значения электрического потенциала от значений шероховатости поверхности по R_a . Обнаружена значимая линейная корреляция между шероховатостью поверхности подложки с покрытием и средним значениями электрического потенциала (коэффициент корреляции Пирсона [26] $R = 0.74$ при критическом значении параметра, равном 0.54 (рис. 3). Величина среднего электрического потенциала для поверхности с большей средней шероховатостью выше. Так, поверхности со средней шероховатостью $R_a = 67.5$ нм имеют средний электрический потенциал $\phi_{ср} = 0.850 \pm 0.002$ В, а поверхность со средней шероховатостью $R_a = 196.6$ нм имеет среднюю электрическую потенциал $\phi_{ср} = 0.94 \pm 0.012$ В.

Известно, что кальций-фосфатные покрытия применяются в медицине для усиления остеоинтеграции [1, 2]. Причиной улучшенного сцепления между покрытием и костью, является высокая адгезия остеобластов и остеокластов к поверхности фосфата кальция. Повышенную адгезию обуславливает целый комплекс причин, в том числе электрический заряд поверхности и ее электрический потенциал. На рис. 4 представлены спектры тока фотоэлектронной эмиссии в зависимости от энергии фотонов с металлической поверхности образца титана без покрытия и с покрытием, сформированным методом ВЧ-магнетронного распыления на титановой подложке. По результатам измерения спектров была оценена работа выхода электрона, характеризующая плотность поверхностного заряда.

В отличие от метода АСМ с зондом Кельвина, этот тип измерения предоставляет данные о величине работы выхода в миллиметровом масштабе, так как диаметр пятна возбуждения электронов с

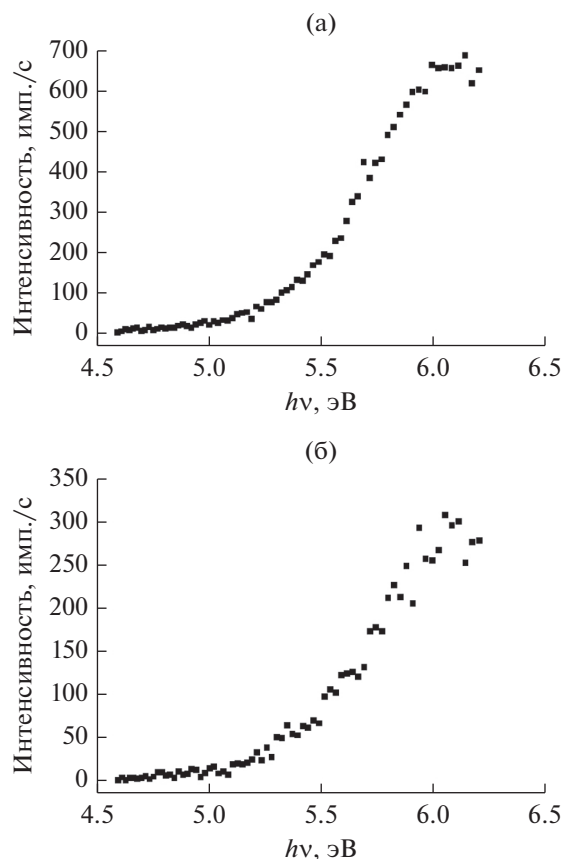


Рис. 4. Интенсивность выхода электронов от энергии излучения с поверхности титана (а) и кальцийфосфатного покрытия, сформированного на титане ВЧ-магнетронным распылением (б).

поверхности образца составляет 2 мм. Работа выхода электронов с поверхности титана по результатам измерений равна 4.65 ± 0.05 эВ, что согласуется с табличными данными по работе выхода с поверхности TiO_2 [27]. Согласно расчетам, значение работы выхода с поверхности покрытия составляет 5.02 ± 0.05 эВ, что выше значений, полученных на титане. В ходе измерений корреляции между шероховатостью и значением работы выхода электрона с поверхности покрытия выявлено не было, во всех случаях работа выхода с ГА была равна 5.02 ± 0.05 эВ, что соответствует данным, опубликованным другими научными группами [21, 28].

Для оценки связи остроты пиков поверхности покрытия с поверхностным электрическим потенциалом была выполнена аппроксимация параболической функцией $f(x) = ax^2 + bx + c$, где коэффициент a характеризует остроту пика. На рис. 5 показан пример использования данного подхода для описания одного из типичных профилей. Для расчета коэффициента a были использованы

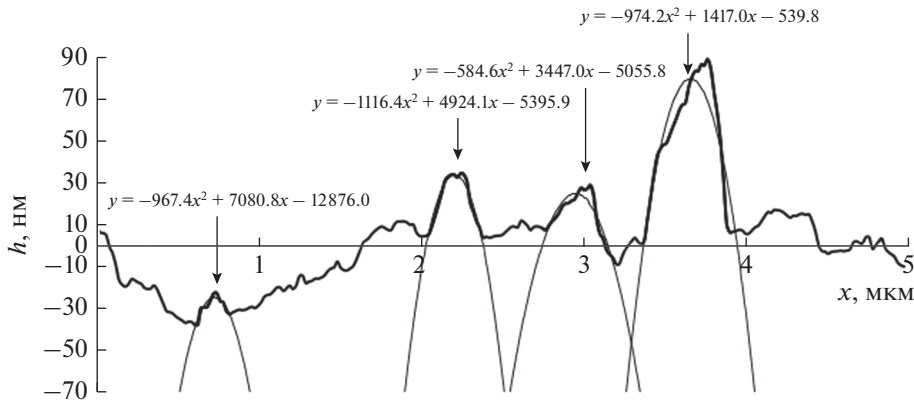


Рис. 5. Профиль поверхности подложки с покрытием, описанный параболическими функциями, H – высота пика (нм), x – координата пика (мкм).

средние значения электрического потенциала, полученные для нескольких произвольных пиков, находящихся в разных областях сканированного изображения. Полученная зависимость коэффициента a от электрического потенциала, измеренного на пиках структурных элементов покрытия, представлена на рис. 6.

Для определения значения шероховатости покрытия, оказывающего наибольший эффект на величину потенциала, были проведены измерения потенциалов и высот соответствующих точек поверхности покрытия с шагом сканирования поверхности в двух взаимно перпендикулярных направлениях. По результатам сканирования поверхности зондом Кельвина с шагом сканирования $\Delta x = \Delta y = 5$ мкм построили трехмерную гистограмму (рис. 7), где ось OX соответствует высотам точек поверхности (h), ось OY – значениям потенциала поверхности (φ) в этих же точках, а $n = f(\varphi, h)$ определяет количество точек поверхности, имеющих заданные значения величин φ и h .

