

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 10, 2020

Гидрофуллериты высокого давления <i>В. Е. Антонов, А. В. Баженов, И. О. Башкин, Л. В. Зорина, А. И. Колесников, С. С. Хасанов, В. К. Федотов, Т. Н. Фурсова</i>	3
Взаимосвязь способов полировки молибденовых зеркал с их оптической стабильностью при воздействии чистящей D ₂ -N ₂ плазмы <i>А. Е. Городецкий, А. В. Маркин, В. Л. Буховец, В. Л. Войтицкий, Т. В. Рыбкина, Р. Х. Залавутдинов, В. И. Золотаревский, А. П. Захаров, И. А. Архипушкин, Л. П. Казанский, А. М. Дмитриев, А. Г. Раздобарин, Д. С. Самсонов, Е. Е. Мухин</i>	12
Создание композитных оптических элементов методом активации поверхностей ионным пучком для применения в лазерах <i>И. И. Кузнецов, И. Б. Мухин, М. Р. Волков, О. В. Палашов, А. Е. Пестов, М. В. Зорина, Н. И. Чхало, М. С. Михайленко</i>	27
Послойный анализ субструктуры Cr-Ni-Ti покрытия, полученного методом селективного лазерного плавления <i>А. А. Голубева, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, К. А. Осинцев, И. А. Комиссарова</i>	34
Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения пленок CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ , полученных методом селенизации <i>Т. М. Гаджиев, М. А. Алиев, С. Ш. Махмудов, В. М. Каневский, А. Э. Муслимов, А. Ш. Асваров</i>	42
Оценка однородности механических свойств покрытия AlCrN триботехнического назначения с применением зондовых методов <i>Т. А. Кузнецова, В. А. Лапицкая, С. А. Чижик, Б. Вархолинский, А. Гилевич, С. М. Айзикович, Б. И. Митрин, Л. И. Кренив</i>	46
Об адсорбции воды на поверхности (001) NaCl <i>В. П. Власов, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский</i>	55
Формирование пассивирующего слоя на поверхности металлического иттербия при адсорбции молекул кислорода <i>М. В. Кузьмин, М. А. Митцев</i>	59
Особенности формирования углеродного нанопокрывтия, полученного магнетронным напылением на поверхность полиуретана <i>И. А. Морозов, А. С. Каменецких, М. Г. Щербань, Р. И. Изюмов, Д. М. Кисельков</i>	65
Моделирование электрической проводимости в системах углеродных нанотрубок <i>П. А. Лихоманова, К. Ю. Хромов</i>	74
Теоретическая и экспериментальная оценки электрических параметров голографического микроскопа <i>Н. В. Егоров, Л. И. Антонова, А. Г. Карпов, В. В. Трофимов, А. Г. Федоров</i>	79
Структура пленок силицидов MeSi (Me: Li, Rb, K и Cs) по данным электронной микроскопии и дифракции медленных электронов <i>М. Т. Нормурадов, А. С. Рысбаев, Ж. Б. Хужаниёзов, Д. А. Нормурадов</i>	85
Формирование наночастиц в кварце, имплантированном цинком и отожженном в кислороде при повышенных температурах <i>В. В. Привезенцев, А. Н. Палагушкин, В. С. Куликаускас, О. С. Зилова, А. А. Бурмистров, Д. А. Киселев, Т. С. Ильина, А. Н. Терещенко, А. В. Голубкин, А. Ю. Трифонов</i>	92
Исследование качества поверхности усталостных образцов из сплава Ti-6Al-4V методами рентгеноструктурного анализа <i>М. С. Калиенко, А. В. Желнина, А. В. Волков</i>	101
Автоматизация метода построения функции радиального распределения для исследования структуры аморфных веществ <i>О. И. Васин, В. В. Новикова, А. К. Кулыгин, А. С. Авилов</i>	105

Contents

No. 10, 2020

High-Pressure Hydrofullerites <i>V. E. Antonov, A. V. Bazhenov, I. O. Bashkin, L. V. Zorina, A. I. Kolesnikov, S. S. Khasanov, V. K. Fedotov, T. N. Fursova</i>	3
Effect of Polishing Techniques of Molybdenum Mirrors on Their Optical Stability under Cleaning D ₂ –N ₂ Plasma <i>A. E. Gorodetsky, A. V. Markin, V. L. Bukhovets, V. L. Voytitsky, T. V. Rybkina, R. Kh. Zalavutdinov, V. I. Zolotarevsky, A. P. Zakharov, I. A. Arkhipushkin, L. P. Kazansky, A. M. Dmitriev, A. G. Razdobarin, D. S. Samsonov, E. E. Mukhin</i>	12
Creation of Composite Optical Elements by Ion Beam Surface Activation Method for Laser Applications <i>I. I. Kuznetsov, I. B. Mukhin, M. R. Volkov, O. V. Palashov, A. E. Pestov, M. V. Zorina, N. I. Chkhalo, M. S. Mikhailenko</i>	27
Layer-by-Layer Analysis of the Cr–Ni–Ti Coating Substructure Obtained by Selective Laser Melting <i>A. A. Golubeva, S. V. Kononov, Yu. F. Ivanov, K. A. Osintsev, I. A. Komissarova</i>	34
Spectral Dependencies of the Optical Absorption Coefficient of the CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ Films Obtained by the Selenization Method <i>T. M. Gadjev, M. A. Aliev, S. Sh. Makhmudov, V. M. Kanevsky, A. E. Muslimov, A. Sh. Asvarov</i>	42
Evaluation of the Mechanical Properties Uniformity of AlCrN Coating for Tribological Application Using the Probe Methods <i>T. A. Kuznetsova, V. A. Lapitskaya, S. A. Chizhik, B. Warcholinski, A. Gilewicz, S. M. Aizikovich, B. I. Mitrin, L. I. Krenev</i>	46
About Adsorption of Water on Surface (001) of NaCl <i>V. P. Vlasov, A. E. Muslimov, V. M. Kanevsky</i>	55
Formation of Passivating Layer on the Metallic Ytterbium Surface upon Oxygen Molecule Adsorption <i>M. V. Kuzmin, M. A. Mittsev</i>	59
Peculiarities of Formation of Carbon Nanocoating by Magnetron Sputtering on the Surface of Polyurethane <i>I. A. Morozov, A. S. Kamenetskikh, M. G. Scherban, R. I. Izumov, D. M. Kiselkov</i>	65
Simulation of Electrical Conductivity in Carbon Nanotubes Systems <i>P. A. Likhomanova, K. Yu. Khromov</i>	74
Theoretical and Experimental Evaluation of the Electrical Parameters of a Holographic Microscope <i>N. V. Egorov, L. I. Antonova, A. G. Karpov, V. V. Trofimov, A. G. Fedorov</i>	79
Structure of MeSi Silicide Films (Me: Li, Rb, K and Cs) according to Electron Microscopy Data and Diffraction of Slow Electrons <i>M. T. Normuradov, A. S. Risbaev, J. B. Khujaniyozov, D. A. Normuradov</i>	85
Nanoparticle Formation in Zinc Ion Implanted Quartz during Oxydation at Elevated Temperatures <i>V. V. Privezhentsev, A. N. Palagushkin, V. S. Kulikauskas, O. S. Zilova, A. A. Burmistrov, D. A. Kiselev, T. S. Ilina, A. N. Tereshchenko, A. V. Golubkin, A. Yu. Trifonov</i>	92
XRD Study of Surface Integrity of Fatigue Specimens Ti–6Al–4V Alloy <i>M. S. Kalienko, A. V. Zhelnina, A. V. Volkov</i>	101
Automation of Radial Distribution Function Construction Method for Investigation of Amorphous Substances Structure <i>O. I. Vasin, V. V. Novikova, A. K. Kulygin, A. S. Avilov</i>	105

УДК 539.89:541.44

ГИДРОФУЛЛЕРИТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2020 г. В. Е. Антонов^а, А. В. Баженов^а, И. О. Башкин^а, Л. В. Зорина^а,
А. И. Колесников^б, С. С. Хасанов^а, В. К. Федотов^а, Т. Н. Фурсова^а, *

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^бNeutron Scattering Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 37831 USA

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

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 28.02.2020 г.

Работа подводит краткие итоги проводившихся в ИФТТ РАН на протяжении ряда лет экспериментальных исследований гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ с содержанием водорода до $x \sim 60$ и более, полученных в результате насыщения фуллерита C_{60} водородом при давлениях до 9 ГПа и температурах до 500°C. В основном представлен обзор уже опубликованных данных. Часть результатов, относящихся к гидрофуллеритам с составами $x \sim 60$ и ~ 90 , публикуется впервые.

Ключевые слова: фуллерен, гидрофуллерит, водород, высокие давления, рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, неупругое рассеяние нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096020100027

ВВЕДЕНИЕ

Разработанные в ИФТТ РАН методики синтеза гидридов в атмосфере газообразного водорода при давлениях до 9 ГПа и температурах до 800°C с последующей закалкой образцов под давлением до температуры 80 К позволяют получать относительно большие однофазные и гомогенные образцы с минимальным количеством дефектов и сохранять их для последующего исследования в метастабильном состоянии при атмосферном давлении [1, 2]. Количество вещества, синтезируемое в одном эксперименте, составляет от 30 до 500 мм³ в зависимости от давления, что достаточно для проведения измерений большинством имеющихся физических методов.

Эти методики были использованы для насыщения водородом различных форм углерода: нановолокон и нанотрубок, графита и фуллерита C_{60} . На базе углеродных нановолокон и нанотрубок получены новые соединения с составами до $C_{60}H_{0.88}$, устойчивые в вакууме при температурах до 450°C [3]. На основе графита синтезировано новое соединение с составом, близким к $C_{60}H_{0.88}$ [4]. Соединение представляет собой кристалл из гофрированных слоев графана в конформации “кресло” (chair), перпендикулярных гексагональной оси исходного графита. Образование этого многослойного графана сопровождается увеличением расстояния между слоями графита на 42% — от 3.36 до 4.77 Å.

В настоящей работе рассмотрены наиболее существенные результаты, полученные для гидрофуллеритов $C_{60}H_x$. В частности, при высоком давлении водорода синтезирован кристаллический гидрофуллерит $C_{60}H_{60}$ [5, 6], тогда как другие методы дают составы не выше $C_{60}H_{36}$. У гидрофуллерита $C_{60}H_x$ с $x = 24$ обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре [2]. Получен аморфный гидрофуллерит $C_{60}H_x$ с $x \approx 90$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для гидрирования использовали порошок C_{60} чистотой 99.99% по отношению к C_{70} , полученный из фуллеренсодержащей сажи стандартным методом [7, 8] и затем превращенный в поликристалл путем сублимации в откачанной кварцевой ампуле при 600–650°C. Насыщение фуллерита водородом проводили при различных давлениях от 0.6 до 9 ГПа и температурах от 350 до 500°C в квазигидростатических камерах высокого давления типа “Тороид” [9]. Навеску фуллерита массой порядка 100 мг помещали в герметичную медную или свинцовую ампулу вместе с порошком AlH_3 , который был отделен от фуллерита тонкой палладиевой фольгой и использован в качестве внутреннего источника молекулярного водорода (подробнее методика описана в [2]). По завершении гидрирования, продолжавшегося от нескольких часов до нескольких суток, камеру высокого дав-

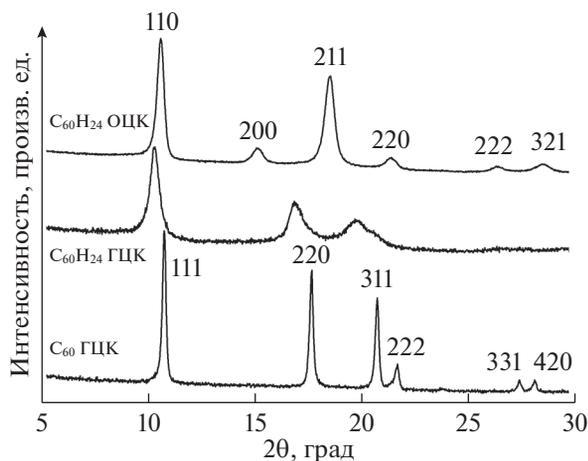


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы исходного фуллерита C_{60} с ГЦК-решеткой и гидрофуллеритов $C_{60}H_{24}$ с ГЦК- и ОЦК-решетками [2]. Образцы гидрофуллеритов были синтезированы в процессе выдерживания в течение 24 ч при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре 350°C , а затем одни сутки находились при нормальных условиях. Дифрактограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500 с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha_1$.

ления резко (за 10–20 с) охлаждали до комнатной температуры, а затем медленнее до температуры жидкого азота. Давление снижали до атмосферного, образец извлекали из ампулы и хранили в жидком азоте вплоть до начала исследований.

Содержание водорода в синтезированных гидридах определяли в две стадии. Сначала образец нагревали от температуры кипения азота до комнатной в предварительно откачанной емкости известного объема и оценивали количество выделившегося водорода по его давлению. Водорода выделялось немного, атомное отношение было порядка $\text{H}/C_{60} = 3$. При комнатной температуре выделение полностью прекращалось менее чем через 1 ч, и потеря водорода при хранении образцов при нормальных условиях не наблюдалось в течение нескольких лет. Заметная деструкция гидрофуллеритов начиналась при нагреве в вакууме до 500°C . Вторая стадия определения количества водорода в образцах заключалась в сжигании навески около 2 мг гидрида в токе кислорода при 1400°C и взвешивании продуктов горения, H_2O и CO_2 . Относительная погрешность измерения составляла 3%.

Как кинетика гидрирования, так и достигнутый состав по водороду образцов $C_{60}H_x$, полученных в одинаковых условиях, сильно менялись от опыта к опыту, поэтому построить барические зависимости равновесной концентрации водорода в фуллерите при температурах от 350 до 500°C не удалось. Можно лишь утверждать, что с увеличе-

нием давления водорода от 0.6 до 5 ГПа его содержание в образцах $C_{60}H_x$ возрастало от $x \approx 24$ до $x \approx 60$ [5, 6]. Исходный фуллерит C_{60} был черного цвета; образцы $C_{60}H_x$ с $x = 24$ – желтоватыми или коричневатыми, а образцы с $x \geq 36$ – белыми.

Исследование гидрофуллеритов методом неупругого рассеяния нейтронов проводили на спектрометре KDSOG-M в ОИЯИ (г. Дубна). Рентгеноструктурные измерения выполняли при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500 с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha_1$. ИК-спектры порошковых образцов измеряли с помощью фурье-спектрометра IFS-113v при комнатной температуре в спектральном диапазоне $400 \leq \nu \leq 5000 \text{ см}^{-1}$ (62–620 мэВ) с разрешением 4 см^{-1} (0.5 мэВ). Полученные спектры пропускания $T(\nu)$ были затем преобразованы в спектры оптической плотности $A(\nu) = -\ln(T)$, для чего сначала строили спектр $A^* = -\ln(T)$, затем вычитали из него монотонную “базовую линию”, обусловленную, главным образом, рассеянием света на частицах порошка. Следует, однако, отметить, что спектр $A(\nu) = kd$ отличается от спектра коэффициента поглощения $k(\nu)$, так как в случае порошковых образцов неизвестна толщина d .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $C_{60}H_x$

При нормальных условиях фуллерит имеет ГЦК-решетку, состоящую из молекул C_{60} [10]. В гидрофуллеритах “молекулы” $C_{60}H_x$ образуют либо ГЦК-, либо ОЦК-решетку. Например, образец гидрофуллерита $C_{60}H_{36}$, синтезированный в [11], имел ГЦК-решетку (частное сообщение авторов [11]), а в [12] у гидрофуллерита близкого состава была ОЦК-решетка. Мы провели 12 синтезов образцов $C_{60}H_x$ с составами $x = 24–32$, полученными в результате выдерживания порошка C_{60} в течение 24 ч при $T = 350^\circ\text{C}$ и давлениях водорода от 0.6 до 3 ГПа [2]. Оказалось, что примерно половина этих образцов имела ГЦК-решетку, а другая половина – ОЦК. Зависимости структуры от условий синтеза не наблюдалось. Типичные дифрактограммы исходного C_{60} и гидрофуллеритов с ГЦК- и ОЦК-решетками приведены на рис. 1.

В гидрофуллеритах $C_{60}H_x$ с $x > 36$, полученных при давлениях водорода выше 3 ГПа, увеличение времени синтеза приводило к переходу из ГЦК- в ОЦК-фазу без заметного изменения состава образцов по водороду. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельного объема ГЦК- и ОЦК-гидрофуллеритов. Видно, что при $x > 36$ объем ОЦК-образцов практически перестает меняться. Меньший удельный объем ОЦК-

фазы повышает ее термодинамическую устойчивость относительно ГЦК-фазы за счет уменьшения члена PV в энергии Гиббса системы $C_{60}-H_2$. Возможно, это является основной причиной наблюдаемого перехода ГЦК \rightarrow ОЦК в гидрофуллеритах при высоких давлениях.

Температура 500°C близка к верхнему пределу термической устойчивости гидрофуллеритов. Гидрирование C_{60} в течение 1–3 ч при температурах 550 и 600°C приводит к получению неоднородных образцов, в которых присутствуют две ГЦК-фазы с меньшими параметрами решетки. После обработки при 700°C в течение 1 ч рефлексы кристаллической решетки практически исчезают, а при 800°C за 1 ч образец полностью переходит в нанокристаллическое состояние с ближним порядком графита.

Два состояния водорода в гидрофуллеритах

Выше было отмечено, что в гидриде $C_{60}H_x$ наблюдались два состояния водорода. Водород первого типа выделялся из образцов при нагреве от 80 K до комнатной температуры. Его количество не превышало атомное отношение $H/C_{60} = 3$. Низкая температура выделения свидетельствует о том, что этот водород был слабо связан с углеродным каркасом фуллерита. Температура около 500°C , при которой выделяется водород второго типа, указывает на химическую связь такого водорода с C_{60} . Эти выводы подтверждаются результатами изучения неупругого рассеяния нейтронов.