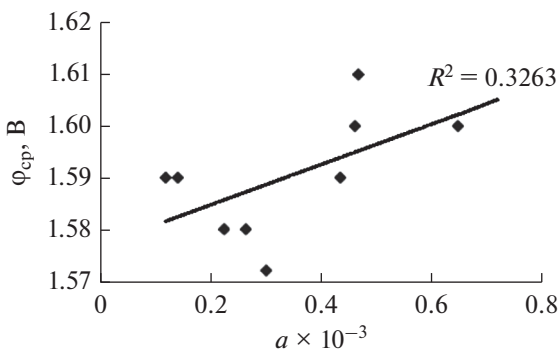


Рис. 6. Зависимость коэффициента a от среднего значения электрического потенциала.

При анализе формы гистограммы в плоскости (φ, h) , (рис. 8, вид на гистограмму сверху) можно выделить область в форме эллипса, описываемую следующим уравнением:

$$\frac{h^2}{A^2} + \frac{\varphi^2}{B^2} = 1,$$

где A и B – величины полуосей эллипса, равные 0.23 мкм и 0.06 В соответственно. Следовательно, уравнение принимает следующий вид:

$$\frac{h^2}{0.05} + \frac{\varphi^2}{0.36} = 1.$$

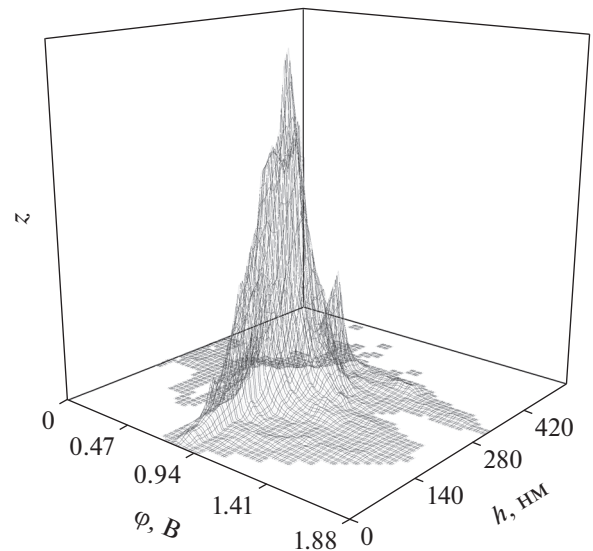


Рис. 7. Гистограмма распределения точек поверхности кальций-фосфатного покрытия по значениям их потенциалов и высот.

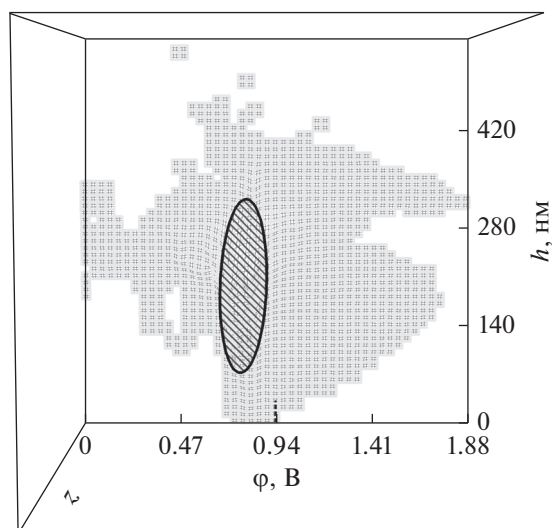


Рис. 8. Вид сверху на гистограмму распределения высот точек поверхности покрытия и соответствующих этим высот значений потенциала с выделенной областью в форме эллипса, где локализован максимум распределения.

В пределах эллипса гистограмма имеет острый максимум, локализованный в точке с координатами ~ 0.25 мкм и ~ 0.8 В.

Таким образом, наблюдается корреляция между значениями потенциала поверхности и высот точек поверхности (шероховатости) ВЧ-магнетронного кальций-фосфатного покрытия. Максимальное количество точек поверхности покрытия имеет потенциал, лежащий в интервале значений 0.67–0.90 В, в то время как высота этих точек имеет значение 77–326 нм, а гистограмма имеет один острый максимум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кальций-фосфатное покрытие, полученное на подложках “чистого” титана методом ВЧ-магнетронного распыления твердофазной мишени из гидроксиапатита, является электретным, т.е. несет электрический заряд. Распределение электрического потенциала по поверхности покрытия имеет неравномерный характер: его максимальная величина локализована в области вблизи структурных элементов (вершин) поверхности покрытия с более высоким значением остроты пика. Между потенциалом поверхности и шероховатостью покрытия имеется корреляция. Трехмерная гистограмма распределения точек поверхности по значениям потенциалов и высот имеет острый максимум, локализованный в точке с координатами ~ 0.8 В и ~ 0.25 мкм соответственно. Предварительная подготовка поверхности с

созданием рельефа с высотами точек в интервале 77–326 нм ведет к значительному увеличению потенциала в диапазоне 670–900 мВ. Полученные значения работы выхода электронов с поверхности кальций-фосфатного покрытия выше значений работы выхода с поверхности без покрытия (5.02 ± 0.05 и 4.65 ± 0.05 эВ соответственно). Более высокие значения работы выхода сопровождаются усилением эффекта адгезии клеток костной ткани к поверхности покрытий по сравнению с поверхностью титановой подложки. Следовательно, улучшается и остеоинтеграция имплантата с кальций-фосфатным электретным покрытием, введенного в костную ткань.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН, 2013–2020 гг., проект № III.23.2.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dorozhkin S. // *Materials*. 2009. V. 2. P. 1975–2045.
2. Surmenev R.A. // *Surf. Coat. Tech.* 2012. V. 206. № 89. P. 2035.
3. Kulyashova K., Sharkeev Yu., Glushko Yu. et al. // *AIP Conf. Proc.* 2015. V. 1683. P. 020113 (1–4).
4. Khlusov I.A., Dekhtyar Yu., Sharkeev Yu.P. et al. // *Materials*. 2018. V. 11. P. 978 (1–25).
5. Астафуров С.В., Шилько Е.В., Овчаренко В.Е. и др. // *Физ. мезомех.* 2014. Т. 17. № 3. С. 53.
6. Ciavarella M., Papangelo A. // *Физ. мезомех.* 2017. Т. 20. № 5. С. 57.
7. Шаркеев Ю.П., Колобов Ю.Р., Карлов А.В. и др. // *Физ. мезомех.* 2005. Т. 8. № 5. С. 83.
8. Gnedenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L. et al. // *Inorg. Mater.* 2011. V. 2. № 5. P. 474.
9. Гостищев Э.А., Сурmenev P.A., Хлусов И.А. и др. // *Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т. 319. № 2. С. 108.
10. Nakamura S., Takeda H., Yamashita K. // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 10. P. 5386.
11. Lang S.B., Tafail S.A.M., Kholkin A.L. et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2215 (1–6).
12. Horiuchi N., Nakamura M., Nagai A. et al. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 074901 (1–6).
13. Yamashita K., Oikawa N., Umegaki T. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 12. P. 2697.
14. Kobayashi T., Nakamura S., Yamashita K. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2001 V. 57. № 4. P. 477.
15. Itoh S., Nakamura S., Nakamura M. et al. // *Biomaterials*. 2006 V. 32. P. 5572.
16. Itoh S., Nakamura S., Kobayashi T. et al. // *Calcif. Tissue Int.* 2006. V. 78. P. 133.
17. Bodhak S., Bose S., Bandyopadhyay A. // *Acta Biomater.* 2010. V. 6. P. 641.