В [13] образец $C_{60}H_{27}$, синтезированный при $P = 0.6\text{ ГПа}$ и $T = 350^\circ\text{C}$, был исследован методом неупругого рассеяния нейтронов при 85 K сначала в закаленном виде, а затем – после отжига при 300 K в течение 35 ч. Отжиг уменьшил содержание водорода в образце на $\Delta x = 2.8 \pm 0.2$. Состав отожженного образца был $x = 23.5 \pm 2.5$. Рентгенодифракционное исследование при $T = 85\text{ K}$ показало, что у закаленного образца была ОЦК-решетка с параметром $a = 12.00\text{ \AA}$, и этот параметр уменьшился до $a = 11.72\text{ \AA}$ после отжига при 300 K .

Полное сечение рассеяния нейтронов для атомов водорода намного больше, чем для атомов углерода ($\sigma^H = 82.02\text{ барн}$, $\sigma^C = 5.551\text{ барн}$ [14]), поэтому спектры неупругого рассеяния нейтронов гидрофуллеритов в основном определяются рассеянием на водороде. Приведенная на рис. 3 разность таких спектров, измеренных на образце гидрофуллерита до и после его отжига при 300 K , представляет собой спектр водорода, удаленного из образца отжигом. Видно, что разностный спектр имеет низкую интенсивность при значениях энергии в области межмолекулярных колебаний фуллерита при $E < 4\text{ мэВ}$ и в области деформационных колебаний C–H-связи в углеводородах при $E > 100\text{ мэВ}$. Это означает, что

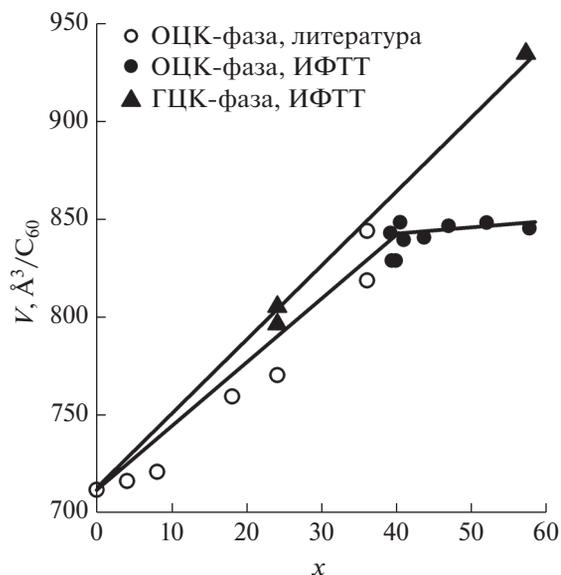


Рис. 2. Удельные объемы V гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ и $C_{60}D_x$ как функция среднего состава x по водороду, $x = H(D)/C_{60}$. Для синтеза дейтерированных образцов использовали AlD_3 . В пределах экспериментальной погрешности удельный объем гидрофуллеритов не менялся при замене протия на дейтерий.

“избыточный” водород не был химически связан с молекулами C_{60} . Вероятнее всего, этот “избыточный” водород в форме молекул H_2 занимал междоузлия в ОЦК-решетке гидрофуллерита. Такой вывод был сделан в [13] на основании наличия пиков вблизи $12, 18, 30$ и 45 мэВ в разностном спектре неупругого рассеяния нейтронов (рис. 3), что близко к значениям энергии переходов в спектре ротационных колебаний свободной молекулы H_2 [15] (вертикальные стрелки на рис. 3).

Положения экспериментальных пиков при 30 и 45 мэВ согласуются со значениями энергии $\Delta E_{1 \rightarrow 2} = 29.4\text{ мэВ}$ и $\Delta E_{0 \rightarrow 2} = 44.1\text{ мэВ}$ для молекулярного водорода. Низкая интенсивность пика при 45 мэВ обусловлена тем, что он соответствует переходу между ротационными состояниями в молекулах пара-водорода, которые рассеивают нейтроны когерентно [15]. Средняя энергия пиков при 12 и 18 мэВ равна 15 мэВ , что близко к значению $\Delta E_{0 \rightarrow 1} = 14.7\text{ мэВ}$ для пара-орто-перехода в свободных молекулах H_2 . Появление этих двух пиков можно приписать расщеплению пика ($0 \rightarrow 1$) вследствие взаимодействия молекул H_2 , расположенных в междоузлиях ОЦК-решетки гидрофуллерита, с ближайшими молекулами $C_{60}H_x$. Похожее расщепление пика ($0 \rightarrow 1$) на два пика при 12.5 и 18 мэВ наблюдалось ранее в спектрах неупругого рассеяния нейтронов молекулами H_2 в аморфном углеводе [16, 17].

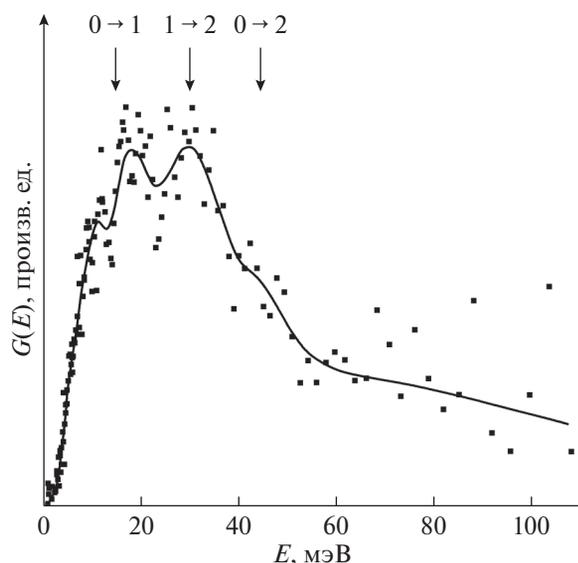


Рис. 3. Разность между спектрами обобщенной плотности колебательных состояний $G(E)$ для закаленного до 77 К образца $C_{60}H_x$ до и после отжига в течение 35 ч при 300 К, приведшего к уменьшению содержания водорода на $H/C_{60} \approx 2.8$, что составляет 1.4 молекулы H_2 на молекулу C_{60} [13]. Стрелками показаны положения ротационных переходов в свободной молекуле H_2 . Измерения проведены при 85 К на нейтронном спектрометре KDSOG-M в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, г. Дубна.

В спектрах неупругого рассеяния нейтронов закаленным и отожженным образцами гидрофуллерена наблюдался широкий и интенсивный пик при 155 мэВ, или 1250 см^{-1} , наличие и положение которого характерно для деформационных колебаний в гидрофуллеритах с химически связанным водородом, изученных более подробно и с более высоким разрешением методами ИК-спектроскопии [6]. Поэтому резонно считать, что именно химически связанный водород сохранился в гидрофуллерите после нагревания образца до 300 К.

Гидрофуллериты с химически связанным водородом и составами вплоть до $C_{60}H_{60}$ были изучены при комнатной температуре с помощью ИК-спектроскопии [6]. Спектры оптической плотности $A(\nu) = -\ln(T)$, где $T(\nu)$ – спектр пропускания порошковых образцов $C_{60}H_x$ с $x = 36, 42, 48$ и 60 , а также для сравнения спектр исходного фуллерита C_{60} приведены на рис. 4. В спектральном диапазоне $3000\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ линии поглощения не наблюдались. В спектрах гидридов доминируют линии около $\nu = 2900 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектрах C_{60} . Это однозначно свидетельствует о наличии в них сильных химических С–Н-связей. Деформационные колебания связей С–Н наблюдаются около 1450 см^{-1} . Данный результат согласуется с квантово-химическими расчетами для $C_{60}H_{36}$ (например, [18, 19]), показавшими, что де-

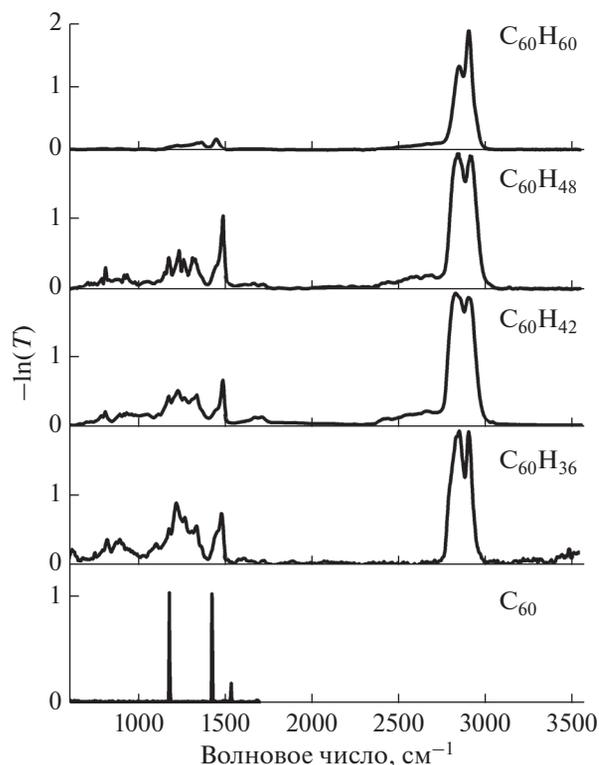


Рис. 4. Спектры оптической плотности фуллерита C_{60} (нормирован на единицу) и гидрофуллеритов $C_{60}H_x$ с $x = 36, 42, 48$ и 60 (нормированы на 1.96) при $T = 300 \text{ К}$ [4].

формационные и валентные колебания С–Н-связей расположены вблизи 1450 и 2900 см^{-1} соответственно. Из-за понижения молекулярной симметрии и наличия различных изомеров у гидрофуллеритов с $x = 36, 42$ и 48 наблюдалось больше дипольно-активных мод, чем у фуллерита C_{60} . Как видно из рис. 4, количество дипольно-активных мод вновь понижается у $C_{60}H_{60}$. Это указывает на более высокую симметрию молекулы $C_{60}H_x$ с $x = 60$, чем молекул с $x = 36, 42$ и 48 .

Таким образом, в образцах гидрофуллерита, синтезированных при высоких давлениях, водород находится в двух состояниях. Основная часть водорода химически связана с молекулами C_{60} , тогда как небольшое его количество (примерно, $1.4 H_2/C_{60}$), проникает в образец в виде молекул H_2 и занимает междоузлия в ОЦК-решетке, построенной из молекул $C_{60}H_x$. Междоузельный водород не образует прочных химических связей с молекулами $C_{60}H_x$ и уходит из образцов при нагреве до комнатной температуры.

Магнитное упорядочение в гидрофуллерите $C_{60}H_{24}$

В то время как чистый фуллерит C_{60} является диамагнетиком [20], гидрофуллерит $C_{60}H_{36}$ с ОЦК-решеткой, полученный восстановлением

C_{60} в расплаве 9,10-дигидроантрацена, продемонстрировал ферромагнитное поведение при комнатной температуре [11]. Правда, его намагниченность достигала лишь $\sigma_{\max} \approx 0.005 \mu_B/C_{60}$ (где μ_B – это магнетон Бора) в поле $H = 10$ кЭ, и нельзя было исключить, что она вызвана ферромагнитными примесями.

Как уже отмечалось ранее, в работе [2], при давлении водорода от 0.6 до 3 ГПа и температуре 350°С были получены 12 образцов $C_{60}H_x$ с составами $x = 24$ –32. Примерно половина из них имела ГЦК-решетку, другая половина – ОЦК, и все они вели себя как ферромагнетики с точкой Кюри много выше 300 К. А именно, на зависимостях намагниченности $\sigma(H)$, измеренных в процессе изменения магнитного поля H в пределах от -10 до $+10$ кЭ, был хорошо выражен гистерезис с коэрцитивной силой около 100 Э. Ни коэрцитивная сила, ни величина намагниченности в максимальном поле в пределах ошибки измерения не изменялись при увеличении температуры измерения от 80 до 300 К. В то же время величина намагниченности сильно менялась от образца к образцу. Большинство образцов имели $\sigma_{\max} \approx 0.001$ – $0.003 \mu_B/C_{60}$ при $H = 10$ кЭ, т.е. даже меньше, чем гидрофуллерит в [11]. Два образца, однако, имели $\sigma_{\max} \approx 0.046$ и $0.054 \mu_B/C_{60}$, а у одного образца намагниченность достигала $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$.

Все три образца с максимальными значениями намагниченности были синтезированы из диамагнитного порошка фуллерита C_{60} при давлении водорода 0.6 ГПа и температуре 350°С, насыщены водородом в одинаковых условиях, имели одинаковый желтоватый цвет, ГЦК-решетку и одинаковые составы по водороду, близкие к $C_{60}H_{24}$. Зависимости $\sigma(H)$ для двух образцов с максимальными значениями намагниченности показаны на рис. 5. Концентрации металлических примесей в образце с $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$ (рис. 5а) приведены в табл. 1. Относительно большая величина σ_{\max} образца $C_{60}H_{24}$ в сочетании с результатами его химического анализа показывают, что ферромагнитное упорядочение является свойством гидрофуллерита, а не присутствующих в нем примесей. Например, чтобы создать наблюдаемую намагниченность, в образце должно было бы содержаться или не менее 0.5 масс. % Fe со спонтанной намагниченностью $\sigma_S = 2.2 \mu_B/\text{атом}$, или 0.7 масс. % Co с $\sigma_S = 1.7 \mu_B/\text{атом}$, или 1.7 масс. % Ni с $\sigma_S = 0.6 \mu_B/\text{атом}$.

Рис. 5 демонстрирует также еще одну интересную особенность изученных гидрофуллеритов. Длительное хранение образцов с высокими значениями намагниченности при комнатной температуре приводит к сильному уменьшению σ_{\max} до величин порядка $0.001 \mu_B/C_{60}$ (рис. 5а) и далее к диамагнитному поведению намагниченности

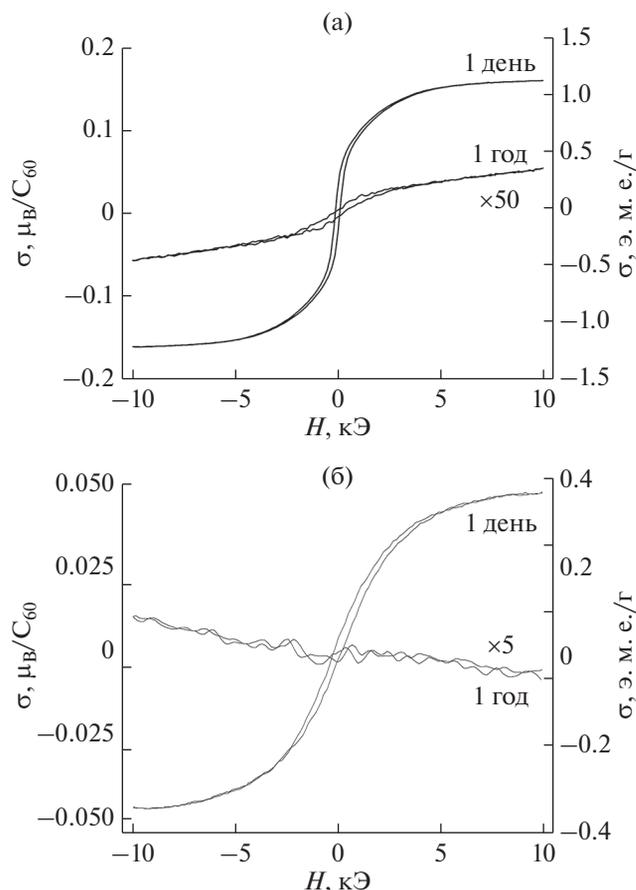


Рис. 5. Зависимость намагниченности σ от напряженности магнитного поля H при комнатной температуре для двух образцов $C_{60}H_{24}$ с ГЦК-решеткой и намагниченностью при $H = 10$ кЭ: а – 0.16 ; б – $0.046 \mu_B/C_{60}$. Образцы синтезированы при $P_{H_2} = 0.6$ ГПа и $T = 350^\circ\text{C}$ и затем выдержаны при нормальных условиях в течение одних суток и одного года [2].

(рис. 5б). При сколь угодно малой, но положительной величине σ_{\max} как сама эта величина, так и величина коэрцитивной силы не зависят от температуры в интервале от 80 до 300 К, коэрцитивная сила сохраняет также и свое значение порядка 100 Э.

Наблюдаемое понижение и исчезновение спонтанной намагниченности дополнительно свидетельствует о том, что ферромагнетизм гидрофуллеритов не может быть приписан примесям ферромагнитных металлов, потому что такие примеси не могли бы исчезнуть из образцов при

Таблица 1. Концентрация примесей в образце $C_{60}H_{24}$ с $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B/C_{60}$ по результатам атомно-эмиссионного анализа (порог чувствительности 0.001 масс. %)

Металл	Fe	Co	Ni	Pd	Ga	Al	Cu
масс. %	0.01	–	0.002	0.01	–	0.005	0.1

их хранении при комнатной температуре. Наиболее правдоподобное объяснение обнаруженных эффектов состоит в том [2], что синтезируемые образцы гидрофуллеритов были неоднородными и состояли из смеси диамагнитной фазы и ферромагнитной фазы с относительно высокой намагниченностью. Ферромагнитная фаза постепенно переходила в диамагнитную в процессе длительного выдерживания образцов при комнатной температуре. Плохую воспроизводимость значений σ_{\max} у образцов, синтезированных в одинаковых условиях, тогда можно объяснить различным количеством ферромагнитной фазы, образовавшейся на некоторых промежуточных стадиях гидрирования.

Что касается причин возникновения магнитного порядка в гидрофуллеренах, то они до сих пор остаются дискуссионными. Более того, пока нет полной ясности даже в отношении преимущественного типа магнитного упорядочения — например, согласно теоретической работе [21], гидрофуллерены должны быть коллинеарными ферромагнетиками, а согласно [22] — более устойчивым является антиферромагнитное состояние. Отметим в заключение, что гидрофуллерит — это первый пример ферромагнетика, состоящего только из углерода и водорода. Это также первый пример органического ферромагнетика с температурой Кюри, превышающей 16 К (таким значением T_C обладает соединение тетраакс-диметиламиноэтилен TDAE- C_{60} [23, 24] — тоже, кстати, материал на базе фуллерена).