18. Ueshima M., Nakamura S., Ohgaki M. et al. // Solid State Ionics. 2002. V. 151. P. 29.
19. Fu C., Savino K., Gabrys P. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 4. P. 1164.
20. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Dekhtyar Y. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. № 6. P. 65.
21. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Costa M.E.V. et al. // Ferroelectrics. 2013. V. 449. № 1. P. 94.
22. Шаркеев Ю.П., Глушко Ю.А., Куляшова К.С. и др. // Известия ВУЗов. Физика. 2014. Т. 57. № 3/3. С. 268.
23. Nonnenmacher M., o'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 25. P. 2921.
24. Surmenev R., Vladescu A., Surmeneva M. et al. Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings. InTechOpen, 2017.
25. Prosolov K.A., Popova K.S., Belyavskaya O.A. et al. // Bioact. Mat. 2017. V. 2. № 3. P. 170–176.
26. Хан Г., Шаниро С. Статистические модели в инженерных задачах. Перевод с англ. М.: Изд-во Мир, 1969. 397 с.
27. Ito S., Murakami T.N., Comte P. et al. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 4613–4619.
28. Slepko A., Demkov A.A. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 4. P. 44714.

Electrical Potential and Topography of the Surface of Calcium Phosphate Coating Deposited with the RF-Magnetron Discharge

Yu. P. Sharkeev^{1,2}, K. S. Popova^{1,*}, K. A. Prosolov^{1,2,**}, E. Freimanis³, Yu. Dekhtyar³, I. A. Khlusov^{2,4}

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

³*Institute of Biomedical Engineering and Nanotechnologies, Riga Technical University, Riga, LV-1658 Latvia*

⁴*Siberian State Medical University, Tomsk, 634050 Russia*

*e-mail: kseniya@ispms.tsc.ru

**e-mail: konstprosolov@gmail.com

The correlations research of the surface electric potential of electret calcium phosphate coatings formed by the RF-magnetron sputtering method and the surface topography were performed. It has been determined that the electric potential over the coating surface has irregular distribution. The highest value of the potential is localized in the region near the structural element with a higher peak sharpness value. Spots of the coating surface having maximum potential within the range of 670–900 mV are matching a profile of points with heights in the range of 77–326 nm. Higher values of the electron work function from the surface of the coating as compared to titanium surface without coating suggest that the adhesion effect of osteoblasts and osteoclasts to the surface of calcium phosphate coatings is enhanced.

Keywords: RF-magnetron coating, electrical potential, surface topography, sharpness of peak, photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, Calvin probe.

УДК 537.533.9

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CSBN ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА

© 2020 г. О. В. Малышкина^{а, *}, А. И. Иванова^а, Ю. А. Малышкин^а,
А. С. Фоломеева^а, Е. В. Барабанова^а, Ж. Дес^б

^аТверской государственный университет, Тверь, 170002 Россия

^бUniversity of Silesia, Institute of Materials Science, Katowice, PL-40-007 Poland

*e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 16.07.2019 г.

Принята к публикации 16.07.2019 г.

Исследовались монокристаллы твердых растворов на основе ниобата бария-кальция $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28) и ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61). Показано, что после воздействия электронного облучения (при ускоряющем напряжении 15 кВ) в растровом электронном микроскопе при постоянном токе была обнаружена проводимость образцов, произошло резкое увеличение значений диэлектрической проницаемости, изменился ход ее температурной зависимости и сильно возросли диэлектрические потери на частотах ниже 10 кГц.

Ключевые слова: монокристаллы ниобата бария–кальция–стронция, растровая электронная микроскопия, облучение электронами, диэлектрическая проницаемость, пирозлектрический эффект.

DOI: 10.31857/S1028096020020120

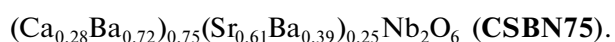
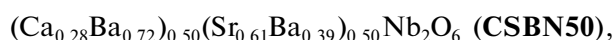
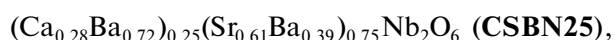
ВВЕДЕНИЕ

В последние годы пристальное внимание вызывают эффекты, возникающие в твердых телах с разупорядоченными структурами. Особенно это актуально для сегнетоактивных материалов, в которых разупорядочение структуры способствует созданию материалов с необходимыми физическими свойствами, такими как определенное распределение спонтанной поляризации, значение диэлектрической проницаемости, необходимых для практического применения пирозлектрических свойств. Длительное время внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрические кристаллы на основе твердых растворов (ниобат–бария–стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) и ниобат–бария–кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)), обладающие уникальным набором физических свойств, интересных для фундаментальных исследований и различных применений [1–7].

Данные кристаллы имеют структуру типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (tetragonal tungsten bronze (ТТВ)) с общей структурной формулой $(\text{A1})_2(\text{A2})_4(\text{C})_4(\text{B})_{10}\text{O}_{30}$. Для этой структуры характерно объединение кислородных октаэдров, связанных вершинами между собой сложным образом, таким, что они образуют три типа структурных каналов: пятиугольные (A2), четырех-

угольные (A1) и треугольные (C) [8–12]. Если у кристаллов SBN ионы стронция могут занимать позицию как в каналах A1, так и в каналах A2 [11], то у кристаллов CBN ионы кальция располагаются только в позициях A1 [12]. У обоих структур каналы C предполагаются вакантными. В тоже время нами было показано [13] наличие избытка атомов кислорода в структуре твердого раствора ниобата стронция–кальция–бария (CSBN).

Вопрос возможно ли удаление избыточных атомов кислорода путем отжига при высоких температурах остается открытым. Также представляет интерес исследование влияния воздействия электронного пучка на диэлектрические свойства кристаллов CSBN. Исследовались образцы монокристаллов твердых растворов на основе ниобата бария–кальция $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28) и ниобата бария–стронция $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) выращенные из расплава методом Чохральского [5] со следующей номинальной концентрацией SBN61 и CBN28 в растворе:



Целью работы являлось сравнение начального распределения элементов в образцах CSBN [13] с распределением элементов для образцов, подвергнутых отжигу в течение четырех часов при температуре 600 К (температура Кюри образцов CSBN25, CSBN50 и CSBN75 составляет 375, 435 и 480 К соответственно) в воздушной атмосфере и в вакууме.

МЕТОДИКА

Определение элементного состава производилось на электронном сканирующем микроскопе (SEM) (JEOL 6510LV) с использованием энергодисперсионной приставки (EDA). Система ЭДС-анализа Oxford INCA Energy 350 позволяет определять массовую и атомную доли (концентрацию) химических элементов в образцах. Исследование проводилось в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для получения достоверных результатов количественного анализа образцы должны иметь плоскую гладкую поверхность, поэтому поверхность образцов была подвергнута полировке, а затем промывке растворителем (спирт) в ультразвуковом очистителе.

В ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, регистрируемые с поверхности образцов по сетке с шагом 20 мкм в одном направлении и 100 мкм – в другом (исследовалась область 800 × 200 мкм). Для уменьшения статистической погрешности эксперимента проводилось многократное накопление спектра как с одних и тех же участков, так и в различных областях изучаемых образцов.

С использованием полученных массивов данных были вычислены средние значения и стандартные отклонения (по соответствующей выборке) содержания элементов. Степень разупорядочения элементов на микроскопическом уровне оценивалась при помощи стандартного отклонения, позволяющего определить “рассеивание” локальных значений концентраций от средней макроскопической величины. Сравнение средних концентраций каждого элемента по выборкам из данных областей было проведено с использованием статистического метода (парный двухвыборочный тест для средних).

Измерения пироотклика проводились динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока [14], источником которого являлся ИК-лазер, на частоте модуляции 10 Гц на сторонах, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концу вектора поляризации. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ис-

следовались с использованием измерителя иммитанса E7-20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отжиг в вакууме не привел к уменьшению избыточного содержания кислорода в структуре CSBN, имеющему место в исходном состоянии образцов [13]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что избыточные атомы кислорода имеют достаточно прочные связи в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы, и температуры 600 К недостаточно для их удаления из кристалла.

Основное внимание при анализе было уделено распределению элементов Ca, Ba и Sr, занимающих в структуре CSBN позицию А. Высокотемпературный отжиг образцов в воздушной атмосфере не привел к существенному изменению пропорций между элементами в кристаллической решетке. Увеличилась только неоднородность в распределении элементов Ca/Ba/Sr (рис. 1). У кристалла CSBN25 появились области с отсутствием ионов Ca. Последующий отжиг в вакууме привел к уменьшению неоднородности в распределении элементов, но у кристалла CSBN25 аномалия в распределении атомов Ca сохранилась.

Исследование элементного состава на растровом электронном микроскопе обнаружило дополнительный эффект – влияние воздействия электронного луча на диэлектрические свойства кристаллов CSBN.

Пироэлектрические исследования в динамическом режиме [14] показали изменение формы пироотклика у образцов, поляризованных после воздействия электронов (рис. 2а, 2б). Наблюдаемая форма пироотклика (рис. 2б) означает, что поляризация образцов привела к образованию объемного заряда вблизи поверхности, индуцированного за счет проводимости. О появлении у образцов, подвергнутых воздействию электронного облучения, проводимости при постоянном токе, свидетельствовало наличие тока, протекающего через образец, который превышал 5 мА при подаче постоянного напряжения более 70 В/мм. Получить пироотклик, подобный исходному, удалось только после отжига образцов в вакууме. Но и в этом случае в поверхностном слое сохранился объемный заряд, о чем свидетельствует “пичек”, наблюдаемый в начальный момент пироотклика (рис. 2в).

На диэлектрические свойства воздействие электронного пучка повлияло более существенно. Значительно увеличилось значение диэлектрической проницаемости, и изменился ход ее температурной зависимости (рис. 3), по сравне-

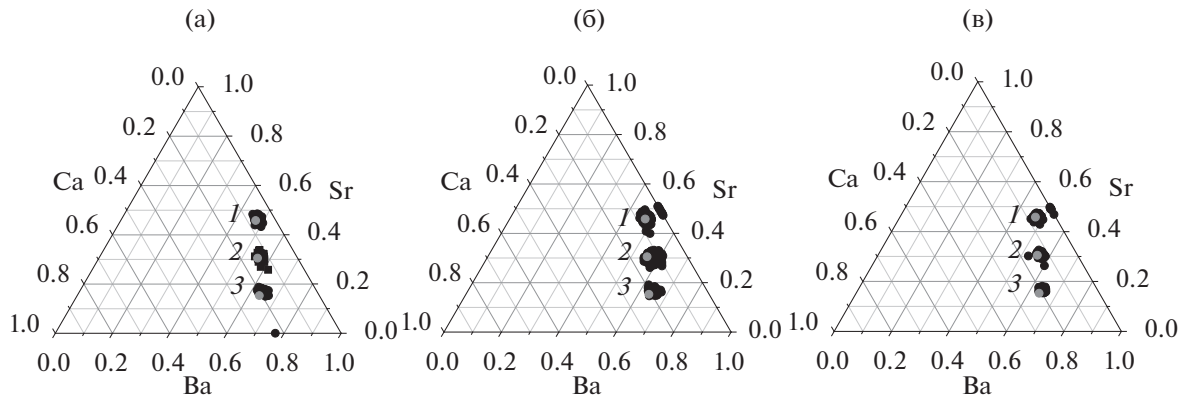


Рис. 1. Диаграммы распределения Ca, Sr и Ba. Ca + Ba + Sr = 1: а – начальное распределение, после отжига в воздушной атмосфере (б) и в вакууме (в). Светлые точки положение согласно химической формуле.

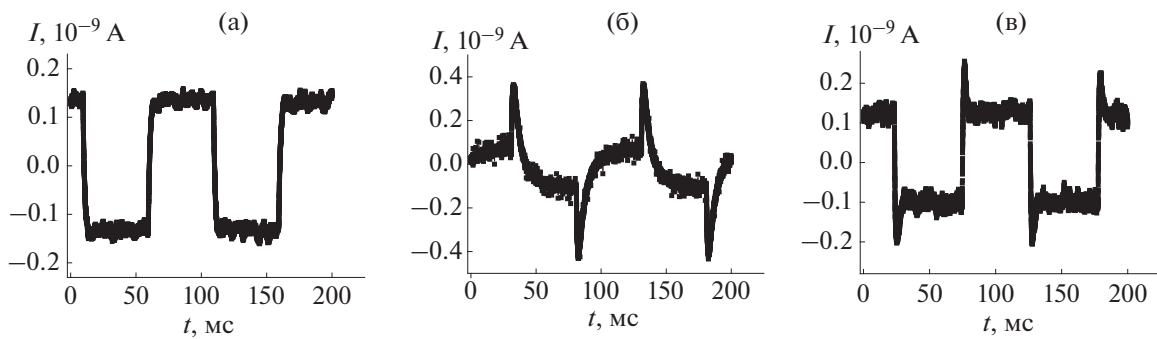


Рис. 2. Пироотклик поляризованных образцов кристалла CSBN25 до (а) и после (б, в) воздействия электронов, в – кристалл был поляризован после отжига в вакууме.