*Аморфный дейтерофуллерит
с формальным составом $C_{60}D_{92}$*

Необычный результат дал один из экспериментов по синтезу дейтерированного фуллерита C_{60} . Вместе с 66 мг C_{60} в стандартную свинцовую ампулу в качестве источника дейтерия поместили 135 мг AlD_3 , последующее термическое разложение которого дало молекулярный дейтерий в количестве $D/C = 2.2$. Дейтерирование образца проводили при давлении 3 ГПа в две стадии: сначала его выдерживали в течение 19 ч при 350°C, затем еще в течение 6 ч при 450°C. После этого камеру высокого давления охладили до температуры жидкого азота, снизили давление до атмосферного, извлекли свинцовую ампулу и нагрели ее до комнатной температуры. При вскрытии ампулы в образовавшееся отверстие сразу начала с шипением вытекать пузырящаяся густая и липкая масса белого цвета. После того как из нее перестал выделяться газ (предположительно, растворенный в ней, как и в твердых гидрофуллеритах, в виде молекул H_2), масса стала бесцветной и прозрачной. Полученный таким образом жидкий дейтерофуллерит был исследован методами эле-

ментного анализа, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

Элементный анализ путем сжигания двух порций образца по 2 мг каждая в кислороде при 1400°C дал усредненный состав $D/C_{60} = 91.8 \pm 1.1$. Для проведения рентгенодифракционного анализа жидкий образец был нанесен тонким слоем на подложку из аморфного кремния и присыпан тонким порошком Al в качестве эталона. Полученная дифрактограмма и она же после вычитания монотонного фона приведена на рис. 6. Узкие пики, наблюдающиеся при углах $2\theta < 40^\circ$, соответствуют микрокристаллам $C_{60}D_x$ с ОЦК-решеткой с параметром $a = 11.91 \text{ \AA}$; минимальное межмолекулярное расстояние составляет $a\sqrt{3}/2 = 10.31 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 6, на дифрактограмме этого образца доминируют широкий интенсивный пик (гало) в области $2\theta = 17.6^\circ$ и второе гало при $2\theta \approx 42^\circ$. Первый пик имеет симметричную форму и хорошо описывается гауссианом с центром при $2\theta = 17.63^\circ$ (белая кривая на нижнем спектре). У аморфных веществ радиус R_1 первой координационной сферы может быть оценен по положению первого гало из соотношения $2R_1 = 1.23\lambda/\sin\theta$ (см, например, [25]). В случае аморфного (жидкого) образца со средним составом $C_{60}D_{92}$ эта формула дает $R_1 = 6.18 \text{ \AA}$, что составляет примерно 0.6 от минимального межмолекулярного расстояния в кристаллическом $C_{60}D_{60}$. Из этого следует, что жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ” в основном состоит не из молекул дейтерированного фуллерена, а из частиц значительно меньшего размера.

На рис. 6 показана также дифрактограмма аморфного графита. Первое гало на этой дифрактограмме находится при угле $2\theta \approx 26^\circ$, что близко к положению рефлекса 002 кристаллического графита и находится далеко от первого гало жидкого “ $C_{60}D_{92}$ ”. Сравнение с результатами для кристаллического $C_{60}D_{60}$ и аморфного графита, таким образом, свидетельствует о том, что жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ” состоит из частиц более мелких, чем молекулы $C_{60}D_{60}$, но более крупных, чем в аморфном графите.

ИК-спектры поглощения кристаллических порошков $C_{60}D_{60}$, $C_{60}H_{36}$ и жидкого “ $C_{60}D_{92}$ ” представлены на рис. 7. Жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ” был нанесен тонким слоем на монокристаллическую подложку. Зоны валентных колебаний C–D-связи как в $C_{60}D_{60}$, так и в “ $C_{60}D_{92}$ ” расположены около 2100 см^{-1} . Из рис. 7 видно, что в низкоэнергетической части спектров $C_{60}D_{60}$ и “ $C_{60}D_{92}$ ” имеется намного меньше колебательных мод, чем в спектре $C_{60}H_{36}$. На самом деле, таких мод у дейтерированных образцов еще меньше, чем на рисунке, поскольку пики при 1488 и 2900 см^{-1} следует отнести к деформационным и валентным колеба-

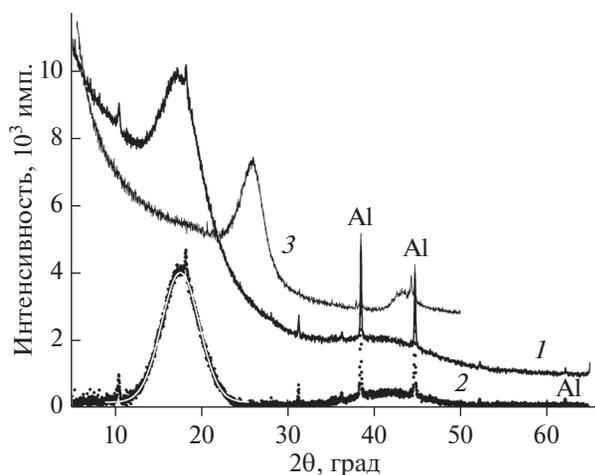


Рис. 6. Дифрактограммы аморфного $C_{60}D_{92}$ (1 – экспериментальная, 2 – с вычтенным гладким фоном от подложки из аморфного кремния) и аморфного графита (3). Символами “Al” отмечены три реперные линии алюминиевого порошка, нанесенного на образец $C_{60}D_{92}$. Остальные узкие пики – вклад микрокристаллов $C_{60}D_x$ с ОЦК-решеткой с параметром $a = 11.91 \text{ \AA}$, содержащихся в аморфном $C_{60}D_{92}$. Комнатная температура, дифрактометр SIEMENS D500, излучение $CuK_{\alpha 1}$.

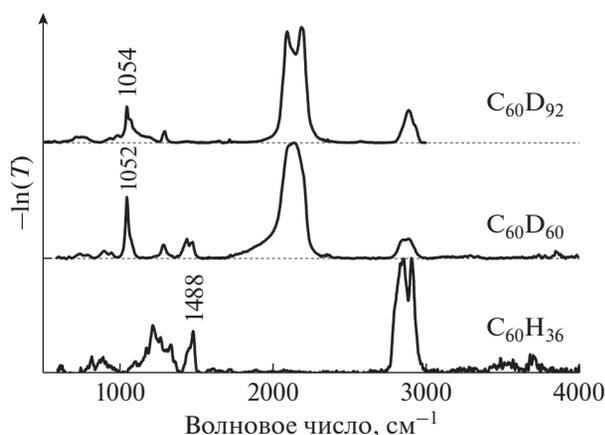


Рис. 7. ИК-спектры оптической плотности при комнатной температуре для кристаллических гидрофуллеритов $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}D_{60}$ с ОЦК-решеткой и для жидкого дейтерофуллерита $C_{60}D_{92}$. Для $C_{60}H_{36}$ приведен тот же спектр, что и на рис. 4.

ниям связей С–Н, образованных примесными атомами протия. Пики при 1488 и около 2900 см^{-1} наблюдались также и в спектре $C_{60}H_{36}$. Наличие этих пиков обусловлено тем, что дейтерид AlD_3 , использовавшийся как источник молекулярного дейтерия для синтеза дейтерофуллеритов при высоком давлении, содержал $H/(D + H) = 2.9$ ат. % примесного протия [26].

Меньшее число колебательных мод указывает на более высокую симметрию молекул в образцах $C_{60}D_{60}$ и “ $C_{60}D_{92}$ ” по сравнению с $C_{60}H_{36}$. Спек-

тры поглощения $C_{60}D_{60}$ и “ $C_{60}D_{92}$ ” очень похожи. Основное различие между ними заключается в существенно большей интенсивности линии поглощения 2188 см^{-1} в спектре “ $C_{60}D_{92}$ ” по сравнению со спектром $C_{60}D_{60}$. Резонно поэтому приписать линию 2188 см^{-1} валентным колебаниям молекул, из которых в основном состоял жидкий образец “ $C_{60}D_{92}$ ”. Что это были за молекулы – пока неизвестно. Можно лишь с довольно большой степенью уверенности утверждать, что их характерный размер был 6.18 \AA (радиус первой координационной сферы для жидкой фазы образца “ $C_{60}D_{92}$ ”), что молекулы были высокосимметричными и поэтому, скорее всего, имели одинаковый и строго стехиометрический состав $C_{2n}D_{3n}$, где n – натуральное число.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, выдерживание порошка C_{60} в атмосфере газообразного водорода при давлении 0.6–9 ГПа и температурах до 500°C позволило получать массивные, однофазные и однородные образцы гидрофуллеритов с широким диапазоном составов от $C_{60}H_{24}$ до $C_{60}H_{60}$ [2, 5, 6], тогда как другие методы дают составы не выше $C_{60}H_{36}$.

Следует отметить, что описанное в настоящей работе далеко не исчерпывает специфические свойства гидрофуллеритов высокого давления. Например, исследование методом неупругого рассеяния нейтронов выявило полимеризацию молекул $C_{60}H_{32}$ в гидрофуллерите, синтезированном при давлении водорода 3 ГПа и температуре 350°C [27], – в полной аналогии с чистым (без водорода) фуллеритом C_{60} , полимеризующимся при этой температуре при давлениях выше 0.7 ГПа [28]. Масс-спектрометрическое исследование показало, что полимеризация $C_{60}H_{32}$ частично сохраняется даже при лазерной десорбции, и образующийся газ в основном состоит из димеров $(C_{60}H_x)_2$, а также тримеров $(C_{60}H_x)_3$ и тетрамеров $(C_{60}H_x)_4$, быстро распадающихся на мономеры $C_{60}H_x$ [28].

Изучение свойств гидрофуллеритов высокого давления зачастую оказывается полезным для самых разнообразных областей знания. Например, комбинация колебательных мод $C_{60}H_{60}$ и гидрофуллерита с малым содержанием водорода позволяет объяснить вид эмиссионных и абсорбционных спектров некоторых межзвездных и околозвездных облаков [6]. Изучение и сравнительный анализ этих спектров, начатые в 2001 году [29, 30], продолжают до настоящего времени [31, 32].

Вместе с тем наиболее неожиданным результатом многолетних исследований стало не то, что удалось выяснить, а то, что осталось дискуссионным – как же устроена молекула $C_{60}H_{60}$? Расчеты

некоторых авторов показывают, что часть атомов водорода в такой молекуле должна находиться внутри углеродного каркаса с пониженной симметрией. Есть работы, согласно которым молекулы $C_{36}H_x$ вообще теряют устойчивость при $x > 36$ из-за сильных пространственных деформаций. Следует особо отметить теоретическую работу [33], результаты которой согласуются с экспериментальным ИК-спектром $C_{60}H_{60}$ [6], указывающим на высокую симметрию молекул, из которых этот гидрофуллерит построен. В работе [33], опубликованной задолго до экспериментального получения $C_{60}H_{60}$ [5, 6], предполагалось, что молекула $C_{60}H_{60}$ должна иметь симметрию I_h (группа икосаэдра с инверсией), аналогичную симметрии молекулы C_{60} . Что же касается высокосимметричных молекул, из которых образован обсуждавшийся жидкий “ $C_{60}D_{92}$ ”, то их строение – пока что полная загадка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования гидрофуллеритов в ИФТТ РАН были выполнены при поддержке Президиума РАН в рамках Программ “Материя при высоком давлении” и “Физика конденсированных сред и материалы нового поколения”. Работа А.И.К. поддержана Отделом научных исследований Офиса общих энергетических наук Министерства энергетики США.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Antonov V.E. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 110. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01532-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01532-8)
- Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S. et al. // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 365. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01534-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01534-1)
- Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 5. С. 280. (Bashkin I.O., Antonov V.E., Bazhenov A.V. et al. // JETP Lett. 2004. V. 79. № 5. P. 226.) <https://doi.org/10.1134/1.1753421>
- Antonov V.E., Bashkin I.O., Bazhenov A.V. et al. // Carbon. 2016. V. 100. P. 465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.051>
- Meletov K.P., Bashkin I.O., Shestakov V.V. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. № 5–6. P. 593. <https://doi.org/10.1080/15363830802286590>
- Bazhenov A.V., Fursova T.N., Bashkin I.O. et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. № 5–6. P. 579. <https://doi.org/10.1080/15363830802286558>
- Башкин И.О., Ращупкин В.И., Кобелев Н.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. № 4. С. 258. (Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Koblelev N.P. et al. // JETP Lett. 1994. V. 59. № 4. P. 279.)
- Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 7491. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/36/028>
- Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Press. Res. 2004. V. 24. № 3. P. 371. <https://doi.org/10.1080/08957950412331298761>
- Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 22. P. 2911. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.66.2911>
- Шульга Ю.М., Лобач А.С., Морозов Ю.Г. и др. // ЖФХ. 1998. Т. 72. С. 115.
- Hall L.E., Mckenzie D.R., Attalla M.I. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 21. P. 5741. <https://doi.org/10.1021/j100123a046>
- Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 13. P. 2831. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/13/022>
- Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26. <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
- Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Mechanics. Oxford: Pergamon, 1965. 616 p.
- Honeybone P.J.R., Newport R.J., Howells W.S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. № 3. P. 145. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)87131-T](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)87131-T)
- Howells W.S., Honeybone P.J.R., Newport R.J. et al. // Physica B. 1992. V. 180–181. P. 787. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(92\)90468-8](https://doi.org/10.1016/0921-4526(92)90468-8)
- Bini R., Ebenhoch J., Fanti M. et al. // Chem. Phys. 1998. V. 232. № 1–2. P. 75. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00035-4)
- Bulusheva L.D., Okotrub A.V., Antich A.V., Lobach A.S. // J. Mol. Struct. 2001. V. 562. P. 119. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(00\)00862-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00862-0)
- Ramirez A.P., Haddon R.C., Zhou O. et al. // Science. 1994. V. 265. P. 84. <https://doi.org/10.1126/science.265.5168.84>
- Lee Q.W., Lee C.E. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 166402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.166402>
- Choi Y.-K., Cho J.-H., Sanyal B., Bihlmayer G. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 081415(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.081415>
- Allemand P.-M., Khemani K.C., Koch A. et al. // Science. 1991. V. 253. P. 301. <https://doi.org/10.1126/science.253.5017.301>
- Kambe T., Nagami Y., Oshima K. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 2. P. R862. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R862>
- Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М: Высшая школа, 1971. С. 57.
- Antonov V.E., Davydov A.I., Fedotov V.K. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 13. P. 134302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134302>
- Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O. et al. // Physica B. 1999. V. 263–264. P. 436. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(98\)01403-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)01403-3)
- Vasil'ev Yu.V., Kotsiris S.G., Bashkin I.O. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 24. P. 11875. <https://doi.org/10.1021/jp0517302>
- Webster A. // Nature. 1991. V. 352. P. 412. <https://doi.org/10.1038/352412a0>

30. *Stoldt C.R., Maboudian R., Carraro, C.* // *Astrophys. J.* 2001. V. 548. P. L225.
<https://doi.org/10.1086/319112>
31. *Díaz-Luis J.J., García-Hernández D.A., Machado A., Cataldo F.* // *Astronomy Astrophys.* 2016. V. 589. P. A5.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201527222>
32. *Zhang Y., Sadjadi S., Hsia C.-H., Kwok S.* // *Astrophys. J.* 2017. V. 845. P. 76.
<https://doi.org/10.3847/1538-4357/aa71ac>
33. *Webster A.* // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1993. V. 264. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1093/mnras/264.1.121>

High-Pressure Hydrofullerites

V. E. Antonov¹, A. V. Bazhenov¹, I. O. Bashkin¹,
L. V. Zorina¹, A. I. Kolesnikov², S. S. Khasanov¹, V. K. Fedotov¹, T. N. Fursova^{1,*}

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432 Russia*

²*Neutron Scattering Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 37831 USA*

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

The paper is a brief summary of the results of long-term experimental studies of C₆₀H_x hydrofullerites with a hydrogen content of up to $x \sim 60$ or more, obtained by loading C₆₀ fullerite with hydrogen at pressures up to 9 GPa and temperatures up to 500°C at the Institute of Solid State Physics RAS. Basically, this is an overview of the already published data. Some results for hydrofullerites with compositions $x \sim 60$ and $x \sim 90$ are presented for the first time.

Keywords: fullerene, hydrofullerite, hydrogen, high pressures, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, inelastic neutron scattering.

УДК 533.924,621

ВЗАИМОСВЯЗЬ СПОСОБОВ ПОЛИРОВКИ МОЛИБДЕНОВЫХ ЗЕРКАЛ С ИХ ОПТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЧИСТЯЩЕЙ D_2-N_2 ПЛАЗМЫ

© 2020 г. А. Е. Городецкий^{а, *}, А. В. Маркин^а, В. Л. Буховец^а, В. Л. Войтицкий^а,
Т. В. Рыбкина^а, Р. Х. Залавутдинов^а, В. И. Золотаревский^а, А. П. Захаров^а, И. А. Архипушкин^а,
Л. П. Казанский^а, А. М. Дмитриев^б, А. Г. Раздобарин^б, Д. С. Самсонов^б, Е. Е. Мухин^б

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

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

*e-mail: aegorodetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Исследовано влияние чистящей D_2 –(2–4) моль % N_2 плазмы тлеющего разряда на отражательную способность монокристаллических зеркал $Mo(111)$. Поверхность каждого зеркала готовилась механической полировкой алмазными пастами или свободным алмазным порошком. Полировка зеркал сопровождалась формированием слоя материала толщиной до 3 мкм, отличного по структуре от остального объема металла. Особенностью этого слоя являлось постепенное, по мере удаления от поверхности зеркала, совершенствование его структуры и переход от аморфного слоя к слою с нанометровыми размерами кристаллитов и далее к постепенной трансформации в структуру неразрушенного монокристалла. При полировке происходило вдавливание алмазного абразива в поверхностный слой зеркала. В процессе плазменной чистки вдавленные в поверхностный слой зеркала углеродные частицы инициировали развитие отрицательной шероховатости (ямки или углублений). Одновременно формировался слой нитрида молибдена, толщиной 5–10 нм. В разупорядоченных слоях зеркал вероятность процесса зарождения и роста блистеров была понижена. В качестве металла, изменяющего коэффициент полного отражения Mo , был выбран алюминий. Использование смеси D_2-N_2 для повышения скорости распыления Al на последнем этапе чистки заменялось плазменной экспозицией в дейтерии ионами D_3^+ , инициирующими диссоциацию нитрида молибдена и удаление азота из поверхностного слоя зеркала. В результате длительного плазменного воздействия отражательная способность зеркал, полированных алмазной пастой увеличивалась до стационарного значения близкого к отражению от эталонного зеркала.