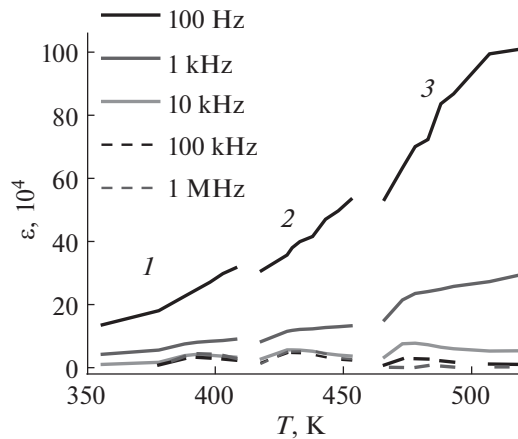


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов CSBN25 (кривые 1), CSBN50 (кривые 2) и CSBN75 (кривые 3).

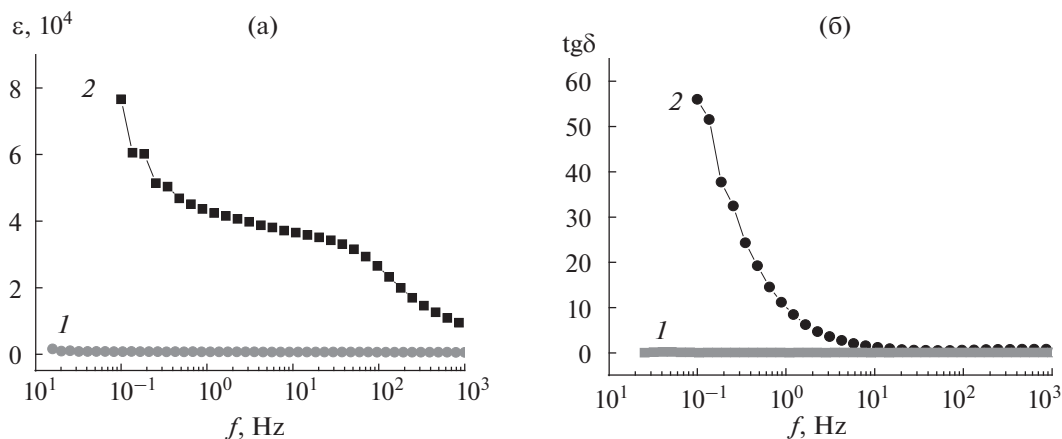


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь кристалла CSBN50 (б) до (кривые 1) и после (кривые 2) воздействия электронов.

нию с первоначальными зависимостями [13]. Как можно видеть (рис. 3), на частотах ниже 10 кГц максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в точке сегнетоэлектрического фазового перехода отсутствует, что свидетельствует о значительном увеличении диэлектрических потерь. Данные изменения оказались необратимыми. Отжиг в вакууме не привел к восстановлению значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. В качестве примера на рис. 4 представлены частотные зависимости соответствующих величин для кристалла CSBN50.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате воздействия электронного луча на кристаллы ниобата кальция–бария–стронция происходят необратимые изменения электронной подсистемы в структуре ТТВ. В первую очередь они затрагивают низкочастотные релаксационные процессы, поскольку резкое увеличение (на несколько порядков) тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается на частотах ниже 10 Гц. С увеличением температуры, в районе фазового перехода и выше, частота аномального поведения диэлектрической проницаемости увеличивается до 10 кГц.

Анализ распределения элементов в структуре кристаллов CSBN, выявил влияние высокотемпературного отжига на однородность распределения ионов по открытым каналам в структуре типа ТТВ. Таким образом, установлена возможность миграции катионов, занимающих позицию А в структуре типа вольфрамовой бронзы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
2. Neurgaonkar R.R., Cory W.K., Oliver J.R. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 51. P. 3. <https://doi.org/10.1080/00150198308009045>
3. Kleemann W. // *J. Mater. Sci.* 2006. V.41. P.129. https://doi.org/10.1007/978-0-387-38039-1_12
4. Волк Т.Р., Салобутин В.Ю., Ивлева Л.И. и др. // *ФТТ* 2000. Т. 42. № 11. С. 2066.
5. Lukaszewicz T., Swirkowicz M.A., Dec J., et al. // *J. Crystal Growth*. 2008. V. 310. P. 1464. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233>
6. Волк Т.Р., Иванов Н.Р., Исаков Д.В. и др. // *ФТТ*. 2005. Т. 47. С. 293.
7. Malyshkina O., Lisitsin V., Movchikova A. et al. // *Ferroelectrics*. 2012. V. 426. P. 230. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.671748>
8. Neurgaonkar R.R., Cory W.K., Oliver J.R. et al. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 142. P. 167. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90054-6)
9. Podlozhenov S., Graetsch H., Schneider J. et al. // *Acta Cryst.* 2006. V. B62. P. 960. <https://doi.org/10.1107/S0108768106038869>
10. Patek P., Wokulska K., Dec J. et al. // *Solid State Phenomena*. 2007. V. 130. P. 73. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.130.73>
11. Chernaya T.S., Volk T.R., Maksimov B.A. et al. // *Crystallography Reports*. 2003. V. 48. P. 933.
12. Graetsch H.A., Pandey Ch. Sh., Schreuer J. et al. // *Acta Cryst.* 2012. V. B68. P. 101. <https://doi.org/10.1107/S0108768111054863>
13. Malyshkina O., Ivanova A., Malyshekin Y. et al. // *Ferroelectrics*. 2017. V. 511. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1334183>
14. Головин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В. и др. *Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов*. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. 272 с.

Properties of CSBN Single Crystals after the Action of Electrons

O. V. Malyshkina^{1, *}, A. I. Ivanova¹, Yu. A. Malyshkin¹, A. S. Folomeeva¹, E. V. Barabanova¹, J. Dec²

¹*Tver State University, Tver, 170002 Russia*

²*University of Silesia, Institute of Materials Science, Katowice, PL-40-007 Poland*

**e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru*

In the present work, we studied the mixed compounds based of the calcium-barium niobate, $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28), and strontium-barium niobate, $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61), single crystals. It was showed that action of an electron irradiation of an electron microscope (with an accelerating voltage of 15 kV) during the scanning process led to an enhanced DC conductivity of the samples, the value of the permittivity has increased greatly, the course of its temperature dependence has changed and consequently the dielectric loss greatly increased at frequencies below 10 kHz.

Keywords: barium–calcium–strontium niobate single crystals, scanning electron microscopy, electron irradiation, permittivity, pyroelectric effect.

УДК 620.187

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИХ КАРТИН В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

© 2020 г. А. И. Иванова^а, *, Л. А. Курбатова^б

^аТверской государственный университет, Тверь, 170100 Россия

^бТверской государственный медицинский университет, Тверь, 170100 Россия

*e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.

После доработки 18.03.2019 г.

Принята к публикации 18.03.2019 г.

Представлены результаты микроморфологических исследований кристаллизации органических компонентов операционной желчи. В качестве кристаллообразующего вещества был использован спиртовой раствор нингидрина. Кристалломорфологический анализ полученных картин исследован методом растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия, кристаллизация, дендриты, сферолиты, кристаллические агрегаты.