Ключевые слова: молибденовые зеркала, полировка, отражательная способность, алюминиевые пленки, чистящая плазма, дейтерий, азот.

DOI: 10.31857/S1028096020100088

ВВЕДЕНИЕ

В строящемся токамаке-реакторе ИТЭР большое внимание уделяется методам контроля параметров плазмы. В оптических методах диагностики используют системы зеркал, передающие световой сигнал из плазмы на регистрирующий датчик, расположенный за биозащитой. Несколько десятков первых зеркал планируется установить в специальных диагностических патрубках на расстоянии до 1 м от термоядерной плазмы для наблюдения и контроля за плазменными процессами в основной камере и диверторе. Примером оптической диагностики, использующей зеркальную систему сбора рассеянного в плазме лазерного из-

лучения длиной волны ~ 1 мкм, является диагностика томсоновского рассеяния на свободных электронах, позволяющая определять температуру и концентрацию электронов [1, 2].

В процессе работы реактора в результате поступления частиц распыленных материалов в диагностические патрубки на поверхности зеркал будут формироваться осадки из бериллия и вольфрама. В связи с этим возникает задача плазменной чистки и восстановления зеркал без нарушения вакуумных условий в главной камере [1, 3].

Первое зеркало должно иметь достаточно высокий коэффициент отражения, слабую зависимость от длины волны излучения в рабочей обла-

Таблица 1. Отношение отражательной способности R_i к коэффициенту распыления Y при энергии ионов дейтерия 300 эВ для некоторых металлов [3]

Металл	Коэффициент распыления, $Y \times 100$ ат./ион	R_i при разных λ , нм		R_i/Y при разных λ , нм	
		500	800	500	800
Be	5	0.54	0.56	11	11
Al	4.3	0.92	0.87	21	20
Cu	5.2	0.6	0.94	12	18
SS	2.0	0.67	0.72	34	36
Mo	0.24	0.59	0.56	246	233
W	0.01	0.49	0.49	6125	6125

сти спектра, низкую чувствительность к различным воздействиям со стороны плазмы.

Целью работы являлось изучение влияния метода полировки зеркал из монокристаллов молибдена на отражательную способность и оптическую стабильность при распылении в плазме разряда постоянного тока в смесях дейтерия и азота. Статья организована следующим образом. В разделе 1 приведен анализ материалов зеркала и плазменных параметров с точки зрения эффективности очистки зеркала от примесей. Методики, использованные в работе, описаны в разделе 2. Результаты измерения скоростей распыления молибдена и алюминия в смесях D_2-N_2 приведены в разделе 3. Структура и состав образцов обсуждается в разделе 4. Очистка от пленок алюминия анализируется в разделе 5 и в разделе 6 обсуждается влияние блистеринга на свойства зеркал из Мо.

1. ВЫБОР МАТЕРИАЛА ПЕРВОГО ЗЕРКАЛА И ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ

В качестве критерия выбора материала зеркала, подверженного длительному воздействию ускоренных частиц, поступающих из плазмы, авторы [3] предложили использовать отношение отражательной способности R_i к величине коэффициента распыления Y ионами дейтерия с энергией 300 эВ, близкой для ожидаемой энергии атомов перезарядки в термоядерном реакторе (табл. 1). Критерий, предложенный в [3], можно использовать и для оценки поведения образцов металлических зеркал во время плазменной чистки.

Согласно табл. 1 наиболее перспективными металлами для изготовления первого зеркала оказывается W. Однако многие исследователи предпочитают использовать молибденовые зеркала из-за большего коэффициента отражения и разработанной технологии получения поли- и монокристаллов Мо большой площади [2, 3].

При использовании графита в токамаках на первое Мо-зеркало часто осаждались углеродсодержащие пленки [2]. В работе [4] было показано,

что осаждение углерода может быть эффективно подавлено при температуре зеркала 120–150°C. Сформированная углеводородная пленка может быть удалена без нарушения зеркальной поверхности при экспозиции в дейтериевой плазме тлеющего разряда постоянного или переменного тока при отрицательных смещениях на зеркале 60–100 В, ионных токах 0.3–1 мА/см² и давлении дейтерия в области зеркала 5–10 Па ($T = 100-150^\circ\text{C}$).

При замене углеродных диверторных мишеней на вольфрамовые и использовании в качестве материала первой стенки бериллия на поверхности первого Мо-зеркала может сформироваться осадок из металлических пленок, состоящих в основном из Be [5]. Зеркало придется очищать от Be. Отражательная способность зеркала не должна деградировать при длительном воздействии на него чистящей плазмы [6, 7].

Важный вопрос, какой газ или смесь газов обеспечивают максимальное отношение коэффициента распыления загрязняющего металла (например, Be) к коэффициенту распыления материала зеркала. Некоторые данные по коэффициентам распыления металлов различными газами приведены в табл. 2.

В процессе плазменного распыления следует минимизировать возможность внесения радиационных дефектов в поверхностный слой зеркала. В табл. 3 приведены пороговые энергии для распыления и введения точечных радиационных дефектов в некоторые металлы.

Согласно табл. 2 и 3 наиболее безопасной с точки зрения возможности внесения дефектов в поверхностный слой молибдена является очистка зеркала с помощью плазмы, содержащей ионы D_2^+ и D_3^+ с максимальными энергиями 200–300 эВ.

Желательно увеличить эффективность очистки, сохранив максимальное отношение коэффициентов распыления Be и Мо. В этой связи важно рассмотреть изменения коэффициентов распыления и радиационной повреждаемости указанных материалов с введением в дейтериевую плаз-

Таблица 2. Коэффициенты распыления $Y(10^{-3}$ ат./ион) различных материалов при энергии бомбардирующих ионов 200 эВ. Коэффициенты распыления ВеD ионами D^+ , D_2^+ , D_3^+ даны для энергии 30 В [8]

Тип иона	Металл или оксид металла						
	Ве	ВеО	ВеD	Al	Al ₂ O ₃	Мо	W
H ⁺	25	12	—	14	5	0.01	0
H ₂ ⁺	40	6	—	14	1	0	0
D ⁺	50	30	35	40	20	1	0
D ₂ ⁺	80	26	20	44	1.5	0.02	0
D ₃ ⁺	80	18	15	39	0	0.4	0
He ⁺	100	40	—	100	8	10	1
Ne ⁺	400	—	—	500	—	20	80
Ar ⁺	200	—	—	500	40	300	210

Таблица 3. Некоторые характерные энергии, необходимые при анализе процессов распыления металлов ионами дейтерия D⁺, эВ

Металл	Ве	Al	Мо	W
Энергия смещения атома из узла E_d , эВ [9]	16	16	33	38
Пороговая энергия образования пары Френкеля, эВ	—	160	417	760
Поверхностная энергия связи E_s , эВ/атом [9]	3.4	3.4	6.8	8.7
Пороговая энергия распыления ионом D ⁺ , $E_{пор}$, эВ [10]	24	34	86	175
Коэффициент передачи энергии, $4m_1m_2/(m_1 + m_2)^2$	0.6	0.26	0.08	0.043
Максимальный коэффициент распыления ионом D ⁺ (при энергии, кэВ) [11]	0.052 (1)	0.041(1)	0.0085(2)	0.0064(5)

му небольших количеств химически активных газов, например, кислорода или азота. Однако кислород из соображений безопасности не рекомендуется использовать в крупногабаритных токамаках. В то же время в экспериментах на токамаках впрыскивание азота в дейтериевую плазму используется для эффективного охлаждения диверторной плазмы и защиты диверторных пластин от перегрева [12].

В случае поликристаллических Мо зеркал с произвольной ориентацией зерен при длительном воздействии дейтериевой или гелиевой плазмы шероховатость поверхности может возрасти из-за склонности к процессу блистерообразования. В случае Мо-зеркал с четко выраженной текстурой межкристаллитные границы являются стоком для молекулярного газа, что облегчает зарождение и рост блистеров с резким увеличением шероховатости поверхности. Перспективным материалом для первого зеркала считается монокристаллический молибден.

Наиболее широко используемым методом получения оптических поверхностей является меха-

ническая или механохимическая полировка [13]. Глубина поверхностного деформированного слоя при механическом полировании монокристаллов Мо зависит от кристаллографической ориентации поверхности, размеров и формы абразивных частиц, их твердости, введенных в абразив поверхностно-активных веществ, материала полировальника, режимов полировки [14, 15].

При механической полировке нарушенный слой может составлять десятки мкм и практически определять стойкость зеркальной поверхности по отношению к воздействующей на него плазме.

Полностью устранить дефекты поверхности, формирующиеся при полировании, чрезвычайно сложно. В качестве перспективной техники можно рассматривать методику напыления Мо-покрытий на механически полированный Мо, как на исходное зеркало, так и на частично поврежденное зеркало в результате воздействия плазмы [16–18].

В настоящей работе обсуждается возможность изготовления стойких к плазменному воздей-

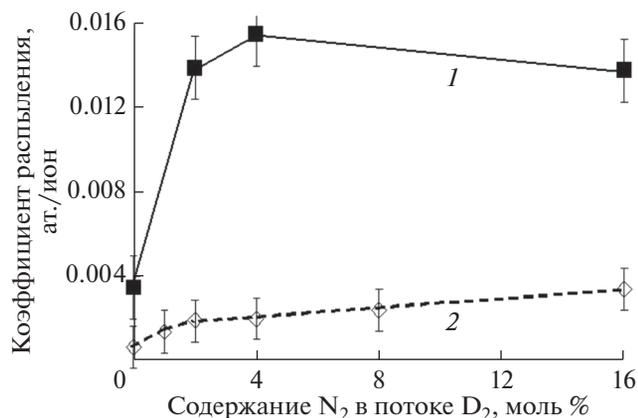


Рис. 1. Коэффициенты распыления Al и Mo в смеси D₂-N₂ в зависимости от содержания азота в смеси с дейтерием: 1 – коэффициент распыления Al фольги; 2 – коэффициент распыления Mo-фольги.

ствию массивных Mo-зеркал с помощью механической полировки.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коэффициент полного отражения R_t от полированной поверхности измеряли методом интегрирующей сферы с использованием оптоволоконного комплекса производства Avantes. Морфологию поверхности зеркал контролировали с помощью оптического микроскопа (ОМ) и растрового электронного микроскопа (РЭМ). Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), используя энергодисперсионный твердотельный Si(Li) детектор. Для определения химического состава и природы химической связи в поверхностных слоях металла, содержащих углерод, азот и кислород, использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (излучение MgK_{α} , $E = 1253.6$ эВ). Фазовый состав и структуру приповерхностных слоев молибденовых макетов изучали методами дифракции электронов с энергией 50 кэВ на отражение и дифракции рентгеновских лучей на отражение (ДРЛО) в медном излучении CuK_{α} . Шероховатость и рельеф поверхности образцов анализировали с помощью АСМ в полуконтактном режиме с кремниевым кантилевером радиусом 10 нм. Эффективность плазменных методов восстановления отражательных свойств зеркал оценивалась путем измерения коэффициента полного отражения R_t . Подробно описание использованных аналитических методик приведено в [19].

По соображениям безопасности загрязнение и чистку поверхности зеркала от бериллия модели-

ровали осаждением и последующим удалением пленок алюминия.

3. РАСПЫЛЕНИЕ Al И Mo В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ СМЕСЕЙ D₂-N₂

В предварительных экспериментах по измерению коэффициентов распыления Al и Mo использовали фольги диаметром 16 мм и толщиной 80 мкм с содержанием примесей меньше 0.2 масс. %. В выбранном авторами для очистки зеркал тлеющем разряде постоянного тока (50 мА) в кварцевой трубе на образец подавали отрицательное смещение (100 В) по отношению к плавающему потенциалу электрода [20], обеспечивающее ионный ток 0.4–0.5 мА/см². В случае использования двух электродов, расположенных на расстоянии около 2 см один напротив другого, плотность тока на образцы Mo, расположенных на электродах, возрастала до 0.8 мА/см².

Указанное смещение минимизировало радиационные разрушения в очищаемом от загрязнений молибденовом зеркале при бомбардировке трехатомными дейтериевыми ионами D₃⁺ [21] (пороговая энергия распыления одноатомными дейтонами D⁺ считается равной $E_{пор} = 86$ эВ). В пересчете на одноатомные ионы в наших экспериментах энергия бомбардирующей мишень дейтонов не превышала 40 эВ. Последняя величина близка к пороговой энергии распыления $E_{пор}$ для Al, равной 34 эВ [10].

Коэффициенты распыления $Y(Al)$ и $Y(Mo)$ с размерностью ат. Me/ион определяли по убыли массы образцов (рис. 1). Для увеличения достоверности и точности взвешивания продолжительность опытов составляла 2–4 часа, а величина дозы ионов достигала значений 5×10^{23} ион/м². Содержание азота в смеси с дейтерием X (моль %) определяли по формуле $X = 100 \times [N_2]/([N_2] + [D_2])$, в которой $[N_2]$ и $[D_2]$ – потоки компонентов на входе в кварцевый реактор.

Из рис. 1 можно сделать вывод, что наиболее удобной смесью в технологии плазменной чистки молибденовых зеркал является смесь дейтерия с 2–4 моль % N₂. В такой смеси коэффициент распыления алюминия имеет наибольшие значения, а коэффициент Y для молибдена еще достаточно низкий.

4. СТРУКТУРА И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЗЕРКАЛ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА ПОСЛЕ ПОЛИРОВКИ

Образцы зеркал в форме дисков диаметром 15 мм и толщиной 1–1.2 мм были изготовлены из молибденовых монокристаллических прутков с

помощью электроэрозионной резки. Далее заготовки механически шлифовали. Образцы серии *M-I* полировали алмазными пастами АСМ, ОАО “Венфа” зернистостью 7/5, 5/3, 3/2 и 2/1 мкм на вращающемся столе с закрепленным полировальным кругом фирмы Struers instruments (Denmark). Образцы серии *M-II* обрабатывали вручную свободными алмазными порошками зернистостью 5/3, 3/2, 2/1 и 1/0 мкм на стеклянном полировальнике, покрытым двумя листами офисной бумаги плотностью 80 г/м². В результате шлифовки и полировки толщина удаленного слоя, по результатам взвешивания образцов, составляла 0.08–0.11 мм. В наших экспериментах зеркалом сравнения являлось зеркало, обозначенное как *M-III*. Зеркало *M-III* было изготовлено в НПО “Луч”, г. Подольск.

По данным электронографического анализа поверхностный слой полированных зеркал толщиной в сотые доли мкм был аморфным, что можно объяснить происходящими при полировке процессами пластической деформации и фрагментации монокристаллов. Ниже располагался второй мозаичный слой из кристаллитов Мо с различной ориентацией по отношению к поверхности зеркала.

В изготовленных образцах зеркал наибольшую площадь составляли кристаллиты с ориентацией плоскости Мо(111) параллельной внешней поверхности, формирующие рефлекс Мо(222) при угле дифракции $2\theta = 116.2^\circ$ (рис. 2а). В зеркале сравнения *M-III* наибольшую интенсивность в брэгговские отражения давали кристаллиты с ориентацией Мо(110) параллельной поверхности при угле $2\theta = 40.58^\circ$. Межплоскостные расстояния Мо(222) в формирующих рефлекс кристаллитах составили 0.0909 нм (*M-I* и *M-III*), 0.0914 нм (*M-II*). Истинная ориентация неразрушенного полировкой глубинного объема наших зеркал не была определена. Условно мы обозначили изготовленные макеты, как зеркала с поверхностью Мо(111). Согласно линейному коэффициенту поглощения первичного медного излучения в Мо (1810 см⁻¹), глубина зондирования поверхностного слоя Мо при угле $\theta = 58^\circ$ составила около 3 мкм.

В зеркалах *M-I* и *M-II* из-за достаточного сильного расширения линии Мо(222) (ширина на полувысоте $\beta = 0.6^\circ = 0.01$ рад), разделение компонент α -дублета не наблюдалось (рис. 2б) при угловом расстоянии между максимумами α -дублета равным 0.24° (4.2×10^{-3} рад). Если предположить, что основной вклад в уширение линии Мо(222) вносит расширение решетки по нормали к поверхности, то $\beta/\text{tg}\theta = 4\sigma/H$ [22]. В формуле σ – предел прочности на сдвиг, $H = 330$ ГПа – модуль Юнга. Как следует из приведенной формулы, $\sigma = 0.0016 H$. Полученная величина близка к пределу прочности для Мо (515 МПа, [23]). Сдвиг ли-

нии Мо(222) в сторону меньших углов в образце *M-II* по отношению к линии в образце *M-I* свидетельствует о больших деформациях решетки в этих кристаллитах при полировке порошком.

В образцах *M-I* и *M-II* объем зондируемого слоя, занятого кристаллитами с ориентацией плоскости Мо(110) параллельной поверхности (рефлекс Мо(110) при $2\theta = 40.35^\circ$, $\beta = 0.3^\circ = 0.005$ рад, рис. 2в), оказался примерно на порядок меньше объема, занятого описанными кристаллитами с ориентацией Мо(111). Причем кристаллиты Мо(110) были повернуты относительно кристаллитов Мо(111) на углы не менее 35° . Суммарный объем кристаллитов Мо(110) при полировке пастой был меньше, чем при полировке порошком. Брэгговские отражения второго порядка Мо(220) от этих кристаллитов при углах $2\theta = 91^\circ$ (рис. 2г) были размыты ($\beta = 3^\circ = 0.052$ рад) и сдвинуты в сторону больших углов, свидетельствуя о значительном деформационном сжатии решетки кристаллитов Мо(110) в направлении нормали к поверхности. Следует отметить, что в зависимости от режимов механической полировки соотношение между суммарными объемами кристаллитов различных ориентаций изменялось.

Ниже второго слоя, на расстоянии более 3 мкм от поверхности располагались слабо упорядоченного монокристалла. При удалении второго слоя электрополировкой нам не удалось с помощью методики $\theta-2\theta$ зафиксировать рефлексы от неразрушенной решетки монокристаллических молибденовых зеркал из-за углового отклонения основных отражающих плоскостей от полированной поверхности зеркал.

Согласно РСМА спектрам верхний слой толщиной 0.1–0.2 мкм зеркал типа *M-II* с повышенной микротвердостью [9] был обогащен углеродом. Разложение сложного спектра MoMz-CK_α (рис. 3а) на два отдельных гауссовых пика и использование углеродного стандарта позволило сделать оценку поверхностной плотности углерода – 3 ± 1 мкг/см². Содержание углерода в зеркалах *M-I* и *M-III* было близко к пределу обнаружения на поверхности Мо (0.5–1.0 мкг/см²). В зеркалах *M-II* содержание кислорода также оказалось выше, чем в образцах *M-I* и *M-III*. Наиболее интенсивная линия молибдена ($\text{MoL}_\alpha = 2290$ эВ), была полностью идентичная для всех образцов и на рис. 3 не показана.

По данным РФЭС внедренный в зеркальную поверхность *M-II* углерод находился в различных валентных состояниях и содержал группы sp^2 (59 ат. %), sp^3 (20 ат. %) и C–O–C (21 ат. %) (рис. 3б). В процессе полировки крупинки внедренного алмазного абразива превращались в частички графитированного углерода, выполняющего роль смазки. Коэффициенты полного отражения света (R_p) полированной поверхности в интерва-

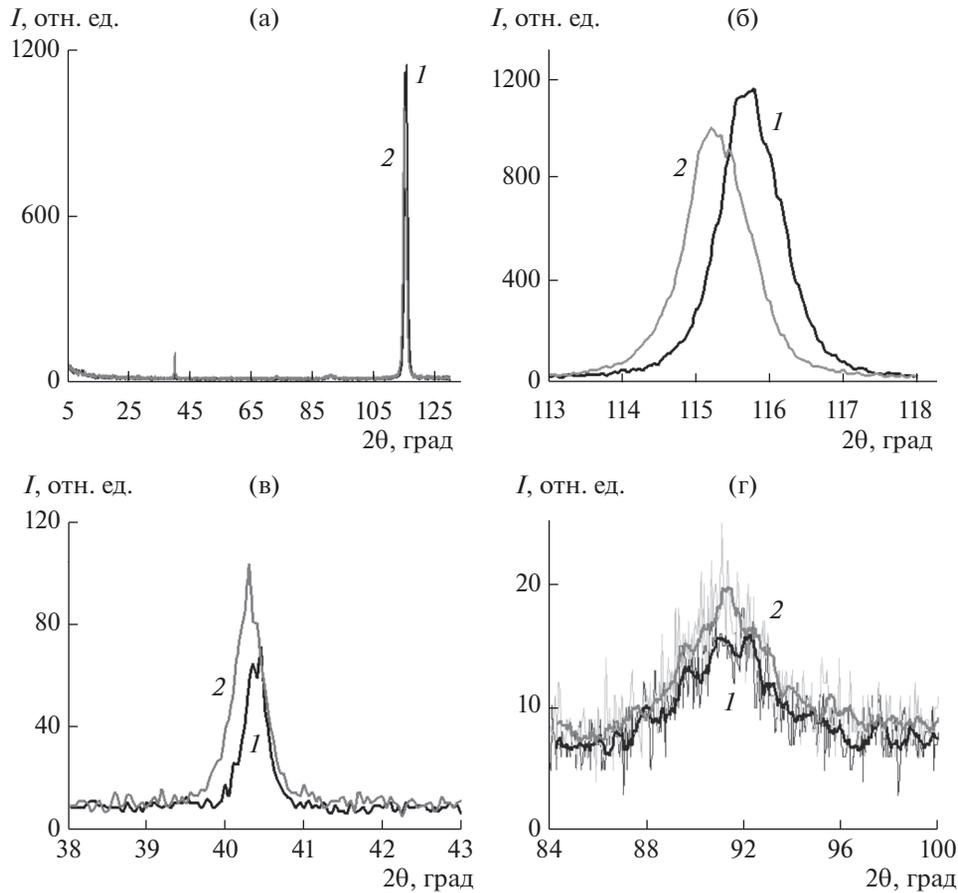


Рис. 2. Дифрактограммы поверхностей от зеркал *M-I* и *M-II* непосредственно после полировки: (а) полная дифрактограмма; части дифрактограммы с выделенными рефлексами: (б) Mo(222); (в) Mo(110); (г) Mo(220), где 1 – образец *M-I*, полировка пастой; 2 – образец *M-II*, полировка порошком.

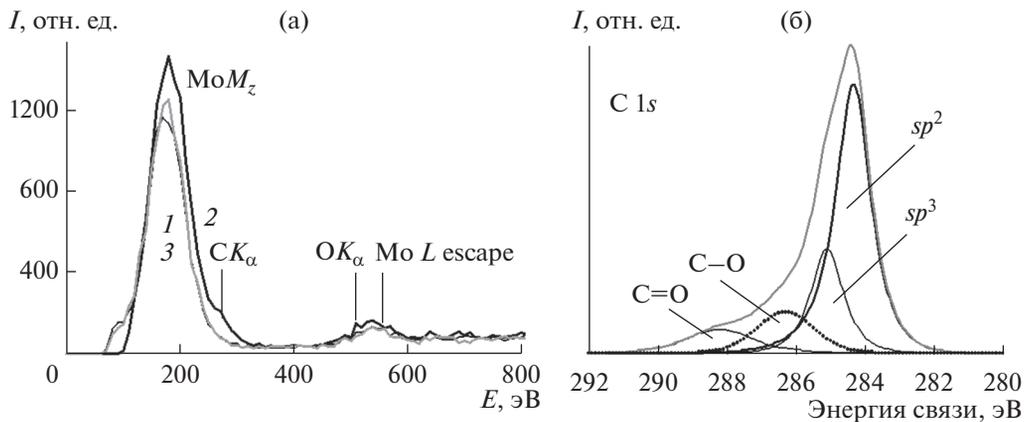


Рис. 3. Спектры РСМА и РФЭС непосредственно после механической полировки: поверхности (энергия первичных электронов 15 кэВ): (а) выделенный участок спектров РСМА: 1 – *M-I*; 2 – *M-II*; 3 – *M-III*; (б) РФЭС-спектр углерода исходной поверхности *M-II* после полировки порошком.

ле длин волн 500–800 нм были 55% (*M-I*) и 40% (*M-II*) (рис. 4).

Таким образом, после механической полировки алмазной пастой коэффициенты отражения зеркал типа *M-I* в интервале длин волн 500–800 нм

были на 18–20% выше, чем при полировке алмазным порошком (рис. 4а, спектры 1 и 2). Спектр отражения образца *M-I* располагался несколько ниже спектра отражения от молибденового зеркала сравнения (*M-III*) (рис. 4а, спектр 3).

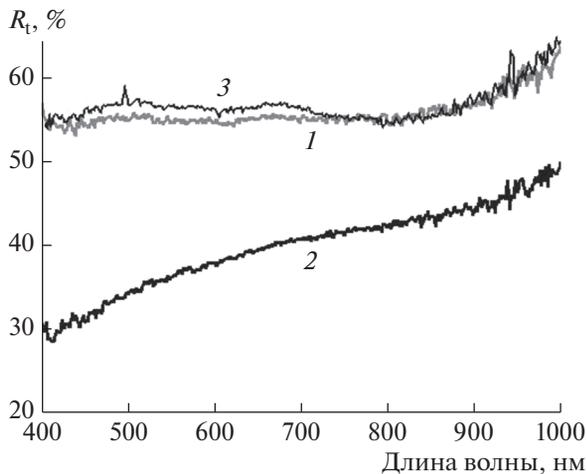


Рис. 4. Коэффициенты полного отражения света полированных молибденовых зеркал: 1 – образец *M-I*, полировка пастой; 2 – образец *M-II* полировка порошком 3 – образец сравнения *M-III*.

Согласно АСМ, топографический анализ указывал на достаточно гладкие поверхности с полировочными канавками по всей поверхности зеркал (рис. 5).

Величины среднеквадратичной шероховатости (h_q) составляли 5.1 нм (*M-I*) и 3.9 нм (*M-II*). Молибденовое зеркало сравнения *M-III* имело шероховатость $h_q = 2.4$ нм. Остаточные полировочные канавки глубиной до 10 нм покрывали всю поверхность зеркал.

При сравнимых начальных шероховатостях основное различие в результатах полировки заключалось, в примерно трехкратном превыше-

нии содержания углерода в поверхностном слое толщиной 0.2 мкм (глубина выхода излучения SK_α с энергией 277 эВ в Мо) образцах *M-II*, обработанных алмазным порошком. В процессе механической полировки микронные и субмикронные алмазные порошокинки внедрялись в тело металла. При полировке алмазной пастой внедрение порошокинки происходило значительно реже. Известно [25], что углеродные включения, пленки углерода, или карбида молибдена понижают отражательную способность молибденового зеркала.

5. ОЧИСТКА МОЛИБДЕНОВЫХ ЗЕРКАЛ ОТ АЛЮМИНИЕВЫХ ОСАДКОВ В ПЛАЗМЕ D_2-N_2

Однородные по площади пленки алюминия наносились методом термического испарения в вакууме при температуре подложки 20°C на поверхность как исходного оптически полированного Мо, так и Мо, экспонированного в плазме.

На исходной поверхности зеркала *M-II* с шероховатостью $h_q = 3.9$ нм пленки Al толщиной 10–40 нм были сплошными (по данным ОМ), а пленки толщиной 2–4 нм – островковыми. Формирование сплошных пленок начиналось с интегральных толщин, равных примерно двум h_q . При интегральной толщине 12 нм, пленки были еще прозрачны для белого света. На рис. 6 показана граница между нанесенной пленкой Al (светлая, нижняя часть снимка) и поверхностью зеркала (темная часть). Сквозь конденсированную пленку такие элементы рельефа как полировочные канавки шириной около 1 мкм и ямки диаметром

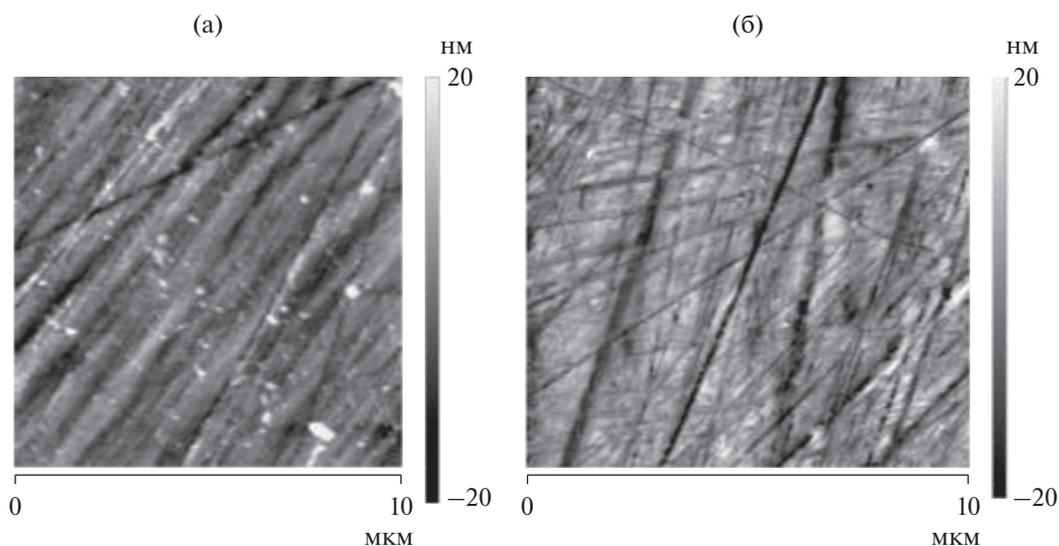


Рис. 5. Полученные в АСМ топографические изображения исходной поверхности площадью 10×10 мкм² (максимальная высота шероховатости меняется от –20 до +20 нм): (а) *M-I* ($h_q = 5.1$ нм); (б) *M-II* ($h_q = 3.9$ нм).

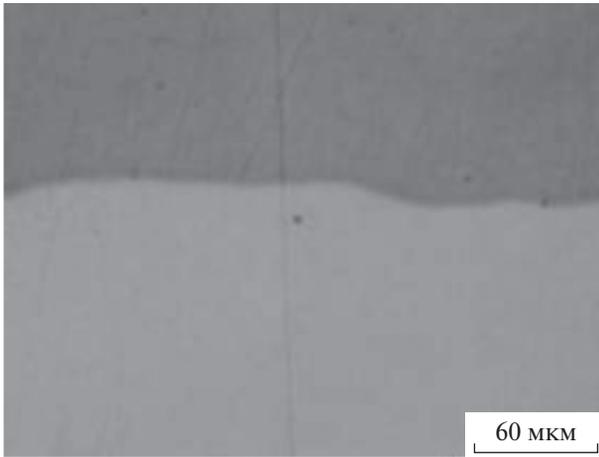


Рис. 6. Граница между исходной поверхностью зеркала *M-II* и конденсированной пленкой алюминия толщиной 12 нм.

3–4 мкм можно было фиксировать в ОМ. Если пленка Al наносилась на поверхность зеркала с увеличенной шероховатостью, которое предварительно экспонировали в плазме, то и формирование сплошного осадка начиналось с больших толщин. В этом случае шероховатость поверхности сплошной кроющей пленки тоже возрастала. В спектре РСМА от осадка добавлялась только линия алюминия (рис. 7).

В процессе ионной очистки сплошные пленки превращались в островковые. Поэтому одновременное распыление кроющей молибден неоднородной по толщине алюминиевой, а в ИТЭР – бериллиевой пленки, и чистых областей полированного зеркала, типичная ситуация в процессе плазменной чистки “первого” зеркала.

Для удаления пленки Al толщиной 30 нм с исходной поверхности зеркало *M-II* экспонировали в плазме разряда при отрицательном смещении на образце 100 ± 5 В. Экспозиции в плазме периодически прерывались для измерения коэффициентов отражения и массы образца. Последовательность экспериментов с этим образцом приведена в табл. 4. После первого этапа распыления (флуенс 1.66×10^{23} ион/м²) алюминий отсутствовал на большей части зеркальной поверхности. Коэффициент распыления $Y(\text{Al}) = 0.02$ оказался примерно в 1.5 раза больше, чем при распылении алюминиевой фольги в тех же условиях. Однако отдельные островки размером 100–300 мкм остались на периферии зеркала.

После осаждения пленки Al коэффициент отражения R_t зеркала *M-II* увеличился до значений 0.7 (рис. 8, кривые 1 и 2), но был меньше расчетных коэффициентов зеркального отражения от пленок Al на молибденовой подложке (рис. 9). По данным РСМА в осажденной алюминиевой

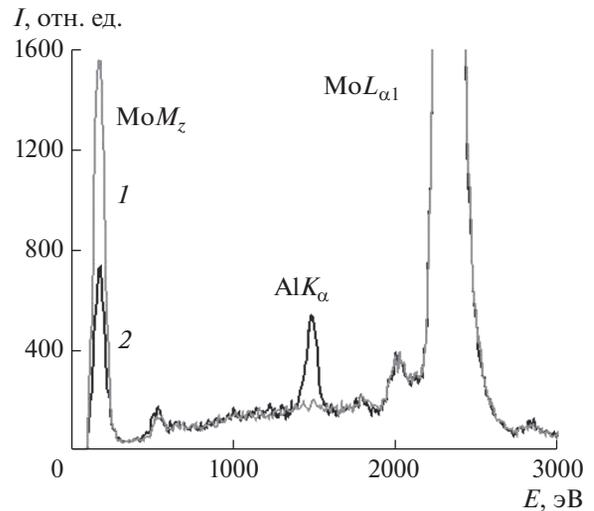


Рис. 7. Спектры РСМА от поверхностных слоев зеркала *M-II* с нанесенной пленкой Al толщиной 40 нм; 1 – участок зеркала, отстоящий на 2 мм от границы области с пленкой Al; 2 – участок зеркала, покрытый пленкой Al. Энергия электронного зонда 15 кэВ.

пленке содержалось около 1 мкг/см² атомов кислорода.

После первого этапа распыления в плазме и удалении алюминиевой пленки коэффициент полного отражения увеличился по сравнению с коэффициентом отражения исходной поверхности.

В результате 2 и 3 этапов распыления и удаления поверхностного 5 нм слоя молибдена на каждом этапе коэффициент отражения R_t (рис. 8, спектры 4 и 5) возрастал до стационарного значения.

Выполненный на заключительном этапе элементный анализ (РСМА) не обнаружил следов Al-пленки.

В опыте с предварительно выдержанным в плазме зеркалом *M-II* (флуенс 8.8×10^{23} ион/м²), удалении 30 нм слоя металла и возросшей шероховатостью поверхности от $h_q = 3.8$ нм до $h_q = 7.5$ нм на зеркало была осаждена пленка Al толщиной 40 нм. Далее зеркало чистили от Al в плазме смеси D₂–2 моль % N₂. Последовательность экспериментов с этим зеркалом приведена в табл. 5.

Как и в предыдущем примере, после первого и второго этапов распыления коэффициент отражения света увеличивался во всем диапазоне длин волн (рис. 10, спектры 1, 2, 3). После осаждения алюминиевой пленки коэффициент отражения скачком возрастал (рис. 10, спектр 4) и далее, при плазменном распылении Al, вновь уменьшался до некоторого стационарного значения (рис. 10, спектр 5).

Таблица 4. Условия экспозиции зеркала *M-II* с нанесенными пленками Al при суммарном давлении газа в разряде 15 Па и смещении на зеркале –100 В

Эксперимент	Условия экспозиции			
	Плотность тока, мкА/см ²	Время облучения, ч	Флуенс, 10 ²³ ион/м ²	Примечания
	Зеркало + 30 нм Al			
1 распыление (D ₂ –2 моль % N ₂)	370	2	1.66	Al-островки
2 распыление (D ₂ –4 моль % N ₂)	760	3	5.12	Нет Al
3 распыление (D ₂ –2 моль % N ₂)	445	3	3.0	Нет Al

Коэффициенты отражения R , зеркал *M-I* и *M-II*, после осаждения и удаления Al и последующей длительной экспозиции в чистящей плазме (флуенс $1.2 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$), увеличивались до стационарных значений (рис. 11б, спектр 1) [19]. Вид спектральной кривой стационарного коэффициента отражения (рис. 11б, спектр 1) был близок спектру отражения от зеркала сравнения *M-III* (рис. 11б, спектр 3).