DOI: 10.31857/S1028096020010057

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы исследований в микробиологии и медицине представлены, как правило, оптической микроскопией (ультрафиолетовой, инфракрасной, люминесцентной, фазово-контрастной) и просвечивающей электронной микроскопией, изучающей тонкие срезы образцов различной химической природы. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) нашла применение в исследованиях поверхности биопленок, тканей, морфологии и структуры микроорганизмов [1–3]. В последние годы появилось значительное количество публикаций, посвященных кристалломорфологическому методу исследования биологических жидкостей живых организмов. Как известно, такие жидкости являются многокомпонентными растворами, их физические и химические характеристики претерпевают изменения при патологических процессах. Кристаллографические методы исследования биологических субстратов организма человека представляют собой в настоящее время динамичную отрасль медицинских знаний, способную дать значительную информацию как для теоретических наук (физиологии, морфологии, микробиологии и других), так и для клинических дисциплин [4–7]. Учеными Тверского государственного университета разработана серия методов

кристалломорфологической диагностики ряда заболеваний. Сущность методов состоит в введении в одну из биологических жидкостей организма диагностического вещества — нингидрина (трикетогидринденгидрата), активно реагирующего на малейшие изменения в биологических жидкостях, а также образующего сложные формы кристаллов: вискеры, дендриты, сферолиты. Исходя из кристаллографических характеристик, получаемых гранных форм и аморфных образований удалось создать систему, позволяющую дополнять и ставить диагнозы заболеваний [8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проведен электронно-микроскопический анализ кристалломорфологических картин основных органических компонентов операционной желчи с добавлением диагностического вещества нингидрина. Микроморфологические исследования желчи проводили с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy 350. РЭМ обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной световой микроскопией: большая глубина фокуса при высоком разрешении, быстрое формирование изображения, широкий диапазон увеличений, возможность

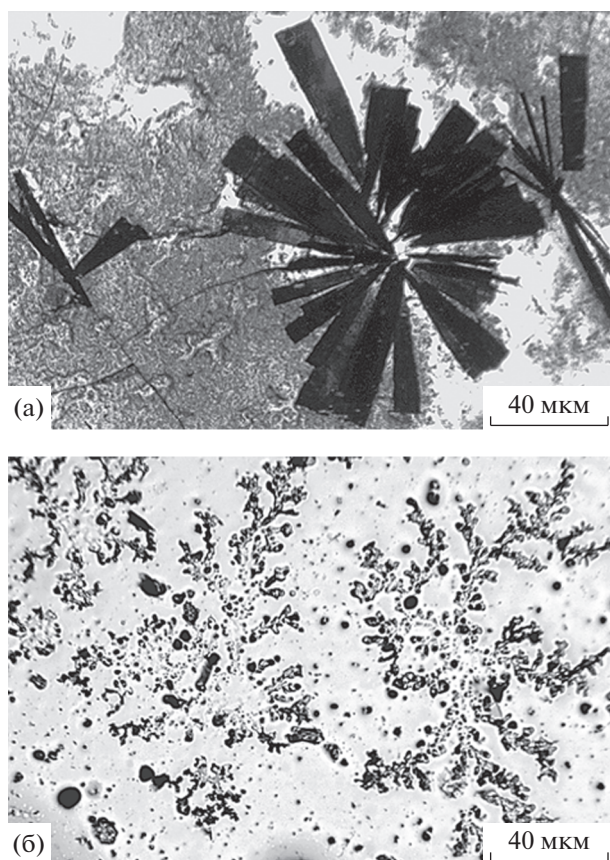


Рис. 1. Оптическое изображение: а – кристаллических сферолитов; б – дендритов.

рентгеноспектрального (элементного) анализа. Использование новых методик, таких как лантаноидное контрастирование, позволяет расширить возможности РЭМ в микробиологии и медицине.

Объектом исследования были образцы операционной желчи, к которым добавляли спиртовой раствор нингидрина (кристаллообразующее вещество), смесь готовили в чашках Петри при температуре 18–20°C. Картины кристаллизации исследовали с помощью биологического микроскопа Levenhuk 720В и электронного микроскопа JEOL 6610 LV в режиме регистрации вторичных электронов. На рис. 1а представлены изображения кристаллических сферолитов с лучами разного размера (желчь с повышенным количеством желчного пигмента – билирубина), на рис. 1б – сложные кристаллические формы – дендриты (желчь пациента, перенесшего гепатит А), полученные методом светлопольной оптической микроскопии. Строение камней, образующихся в желчи, значительно зависит от их состава. Чисто холестериновые камни имеют круглую или овальную форму, их диаметр от 4–5 до 12–15 мм,

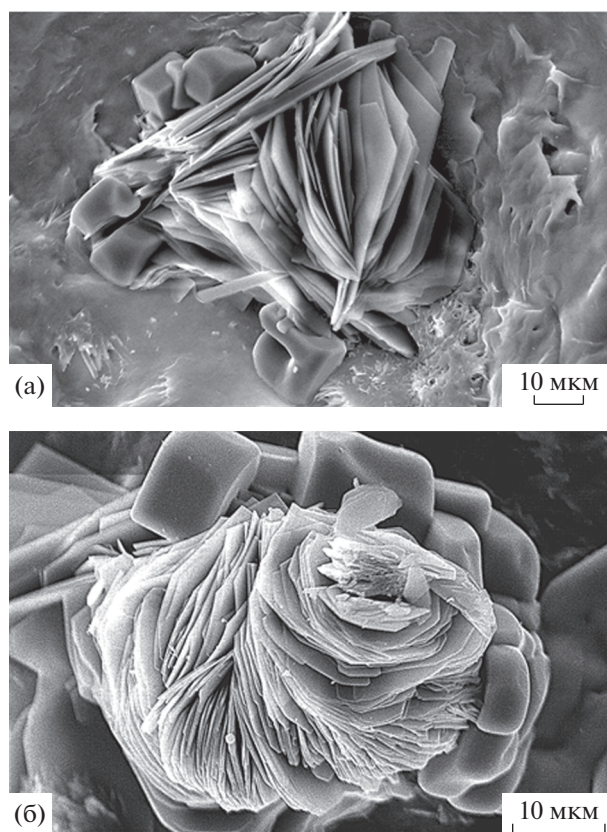


Рис. 2. РЭМ-изображения пластинчатых кристаллов холестерина в окружении монокристаллов хлористого натрия, полученные при разном увеличении.

локализуются почти всегда в желчном пузыре. Кристаллы холестерина часто обнаруживаются в желчи здоровых людей, но большое количество таких образований указывает на высокий риск образования желчных камней.

Кристалломорфологическая картина исследуемой жидкости пациента, не страдающего желчнокаменной болезнью, представлена многочисленными кубическими кристаллами хлористого натрия размером от 1 до 15 мкм (анализ желчи показал повышенное содержание NaCl) и тонкими ромбическими кристаллами моногидрата холестерина в значительном количестве, что с медицинской точки зрения указывает на потерю коллоидальной стабильности желчи. На рис. 2 представлены тонкие пластинчатые кристаллы моногидрата холестерина в окружении кубических кристаллов хлористого натрия. Кристаллы моногидрата холестерина на начальной стадии кристаллизации имеют форму тонких ромбов размером 1–5 мкм, затем образуются агрегаты пластинчатых кристаллов (рис. 3).