Авторы обращают внимание на три особенности стационарных спектров отражения от зеркал типа *M-I* и *M-II*.

1. Во всех экспериментах отражательная способность зеркал увеличивалась в результате плазменного воздействия до стационарного значения.

2. Несмотря на трехкратное уменьшение содержания углерода в зеркалах типа *M-II*, спектральная кривая отражения расположена ниже кривой отражения от зеркал типа *M-I*.

3. Спектральная кривая от зеркал типа *M-I* лежит несколько ниже кривой отражения от зеркала сравнения *M-III*.

В результате длительной экспозиции в плазме и удалении 30 нм слоя оптически полированного металла, согласно данным РСМА, содержание углерода во вновь сформированной поверхностной области зеркал *M-I* и *M-II* толщиной в 100–200 нм (глубина выхода излучения SK_{α} в Mo) было понижено до уровня 1 мкг/см² (рис. 12). Однако разли-

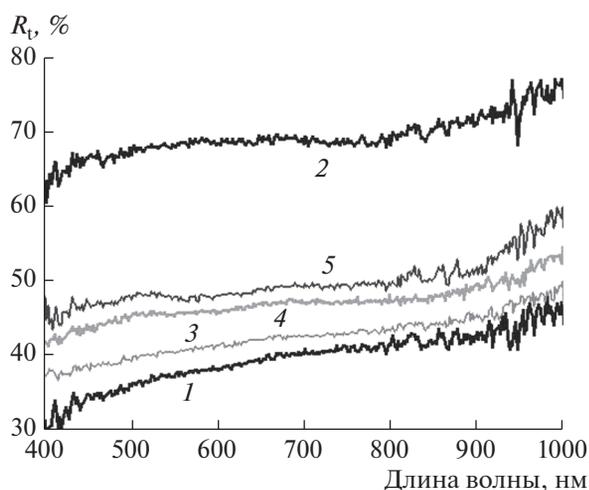


Рис. 8. Изменение спектров коэффициента полного отражения при распылении макета зеркала *M-II* с пленкой Al в D₂ плазме с примесью N₂ (условия плазменной экспозиции приведены в табл. 1): 1 – перед нанесением Al; 2 – после пленки Al толщиной 30 нм; 3 – после 1 этапа распыления; 4 – после 2 этапа распыления; 5 – после 3 этапа распыления.

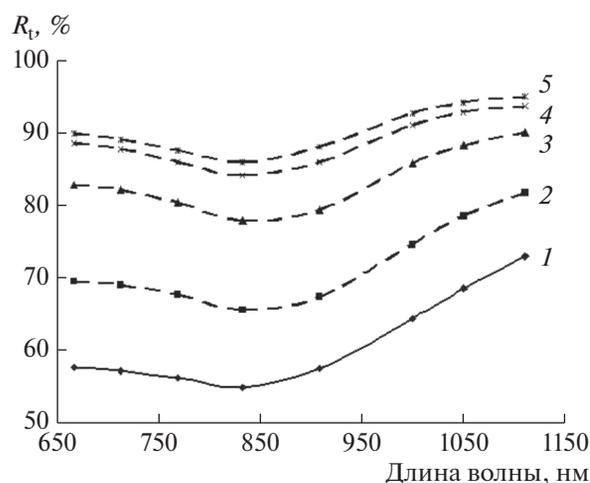


Рис. 9. Расчет зеркального отражения от сплошных пленок Al на Mo, разной толщины: 1 – зеркальная поверхность Mo; 2 – сплошная пленка Al толщиной 3 нм; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30 нм.

Таблица 5. Условия экспозиции зеркала *M-II* при суммарном давлении газа в разряде 15 Па и нанесенной пленкой алюминия после 2 этапа распыления

Эксперимент	Условия экспозиции			
	Плотность тока, мкА/см ²	Время облучения, ч	Флуенс, 10 ¹⁹ ион/см ²	Примечания
1 распыление (D ₂ –4 моль % N ₂)	581	4	5.28	Без Al Смещение –100 В
2 распыление (D ₂ –4 моль % N ₂)	775	2	3.52	Без Al, Смещение –200 В
Зеркало + 40 нм Al				
3 распыление (D ₂ –2 моль % N ₂)	449	2	2.0	Смещение –100 В Нет Al
4 распыление (D ₂ –2 моль % N ₂)	449	2	2.0	Смещение –100 В Нет Al

чие в спектрах отражения *M-I* и *M-II* сохранилось (рис. 11б). Причем в интервале длин волн 400–750 нм спектры *M-I* и *M-II* были подобны один другому. Это позволяет предполагать, что различие в спектрах связано с различием в морфологии и в шероховатости поверхностей.

По данным АСМ (рис. 13) шероховатость зеркала *M-I* увеличилась до $h_q = 7.0$ нм, а зеркала *M-II* – до $h_q = 9.3$ нм. На обеих поверхностях появились ямки-язвочки глубиной до 50–100 нм. Поперечный размер ямок непосредственно на поверхности зеркал варьировался от 50 до 500 нм.

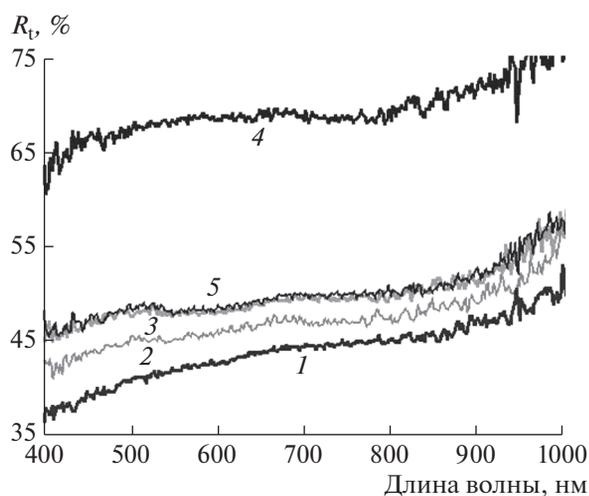


Рис. 10. Изменение спектров коэффициента полного отражения R_t при распылении макета зеркала *M-II* с пленкой Al в D₂ плазме с примесью N₂ (условия плазменной экспозиции приведены в табл. 1: 1 – после механической полировки; 2 – после 1 этапа распыления; 3 – после 2 этапа распыления; 4 – после осаждения пленки Al толщиной 40 нм; 5 – после 3 и 4 этапов распыления).

Число ямок на топограмме *M-I* составило 80 (плотность 8×10^7 см⁻²), а на топограмме *M-II* – 1000 (плотность 10^9 см⁻²).

Появление ямок может быть объяснено внедрением полирующих алмазных частиц в тело металла. Причем, по данным РФЭС, внедренные алмазные частицы в процессе полировки графитизируются. В процессе облучения в плазме D₂–N₂ углеродные частицы газифицируются, оставляя ямки различной формы. Совокупность ямок-язвочек формирует так называемую отрицательную шероховатость. В свою очередь, отрицательная шероховатость после некоторого критического значения приводит к увеличению поглощения света зеркалом. В результате отражательная способность зеркала понижается. По нашим данным критическое число ямок на площади 100 мкм², после которого полное отражение падает, составляет 100 штук.

Ямки-язвочки, формирующие отрицательную шероховатость и понижающие отражательную способность зеркал, оказались основными радиационно стимулированными дефектами при плазменной чистке в смеси D₂–N₂. Число ямок зависит от состава поверхностно активных добавок в полирующей алмазной пасте.

После длительной экспозиции в плазме и достижения стационарного состояния по отражательной способности в области длин волн 500–1000 нм коэффициент полного отражения от зеркала типа *M-I* (полировка пастой) был на 1–2% ниже коэффициента отражения от зеркала *M-III* “Луч” (рис. 11б). Возможно, коэффициент R_t был понижен из-за формирования тонкого 5–10 нм слоя нитрида молибдена, четко регистрируемого в спектрах РФЭС (рис. 14).

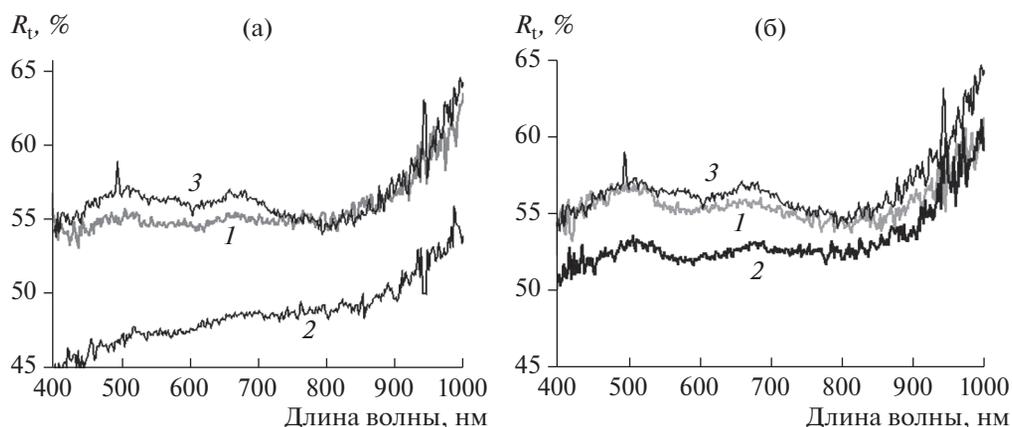


Рис. 11. Коэффициенты отражения света R_t зеркал $M-I$ (спектр 1), $M-II$ (спектр 2) и $M-III$ (спектр 3): (а) непосредственно после полировки; (б) при достижении стационарного состояния в результате длительной экспозиции $M-I$ и $M-II$ в чистящей плазме в смеси D_2 —4 моль % N_2 (флуенс $1.2 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$).

На рис. 14а представлено разложение РФЭ-спектра $Mo3p$ на три дублета ($Mo 3p_{3/2}$; $Mo 3p_{1/2}$): основной дублет при 394.0 и 411.6 эВ (как мы предполагаем, относящийся к выходу электронов из чистого металла и молибдена в соединении с азотом) [26, 27] и два дублета, соответствующих оксидам MoO_2 (395.3 и 413.1 эВ) и MoO_3 (398.6 и 415.8 эВ). Выделенный пунктиром пик при 397.0 эВ ($N 1s$) относится к азоту в соединении с молибденом [26, 27]. Нитрид и оксиды молибдена были полностью удалены после снятия 15 нм слоя металла распылением 2 кэВ ионами аргона. Спектр чистой поверхности металла с максимумами 394.0 и 411.6 эВ представлен на рис. 14б. Однако в этом чистом слое металла толщиной в 5 нм присутствовали кислород (около 11 ат. % или 3.5×10^{15} ат. $O/\text{см}^2$) и углерод (3.5 ат. % или 1.1×10^{15} ат. $C/\text{см}^2$).

Согласно [28] коэффициент поглощения видимого света в пленках нитрида молибдена имеет величину масштаба 0.1 нм^{-1} . Пленка нитрида Mo толщиной 4–6 нм на поверхности молибдена может понижать коэффициент отражения R_t (рис. 11б).

6. ПОДАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА БЛИСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В ЗЕРКАЛАХ Mo ПРИ ПОЛИРОВКЕ АЛМАЗНЫМИ СОСТАВАМИ

В работе [29] молибденовые фольги с текстурой $\{100\}\langle 110 \rangle$ выдерживали в плазме газового разряда смеси D_2 —(0–4 моль %) N_2 и было показано, что добавление азота к дейтерию интенсифицирует процессы накопления дейтерия и блистерообразования при энергии внедряемых ионов ни-

же 100 эВ. При этом в тонком (5–10 нм) поверхностном слое формировался нитрид молибдена. Зарождение блистеров происходило на глубине 1–3 мкм от поверхности (на три порядка больше, чем длина пробега внедряемых ионов). Экспонированные в плазме образцы фольги были отполированы свободным алмазным абразивом. После такой обработки и экспозиции в плазме процесс блистерообразования в фольге не наблюдался. Аналогичное поведение ранее было отмечено в работе [30] при экспозиции в плазме массивного поликристаллического Mo зеркала, а именно — блистеринг при выдержке исходного зеркала и

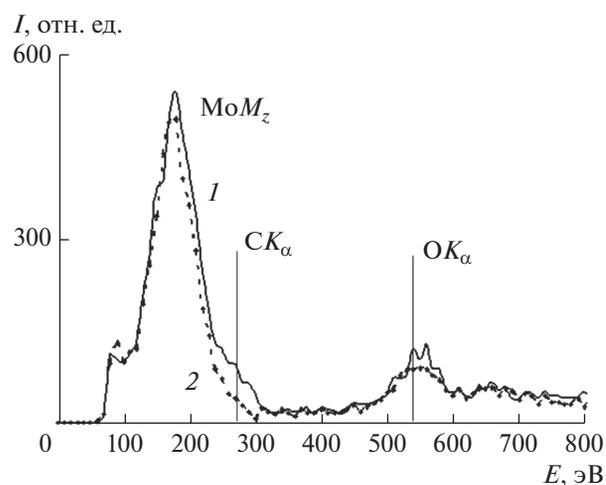


Рис. 12. Выделенный участок спектров РСМА поверхности $M-II$: 1 — непосредственно после полировки; 2 — после длительной экспозиции в плазме (флуенс $1.2 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$). Энергия электронного зонда 25 кэВ.

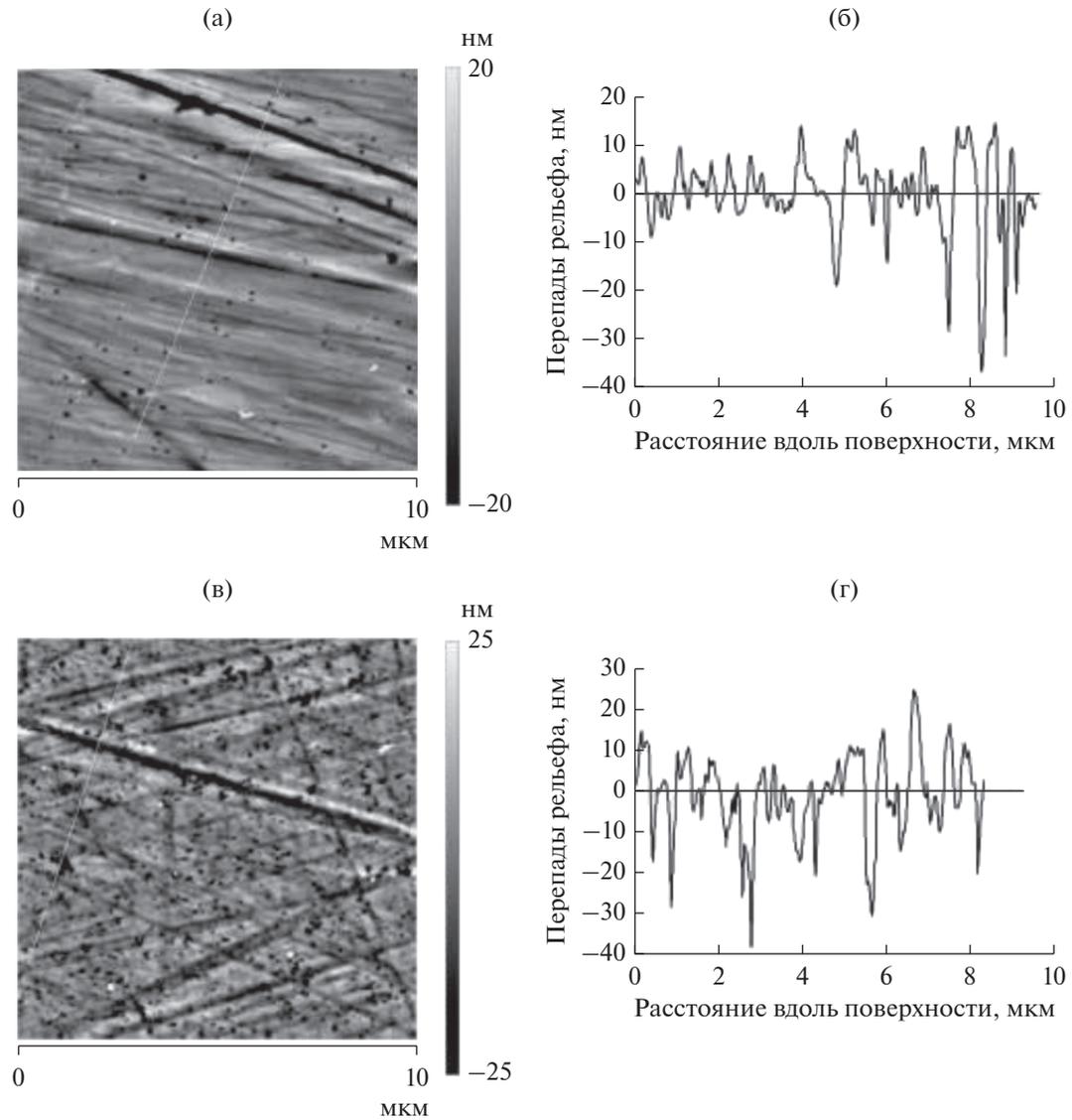


Рис. 13. Топографические изображения поверхности и перепады рельефа зеркал: (а, б) *M-I*, (в, г) *M-II* после длительной экспозиции в плазме смеси D_2 -4 моль % N_2 (флуенс $1.4 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$).

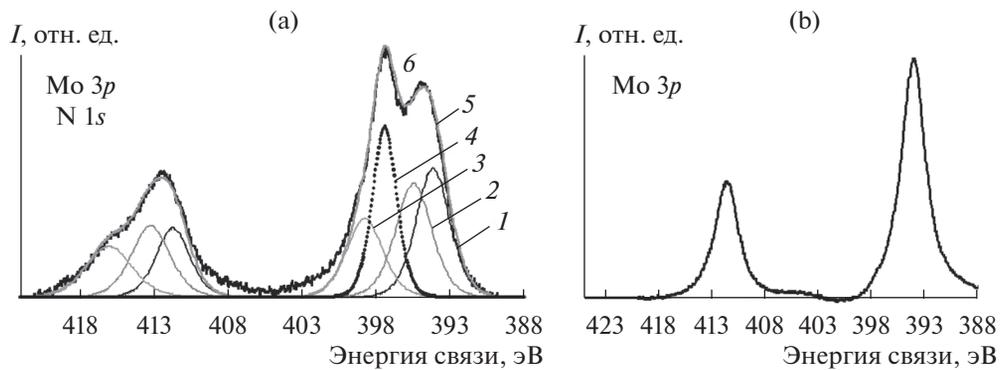


Рис. 14. РФЭ-спектры $Mo3p_{3/2}$ и $Mo3p_{1/2}$: а – после облучения *M-II* в плазме смесью D_2 -0.02 N_2 ($F = 12.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$); б – после удаления верхнего слоя толщиной около 15 нм в разряде аргона. Разложение на остовные пики от следующих валентных состояний: 1 – Mo^0 ; 2 – Mo^{4+} ; 3 – Mo^{6+} ; 4 – N в соединении с молибденом; 5 – сумма спектров 1-4; 6 – экспериментальный РФЭ-спектр.

его отсутствие после переполитровки алмазным порошком. Следует отметить, что технология изготовления исследованного зеркала авторам [30] не была известна.

В данной работе процесс блистерообразования был подавлен как при полировке монокристаллов свободным абразивом, так и при полировке пастой “Вемфа” (см. раздел 4). В представленных экспериментах после плазменной чистки в поверхностном слое толщиной 3–8 нм методом РФЭС также был зафиксирован нитрид молибдена.

Таким образом, в зависимости от структуры поверхностного слоя металла добавляемый в плазму азот может способствовать либо появлению блистеров, либо замедлять процесс блистерообразования. Можно предположить, что при образовании нитрида молибдена в предварительно разрушенном механической полировкой слое толщиной 10–20 нм, нитрид не образует барьерного слоя для выхода дейтерия и не способствует появлению блистеров.

Механическая полировка зеркал сопровождается формированием слоя материала толщиной до 3–5 мкм, отличного по структуре от остального объема металла. Этот слой можно модифицировать либо высокотемпературным отжигом, либо удалить электрополировкой.

Возникает вопрос – необходимо его либо рекристаллизовать, либо удалять для повышения отражательной способности зеркала на 1–3%? Отличительной особенностью этого слоя, созданного полировкой, является постепенное, по мере удаления от поверхности зеркала, совершенствование его структуры и переход от аморфного слоя Билби к слою с нанометровыми размерами кристаллитов Мо и далее к постепенной трансформации в структуру объемного металла. Возможно, разупорядоченные слои молибденового зеркала, понижающие отраженный световой поток на 1–3%, облегчают радиационно-индуцированные процессы рекомбинации внедренного атомарного дейтерия и транспорт молекулярного дейтерия в направлении к поверхности, подавляя процесс зарождения и роста наиболее опасных радиационных дефектов – блистеров. Уменьшение вероятности блистерообразования после механической полировки вольфрама было отмечено в [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние чистящей D_2-N_2 плазмы тлеющего разряда на отражательную способность монокристаллических зеркал из молибдена (111). Поверхность исследуемых зеркал готовилась ме-

ханической полировкой алмазными пастами или свободным алмазным порошком. Полировка зеркал приводила к формированию слоя материала толщиной до 3–5 мкм, отличного по структуре от остального объема металла. По мере удаления от поверхности зеркала происходил переход от аморфного слоя Билби к фрагментированному слою с нанометровыми размерами кристаллитов и далее к постепенной трансформации в структуру неразрушенного монокристалла.

В процессе полировки микронный и субмикронный алмазный абразив внедрялся в тело металла. При полировке алмазной пастой АСМ внедрение порошинок происходило значительно реже. Эффективность отражения в интервале длин волн 400–1000 нм в образцах, полированных пастой (М-1), была выше, чем в образцах, полированных свободным абразивом.

При нанесении на поверхность зеркала пленок алюминия толщиной 10–40 нм отражательная способность Мо-зеркал увеличивалась. При добавлении азота в дейтериевую плазму скорость распыления алюминия возрастала в 3–4 раза. Для полного удаления пленки Al толщиной 40 нм при отрицательном смещении на образце 100 В был необходим флуенс ионов 10^{23} м^{-2} . Во время экспозиции в D_2-N_2 плазме вдавленные в поверхностный слой зеркала углеродные частицы газифицировались и инициировали развитие отрицательной шероховатости (появление ямок, глубиной до 40 нм).

Использование смеси D_2-N_2 для повышения скорости распыления Al на последнем этапе сменялось очисткой в дейтерии ионами D_3^+ , способствующих диссоциации нитрида молибдена и удалению азота из поверхностного слоя зеркала.

После удаления алюминия и завершения процесса чистки (флуенс ионов 10^{24} м^{-2}) отражательная способность молибденовых зеркал увеличивалась до значения, близкого к стандартному отражению для Мо.

Как следует из выше приведенных экспериментов, отсутствие блистеринга и стабильность отражательной способности молибденового зеркала при длительном взаимодействии с чистящей дейтериевой низкоэнергетической плазмой определяется структурой сильно деформированного и фрагментированного слоя толщиной до 3–5 мкм, сформированного при полировке алмазными пастами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (№ 34П).

На оборудовании Центра коллективного пользования физических методов исследования (ЦУП ФМИ) Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН выполнены измерения методами РСМА, РФЭС и АСМ.

Авторы выражают благодарность А.В. Рогову (НИЦ “Курчатовский институт”) за предоставление для исследований молибденового зеркала сравнения производства НПО “Луч”, г. Подольск.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mukhin E.E., Kurskiev G.S., Gorbunov A.V., Samsonov D.S., Tolstyakov S.Yu., Razdobarin A.G. et al.* // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. № 1. P. 59086052 (12 p).
2. *Litnovsky A., Peng J., Kreter A., Krasikov Yu., Rasinski M., Nordlund K., Granberg F., Jussila J., Breuer U., Linsmeier Ch.* // Fusion Engineering and Design 2019. V. 146. P. 1450.
3. *Орлинский Д.В., Вуколов Л.Ю., Войцены В.С.* // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). Термоядерный синтез. 2005. Вып. 3. С. 50.
4. *Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Залавутдинов Р.Х., Захаров А.П., Мухин Е.Е., Раздобарин А.Г., Семенов В.В., Толстяков С.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 4. С. 434.
5. *Ben Yaala M., Moser L., Steiner R. et al.* // Nucl. Fusion 2019. V. 59. № 1 P. 096027 (10 p).
6. *Mukhin E.E. et al.* // Nucl. Fusion. 2012. V. 52. № 1. P. 013017.
7. *Rubel M., Temmerman G.D., Sundelin P., Coad J.P., Widowson A., Hole D., Guern F.L., Stamp M., Vince J.* // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. № 1. P. 1066.
8. *Moser L.* // Plasma Cleaning of Diagnostic First Mirror for the Nuclear Fusion Machine // PhD Thesis. University of Basel. 2017. P. 28.
9. *Экштайн В.* // Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. М.: Мир, 1995. 320 с. (с. 101).
10. *Roth J., Bohdansky J., Ottenberger W.* Data on Low Energy Light Ion Sputtering // IPP 9/26 Garching, May. 1979. 92 p.
11. *Плешивцев Н.В., Бажин А.И.* // Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. 392 с. (с. 287).
12. *Takamura S., Aota T., Uesugi Y., Kikuchi Y., Maenaka S., Fujita K.* // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. 046015 (12 p).
13. *Bennett J.M., Wong S.M., Krauss G.* // Applied Optics. 1980. V. 19. № 20. P. 3562.
14. *Лихтман Б.И., Щукин Е.Д.* // УФН. 1956. Т. 66. Вып. 2. С. 213.
15. *Королёва А.Ф.* // Diagnostic, Resource and Mechanics of Material and Structures. 2016. Вып. 2. С. 48.
16. *Рогов А.В., Вуколов К.Ю., Горшков А.В., Гуреев В.М.* // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2005. Вып. 2. С. 39.
17. *Рогов А.В., Капустин Ю.В., Мартыненко Ю.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 87.
18. *Рогов А.В., Мартыненко Ю.В., Капустин Ю.В., Фанченко С.С., Белова Н.Е.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 722.
19. *Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Маркин А.В., Войтицкий В.Л., Рыбкина Т.В., Залавутдинов Р.Х., Захаров А.П., Золотаревский В.И., Архипушкин И.А., Казанский Л.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 33. <https://doi.org/10.1134/S1028096019110074>
20. *Bukhovets V.L., Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Markin A.V., Kazansky L.P., Arkhipushkin I.A., Zakharov A.P., Dmitriev A.M., Razdobarin A.G., Mukhin E.E.* // Nuclear Materials and Energy. 2017. V. 12. P. 458.
21. *Carrasco E., Tanarro I., Herrero V.J., Cernicharo J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 1699.
22. *Тейлор А.* // Рентгеновская металлография. М.: Металлургия, 1965. 664 с.
23. www.glemco.com
24. *Позняк И.М., Климов Н.С., Подковыров В.Л., Сафронов В.М., Житлухин А.М., Коваленко Д.В.* // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2012. Вып. 4. С. 23.
25. *Matveeva M.* // Influence of the Surface Composition and Morphology on the Reflectivity of Diagnostic Mirrors in a Fusion Reactor // PhD Thesis. Düsseldorf. 2014. 158 p.
26. *Trava-Airoldi V.J., J. Corat E., Santos L.V., Moro J.R., Leite N.F.* // Material Research. 2003. V. 6. № 2. P. 305.
27. *Huang Q., Chen S., Ma T., Zou H., Yang W.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 6340.
28. *Senchenko E.S., Atuchin V.V., Khasanov T., Kochubey V.A., Pokrovsky L.D.* // MEASUREMENT 2011, Proceedings of the 8th International Conference, Smolenice, Slovakia. Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering SB RAS, 2011. P. 257.
29. *Городецкий А.Е., Буховец В.Л., Залавутдинов Р.Х., Маркин и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 11. С. 9.
30. *Городецкий А.Е., Залавутдинов Р.Х., Буховец В.Л., Маркин А.В., Захаров А.П., Рыбкина Т.В., Золотаревский В.И., Мухин Е.Е., Раздобарин А.Г., Дмитриев А.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 12. С. 28.
31. *Zayachuk Y., Tanyeli I., Van Boxel S. et al.* // Nucl. Fusion 2016. V. 56. P. 086007.

Effect of Polishing Techniques of Molybdenum Mirrors on Their Optical Stability under Cleaning D_2-N_2 Plasma

A. E. Gorodetsky^{1,*}, A. V. Markin¹, V. L. Bukhovets¹, V. L. Voytitsky¹, T. V. Rybkina¹, R. Kh. Zalavutdinov¹, V. I. Zolotarevsky¹, A. P. Zakharov¹, I. A. Arkhipushkin¹, L. P. Kazansky¹, A. M. Dmitriev², A. G. Razdobarin², D. S. Samsonov², E. E. Mukhin²

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, 119071 Russia*

²*Ioffe Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia*
**e-mail: aegorodetsky@mail.ru*

The effect of cleaning with D_2 –(2–4) mol % N_2 glow discharge plasma on the reflectivity of Mo(111) single-crystal mirrors was studied. The surface of each mirror was prepared by mechanical polishing with diamond pastes or diamond powder. Polishing mirrors was accompanied by the formation of a layer of material up to 3 microns thick, different in structure from the bulk metal. The peculiarity of this layer was the gradual improvement of its structure as it moved away from the surface of the mirror and the transition from the amorphous layer to the layer with nanometer-sized crystallites and then to the gradual transformation into the structure of an unbroken single crystal. When polishing, the diamond abrasive was pressed into the surface layer of the mirror. During the plasma cleaning process, carbon particles pressed into the surface layer of the mirror initiated the development of negative roughness (pits or depressions). At the same time, a 5–10 nm layer of molybdenum nitride is formed. In disordered layers of mirrors, a probability of a process of origin and growth of blisters were reduced. Aluminum was chosen as the metal that changes the total reflection coefficient of Mo. The use of D_2 – N_2 mixture to increase the rate of Al sputtering at the last stage of cleaning was replaced by plasma exposure in deuterium with D_3^+ ions, which initiated the dissociation of molybdenum nitride and the removal of nitrogen from the surface layer of the mirror. As a result of prolonged plasma exposure, the reflectivity of mirrors polished with diamond paste increased to a stationary value close to the reflection of the reference mirror.

Keywords: molybdenum mirrors, polishing, reflectivity, aluminum films, cleaning plasma, deuterium, nitrogen.

УДК 535:538.971

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИОННЫМ ПУЧКОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛАЗЕРАХ

© 2020 г. И. И. Кузнецов^{а, *}, И. Б. Мухин^а, М. Р. Волков^а, О. В. Палашов^а,
А. Е. Пестов^б, М. В. Зорина^б, Н. И. Чхало^б, М. С. Михайленко^б

^аИнститут прикладной физики РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603087 Россия

*e-mail: kuznetsov@ipfran.ru

Поступила в редакцию 30.03.2020 г.

После доработки 24.04.2020 г.

Принята к публикации 28.04.2020 г.

Реализован и отработан метод создания композитных активных элементов из разнородных оптических материалов, заключающийся в обработке поверхностей пучком тяжелых ионов аргона и формировании оптического контакта между скрепляемыми поверхностями. Созданы композитные активные элементы Yb:YAG/YAG и Yb:YAG/сапфир в геометрии тонкого диска. Элементы испытаны в схеме лазера высокой средней мощности. На элементе Yb:YAG/сапфир получена лазерная генерация с дифференциальной эффективностью 48% при мощности более 100 Вт, в то время как эффективность генерации на элементе Yb:YAG/YAG составила 39%, что является следствием более эффективного охлаждения активной среды через сапфир.

Ключевые слова: лазер высокой средней мощности, дисковый Yb:YAG лазер, композитные активные элементы, шероховатость, ионно-пучковое травление.

DOI: 10.31857/S1028096020100106

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня фемтосекундные лазеры экстремально высокой пиковой мощности (более 1 ТВт) активно применяются в научно-исследовательских лабораториях всего мира для эффективного ускорения заряженных частиц и генерации яркого когерентного рентгеновского и терагерцового излучения [1, 2]. Данные технологии смогут найти множество приложений в промышленности, медицине и других областях. Например, в качестве источников когерентного рентгеновского излучения для литографии, или в качестве источников протонов для адронной лучевой терапии и так далее. Однако для их широкого внедрения требуются лазеры, которые помимо экстремально высокой пиковой мощности обладают высокой средней по времени мощностью, т.е. характеризуются высокой частотой следования импульсов. Одним из способов достижения этого является использование твердотельных лазеров на основе сред, легированных ионами Yb³⁺ с диодной накачкой [3]. Данные среды обладают малым дефрактом кванта, что приводит к снижению их тепловой нагрузки и повышению эффективности системы. Ключевой проблемой одновременного

достижения высокой средней мощности и высокой энергии является выбор геометрии активного элемента, которая одновременно должна обеспечить эффективное охлаждение среды (т.е. элемент должен быть малого размера, по крайней мере, вдоль одной координаты) и эффективное запасание и извлечение энергии. Можно выделить три группы, применяемые в лазерах высокой средней мощности: тонкий стержень (диаметр менее 1 мм) [4], тонкий слэб (плоский кристалл в форме параллелепипеда толщиной менее 1 мм) [5] и тонкий диск (толщина менее 0.5 мм, диаметр более 10 мм) [3]. Все геометрические формы обладают определенными недостатками, которые на сегодняшний день не позволяют достигнуть требуемых выходных параметров. В тонком стержне и тонком слэбе апертура ограничивается эффективностью охлаждения, что не позволяет увеличить энергию импульсов из-за оптического пробоя торцов. В тонком диске охлаждение происходит вдоль оси распространения пучка и не ограничивает апертуру активного элемента. Однако при увеличении диаметра накачиваемой области возникает эффект усиленного спонтанного излучения в поперечном направлении, ограничи-

вающий энергию, запасенную в среде. Таким образом, задача поиска новых геометрических форм остается актуальной. Перспективным решением является использование композитных активных элементов. Особый интерес представляют композиты из разнородных материалов, а именно, из лазерных сред и оптических материалов с высокой теплопроводностью, которые послужат для отведения тепла от активной среды (монокристаллы сапфира Al_2O_3 , карбида кремния SiC , искусственного алмаза и так далее).

На сегодняшний день известно множество различных методов создания композитных активных элементов. Одна группа методов основана на термодиффузионной сварке образцов, которая включает соединение образцов и их нагрев до температуры, близкой к температуре плавления [6, 7]. Данные методы позволяют создавать композиты, у которых прочность контакта сравнима с прочностью самого оптического материала, но эти методы работают только с материалами с одинаковыми или близкими коэффициентами теплового расширения. Другая группа методов основана на химической активации поверхностей образцов [8]. Они требуют учета химических свойств скрепляемых материалов и не могут претендовать на универсальность. Для создания композитных элементов из разнородных оптических сред наиболее перспективными представляются методы, основанные на учете сил Ван-дер-Ваальса [9, 10]. Они заключаются в приведении предварительно обработанных поверхностей в оптический контакт. Сила контактов, созданных данными методами, определяется расстоянием, на которое сближены поверхности и сильно зависит от качества их обработки. Перспективным способом финишной обработки поверхностей является травление пучком тяжелых ионов, который полностью счищает все инородные образования. Такую обработку называют активацией поверхностей. Данная группа методов особенно привлекательна для лазерной техники, так как поверхность контакта максимально очищается от посторонних материалов, которые могут привести к оптическому пробою в мощном лазерном поле. Кроме того, порог лучевой стойкости сильно зависит от шероховатости поверхности оптических компонентов. Для обеспечения высоких плотностей мощности лазерного излучения шероховатость поверхности должна быть на нанометровом уровне [11, 12]. Травление пучком тяжелых ионов позволяет уменьшить шероховатость поверхностей. Такой процесс не сопровождается нагревом, поэтому применим в случае разнородных материалов с различными коэффициентами теплового расширения.