Преимущественно холестериновые камни имеют слоистую структуру или состоят из пигменти-

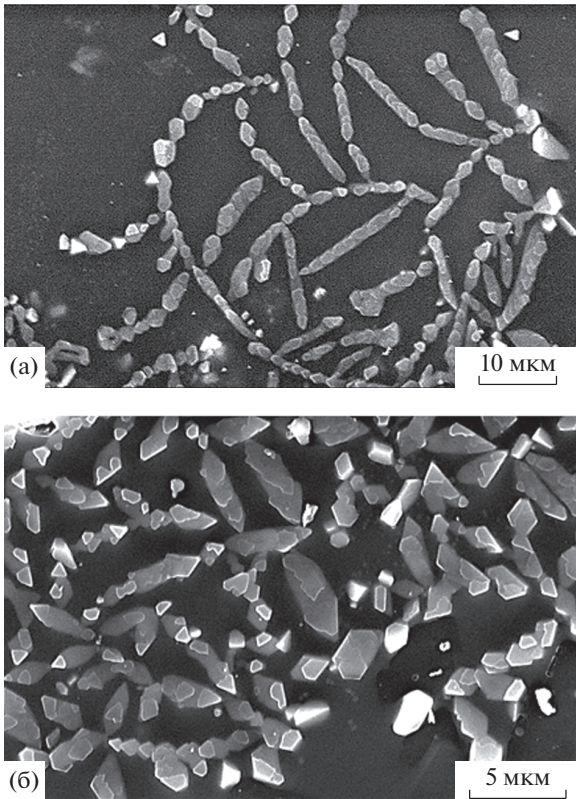


Рис. 3. РЭМ-изображения скоплений ромбовидных холестериновых кристаллов, образующих сложный узор, полученные при разном увеличении.

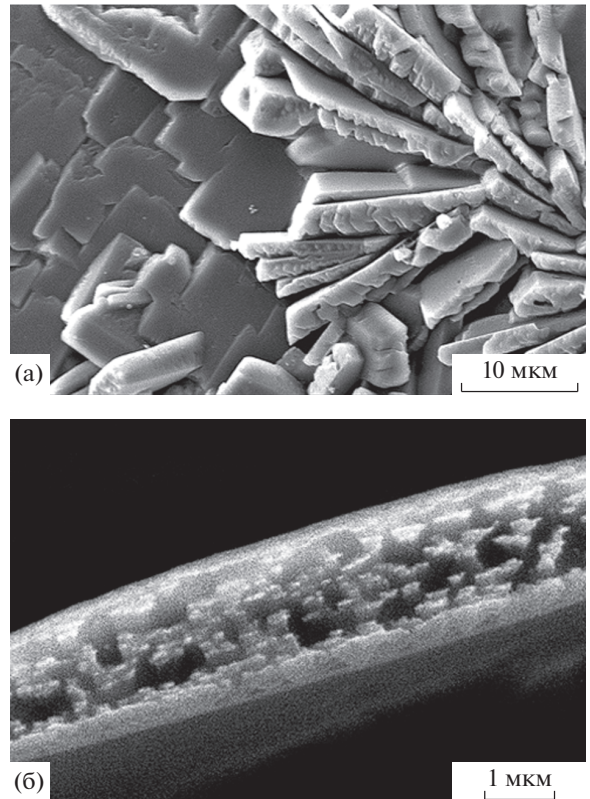


Рис. 4. РЭМ-изображение: а – слоистой структуры холестериновых кристаллов; б – зубцевого среза холестериновой пластины.

рованной центральной части, окруженной тонким слоем холестерина. Методом РЭМ хорошо выявляется структура холестериновых камней (рис. 4). На срезе видны нерегулярные зубцеватые структуры. Часто слоистость связана с наложением кальцинатов, что присуще как холестериновым, так и известковым и пигментным камням. Структура мелких пигментных желчных камней визуализируется как однородная и гомогенная в оптическом микроскопе, слоистое строение этих камней часто можно выявить только с помощью электронной микроскопии.

Практически все образцы желчи с различными патологиями (воспалительные процессы, содержание камней всех видов) склонны к образованию кристаллических скелетных форм – дендритов. На рис. 5а представлены папоротникообразные дендриты солей желчи, которая содержит, как правило, сложные холестерино-пигментно-известковые камни. Тонкие игольчатые кристаллы жирных кислот, иногда сгруппированные в пучки, также свидетельствуют о воспалительных процессах в желчном пузыре (рис. 5б).

На рис. 6 изображены при разных увеличениях сферолитоподобные формы кристаллов карбона-

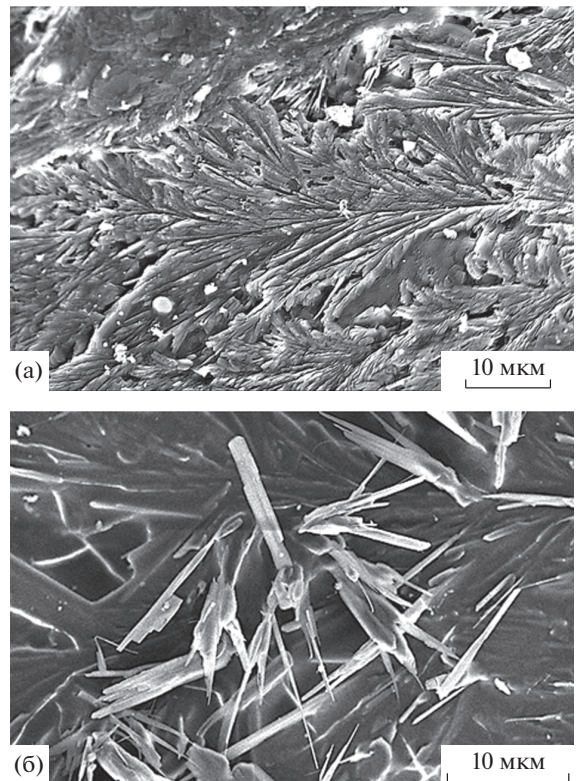
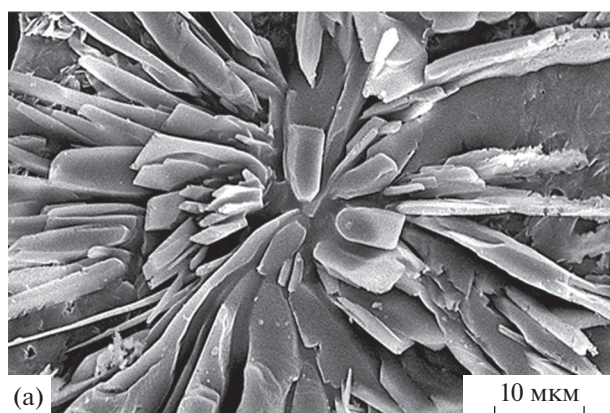
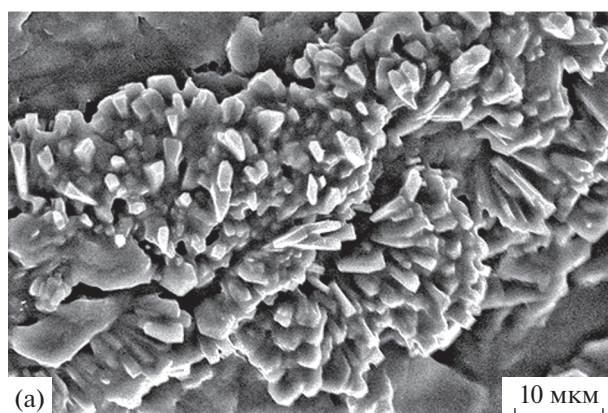


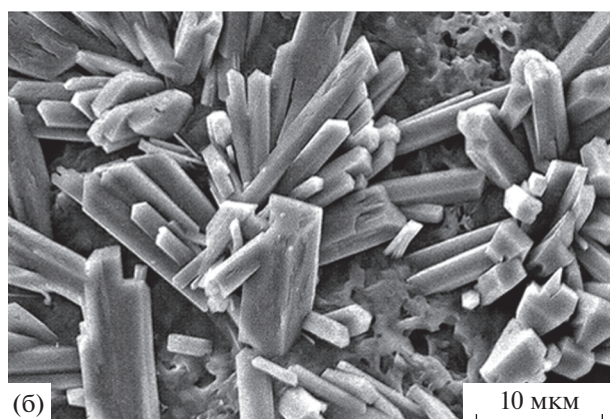
Рис. 5. РЭМ-изображение: а – папоротникообразных дендритов солей желчи; б – игольчатых кристаллов жирных кислот.



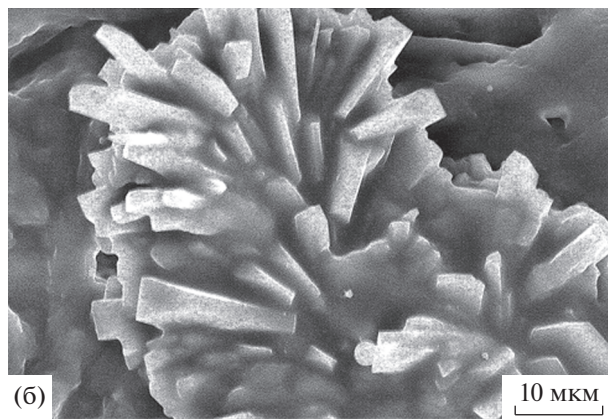
(a)



(a)



(б)



(б)

Рис. 6. РЭМ-изображения сферолитоподобных форм кристаллов карбоната кальция, образованных в желчи, полученные при разном увеличении.

Рис. 7. РЭМ-изображения кристаллических агрегатов желчи, полученные при разном увеличении.

та кальция, который может находиться в желчи в различных полиморфных модификациях: арагонита, ватерита и кальцита, что способствует образованию известковых камней. Данные биохимического анализа желчи (содержание холестерина, билирубина, кальциатов) хорошо дополняются результатами энергодисперсионного анализа, установлены примеси в исследуемой желчи, в одной из проб отмечается повышенное содержание кальция, магния, кремния, калия, железа и алюминия, обусловленное наличием сложных холестерин-пигментно-известковых камней.

Кристалломорфологическая картина желчи со сложными и пигментными камнями часто представлена кристаллическими агрегатами, примеси известковых солей здесь незначительны (рис. 7). Методом энергодисперсионного анализа исследован состав кристаллов желчи, содержащей известковые, холестериновые, пигментные и сложные комбинированные камни. Установлено, что желчь, кристаллизующаяся в форме сферолитов и кристаллических агрегатов, характеризуется повышенным содержанием кальция. Желчь,

склонная к образованию холестериновых кристаллических пластин, содержит меньшее количество кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия активно развивается междисциплинарная интеграция, сближение научной и практической медицины, естественных наук физико-математического цикла и современных научно-технических методов исследования. Использование оптической и электронной микроскопии при изучении основных особенностей патогенного кристаллообразования в биологических жидкостях человека (слюне, ликворе, плазме, моче, желчи, слезной жидкости) дает хорошие результаты и может служить методом экспресс-анализа в ряде случаев. Электронно-микроскопическое исследование картин кристаллизованной желчи информативно. Оно позволяет выявлять тонкую структуру разнообразных кристаллических форм, предоставляет дополнительные сведения об особенностях кристаллизации в биологических жидкостях, что может быть полезно

для понимания природы патологических процессов в живом организме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Миронов А.А., Комисарчик Я.Ю., Миронов В.А.* Методы электронной микроскопии в биологии и медицине. СПб.: Наука, 1994. 400 с.
2. *Андошкин А.И., Сапожников С.П., Карпунина А.В.* // Вестн. ЧГУ. 2013. № 3. С. 355.
3. *Франк В.Д., Глики А.Э., Котельникова Е.Н. и др.* // Записки Рос. минералог. общ-ва. 2008. № 5. С. 88.
4. *Курбатова Л.А., Петрова М.Б., Павлова Н.В., Шестакова В.Г.* // Естествознание и гуманизм. 2006. № 3. С. 47.
5. *Каликитейн Д.Б., Мороз Л.А., Квитко Н.Н. и др.* // Клиническая медицина. 1990. № 4. С. 28.
6. *Максимов С.А.* // Бюл. сибирской медицины. 2007. № 14. С. 80.
7. Патент 2197728 (РФ). Способ диагностики обострения хронического холецистита / НГМА, СФТИ. *Потехина Ю.П., Страхов А.В., Потехин П.П. и др.* // 2003.
8. *Смирнов Ю.М., Курбатова Л.А.* // Вестн. ТвГУ. Сер. Физика. 2009. № 3. С. 35.
9. Патент 2542498 (РФ). Кристалломорфологический способ диагностики опухолевых заболеваний почек. / ТГУ. *Никулина М.И., Курбатова Л.А., Смирнов Ю.М.* // 2015.
10. Патент 2623077 (РФ). Кристалломорфологический способ диагностики и профилактики опухолевых заболеваний / ТГУ. *Никулина М.И., Смирнов Ю.М.* // 2017.

Electron Microscopic Analysis of Crystallomorphological Pictures in Biological Liquids

A. I. Ivanova^{1,*}, L. A. Kurbatova²

¹Tver State University, Tver, 170100 Russia

²Tver State Medical University, Tver, 170100 Russia

*e-mail alex.ivanova33@yandex.ru

The results of micromorphological studies of the crystallization of organic components of the surgical bile are presented. As a crystal-forming substance, an alcohol solution of ninhydrin is used. The crystal morphological analysis of the obtained patterns is investigated by the method of scanning electron microscopy.

Keywords: scanning electron microscopy, crystallization, dendrites, spherulites, crystal aggregates.