В рамках настоящей работы реализован и отработан метод создания композитных активных

элементов из разнородных оптических материалов. Он заключается в обработке поверхностей пучком тяжелых ионов аргона и приведении скрепляемых поверхностей в оптический контакт. Созданы композитные элементы из широко используемого лазерного материала – алюмо-иттриевого граната, легированного ионами иттербия (Yb:YAG), с кристаллами чистого алюмо-иттриевого граната (YAG) и с монокристаллами сапфира, т.е. Yb:YAG/YAG и Yb:YAG/сапфир . Проведены испытания композитных элементов в схеме лазера высокой средней мощности.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Подготовка образцов

Процесс создания композитных активных элементов лазера можно разделить на три стадии. Первая стадия – подготовка образцов для создания композитов, вторая – создание композитов и третья – изготовление активных элементов из полученных композитов. На первой стадии подготавливали образцы из кристаллов Yb:YAG , YAG и сапфира в форме дисков. При подготовке образцов ключевое значение играет качество обработки скрепляемых поверхностей, так как оно определяет силу оптического контакта. Поверхности образцов были отполированы до достижения плоскостности менее $\lambda/10$ и шероховатости ~ 2 нм (среднеквадратичное отклонение RMS). Плоскостность поверхностей контролировали с помощью фазово-сдвигового интерферометра. Для контроля шероховатости использовали стенд на базе атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima [13]. Измерения проводили в диапазоне пространственных частот $q \in [(2.5 \times 10^{-2}) - (6.4 \times 10^1)]$ мкм $^{-1}$ (снимали кадры размером от 2×2 до 40×40 мкм). На рис. 1 приведены примеры измерений плоскостности и шероховатости поверхностей образцов сапфира.

По результатам АСМ-измерений восстанавливали функцию спектральной плотности мощности шероховатости – PSD -функцию (PSD – Power Spectral Density) (рис. 2) и по методике, описанной, например в [14], рассчитывали эффективную шероховатость поверхности. Под эффективной шероховатостью (σ_{eff}) принято понимать площадь под кривой PSD -функции в соответствующем диапазоне пространственных частот [14]. Минимальная частота определяется размером кадра ($1/L$), максимальная – количеством точек на кадре (n/L).

Как видно из рис. 1б и 2, основной вклад в эффективную шероховатость вносят царапины. Это дефекты с латеральным размером неоднородности $3-0.05$ мкм (диапазон пространственных частот $q \in [(3 \times 10^{-1}) - (2 \times 10^1)]$ мкм $^{-1}$). Очевидно,

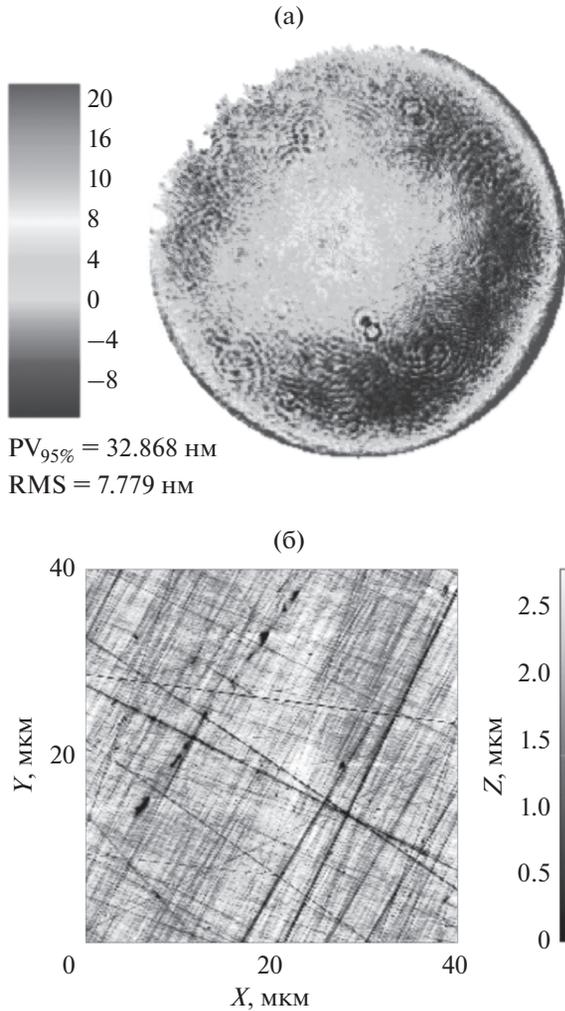


Рис. 1. Образец сапфира: а – плоскость поверхности; б – шероховатость поверхности.

что применение химико-механической полировки со снятием нарушенного слоя позволит в значительной степени убрать царапины и заметно понизить эффективную шероховатость [15]. Примененная в настоящей работе стандартная методика глубокой шлифовки и полировки с поэтапным уменьшением зерна полирующего агента позволила получить высококачественную поверхность с шероховатостью порядка 2 нм.

После механической обработки (полировки и планаризации) поверхность образцов отмывали от остатков абразива и полировальных смол. Для удаления органических загрязнений образец промывали в 10%-растворе дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в серной кислоте (H_2SO_4). Образец, помещенный в стеклянный держатель, опускали в раствор и полоскали в течение нескольких минут. Затем оставшийся на образце реактив был нейтрализован в водном 10%-растворе КОН, который в свою

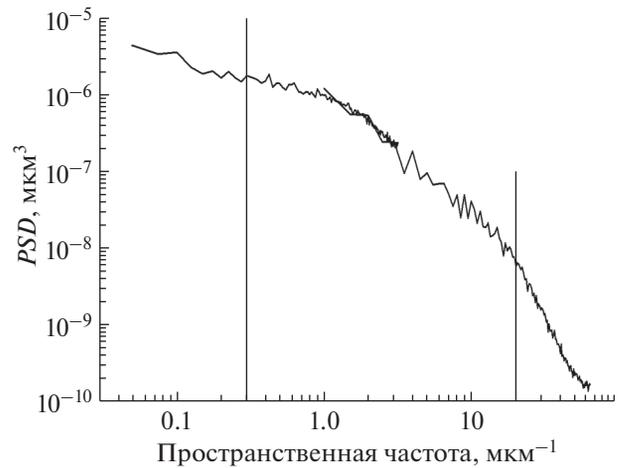


Рис. 2. PSD-функция шероховатости поверхности образца сапфира, построенная по данным АСМ (кадры размером 40×40 и 2×2 мкм). Вертикальные линии ограничивают диапазон пространственных частот (3×10^{-1})–(2×10^1) мкм $^{-1}$. Эффективная шероховатость 2.4 нм.

очередь смывали в потоке деионизированной воды. Очистку от механических загрязнений проводили за счет мытья в ультразвуковой ванне: образец помещали в колбу с изопропиловым спиртом (ОСЧ), доведенным до кипения, и подвергали воздействию ультразвука в течение нескольких минут. Качество поверхности после процедуры очистки проверяли в атомно-силовом микроскопе.

Создание композитов

Для активации поверхности перед формированием оптического контакта между лазерными компонентами ее обрабатывали пучком ускоренных ионов. Однако следует учитывать, что ионно-пучковое травление может приводить и к деградации поверхности. Поэтому на первом этапе было изучено влияние ионно-пучкового травления на шероховатость поверхности лазерных компонентов. Эксперименты проводили на установке, подробно описанной в [16]. В ряде работ (например, [15, 17, 18]) показано, что шероховатость улучшается или остается на исходном уровне при энергии ионов менее 1.5 кэВ и углах падения ионов $\theta_{пад} = 60^\circ - 90^\circ$ и $\theta_{пад} < 15^\circ$ ($\theta_{пад}$ – угол падения ионов на поверхность образца, отсчитывается от поверхности). Исходя из этих данных были выбраны следующие параметры эксперимента: $E_{ион} = 800$ эВ, $\theta_{пад} \sim 5^\circ$. PSD-функции шероховатости поверхности кристаллов сапфира до и после ионной бомбардировки представлены на рис. 3.

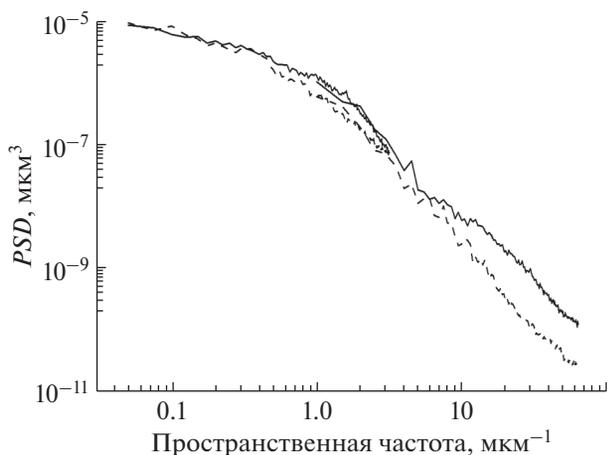


Рис. 3. PSD-функция шероховатости поверхности образца сапфира, построенная по данным АСМ (кадры размером 40×40 и 2×2 мкм) до (сплошная линия) и после (пунктир) ионной обработки. Эффективная шероховатость до обработки 2.3 нм, после обработки 2.1 нм.

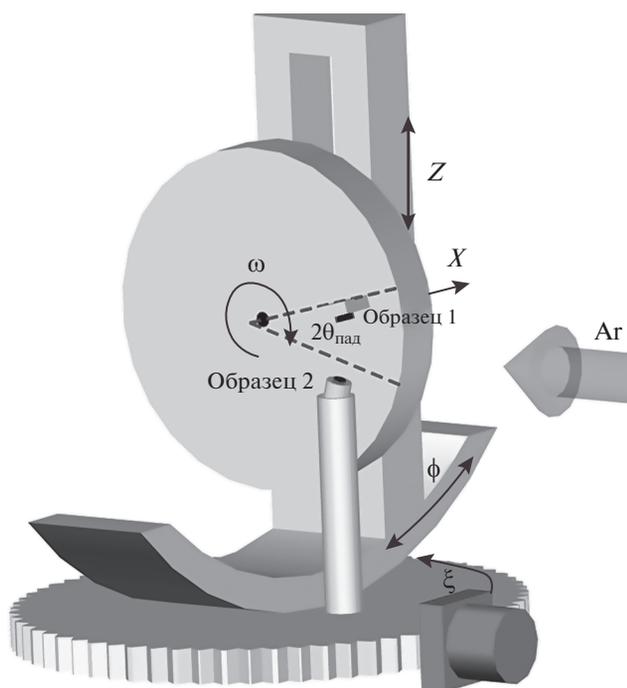


Рис. 4. Схема процесса ионного травления.

Как можно видеть, ухудшения шероховатости поверхности не произошло, даже наблюдается незначительное ее сглаживание в области высоких пространственных частот. Таким образом, эксперименты показали, что ионно-пучковое травление может быть использовано для активации поверхности, оно не ухудшает ее топологию. Схема эксперимента по активации поверхности

пары образцов ионным травлением перед приведением их в оптический контакт представлена на рис. 4.

Методика приведения пары лазерных компонентов в оптический контакт предполагает следующую последовательность действий. Пару образцов устанавливают в вакуумную камеру под скользящим углом к направлению распространения ионного пучка. Поверхности облучают пучком ускоренных ионов Ag, съем материала происходит на уровне 50–100 нм. Затем активированные поверхности соединяют, возникает оптический контакт. Для этого образец № 2 жестко закрепляют в держателе, а образец № 1 устанавливают на поворотный механизм пятиосного столика (рис. 4). После облучения образец № 1 поворачивают на угол, равный удвоенному углу падения ионов ($2\theta_{\text{пад}}$) и приводят в контакт с образцом № 2. Далее дополнительно прикладывают усилие в вертикальном направлении за счет перемещения столика образцов по Z-координате. После допуска в установку воздуха приложенные напряжения снимают, пара образцов остается в прочном оптическом контакте.

Создание активных элементов

На третьей стадии из композитов изготавливали активные элементы лазера в форме тонкого композитного диска. Данные элементы представляют собой тонкий слой активной среды Yb:YAG (толщина, как правило, меньше 300 мкм, а диаметр больше 10 мм), прикрепленный к толстому слою нелазерного оптического материала (YAG или сапфир в рассматриваемом случае). Со стороны Yb:YAG на элемент наносят диэлектрическое зеркало, а с обратной стороны – диэлектрическое просветляющее покрытие. Активный элемент зеркальной стороной прикрепляют к теплоотводу, он работает по схеме так называемого активного зеркала. Излучение накачки и лазерное излучение заводят в активный элемент с обратного торца. Данная геометрия является модификацией геометрии тонкого диска и имеет свои преимущества и недостатки. Слой нелазерного материала, во-первых, служит для отвода тепла от легированной части, во-вторых, придает элементу жесткость и, в-третьих, позволяет ослабить эффект усиленного спонтанного излучения. Дело в том, что излучение спонтанной люминесценции может запереться в тонком слое активной среды за счет эффекта полного внутреннего отражения на границах с воздухом. Многократно отражаясь, излучение распространяется внутри среды, усиливаясь и унося с собой большую часть энергии, запасенной в среде. Когда активная среда одной из поверхностей соприкасается со слоем оптического материала с близким или большим

показателем преломления, эффект полного внутреннего отражения отсутствует, и спонтанное излучение покидает лазерную среду, не успев усиливаться. На рис. 5 показана геометрия простого и композитного дисковых активных элементов и схема распространения усиленного спонтанного излучения в них.

Недостатком же композитного диска по сравнению с обычным являются термонаведенные фазовые искажения излучения в толстом слое не лазерного материала. Данная проблема на сегодняшний день не позволяет применять композитные дисковые элементы типа Yb:YAG/YAG в высокомошных лазерах. Очевидным решением является использование вместо кристалла YAG материалов с большим коэффициентом теплопроводности, например, сапфира.

В рамках настоящей работы были изготовлены следующие композитные элементы: Yb:YAG/YAG – диаметр Yb:YAG 10 мм, диаметр YAG 12 мм, толщина Yb:YAG 0.23 мм, толщина YAG 1.47 мм; Yb:YAG/сапфир – диаметр Yb:YAG 10 мм, диаметр сапфира 13 мм, толщина Yb:YAG 0.19 мм, толщина сапфира 1.96 мм. Уровень легирования Yb:YAG в обоих элементах составлял 10 ат. %.

ИСПЫТАНИЕ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Композитные активные элементы монтировали в лазерный квантрон высокомошного дискового лазера [19]. Для этого элементы зеркальной стороной приклеивали на теплоотвод из искусственного поликристаллического алмаза. Алмаз закрепляли в системе проточного водяного охлаждения, где он подвергался воздействию мощной, вертикально падающей на его поверхность струи воды. Квантрон размещали в схеме высокомошного дискового лазера (рис. 6).

В активный элемент заводили излучение диодной накачки с длиной волны 940 нм и со средней мощностью до 1.2 кВт. Диаметр пучка накачки на элементе составлял 3.5 мм. Излучение частично поглощалось в активном элементе, а частично отражалось и попадало на измеритель мощности для контроля поглощенной мощности накачки. Для получения лазерной генерации активный элемент помещали в многомодовый лазерный резонатор, состоящий из плоского выходного зеркала с коэффициентом пропускания 10%, вогнутого зеркала с радиусом кривизны 120 см и активного элемента. Зависимость мощности лазерной генерации от поглощенной мощности накачки приведена на рис. 7.

В обоих элементах получена эффективная лазерная генерация с мощностью более 100 Вт. Элементы выдержали воздействие накачки, что сви-

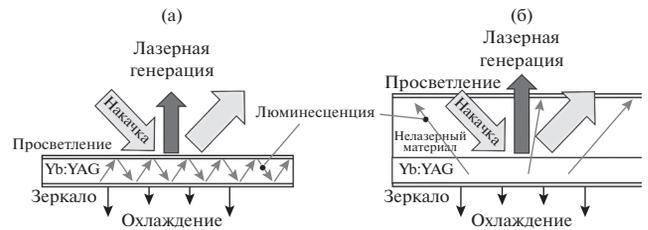


Рис. 5. Геометрия простого (а) и композитного (б) дисковых активных элементов, схема заведения накачки и лазерного излучения, а также схема распространения лучей усиленного спонтанного излучения в них.

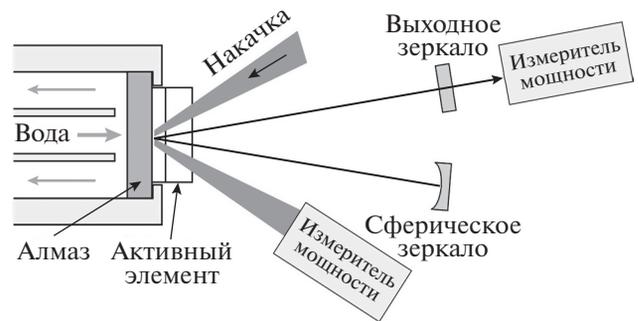


Рис. 6. Схема дискового лазера с квантроном на композитном активном элементе.

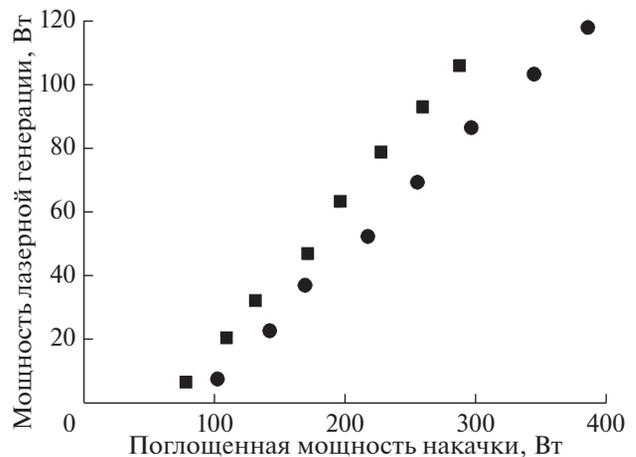


Рис. 7. Зависимость мощности лазерной генерации от поглощенной мощности накачки для композитного элемента Yb:YAG/YAG (кружки) и Yb:YAG/сапфир (квадраты).

детельствует о достаточной прочности контактов для применения в лазерах высокой средней мощности. Дифференциальная эффективность лазерной генерации (угол наклона графиков на рис. 7) для композита Yb:YAG/сапфир составила 48%, а для композита Yb:YAG/YAG – 39%. Это след-

стве более эффективного охлаждения активной среды через кристалл сапфира, что свидетельствует о перспективности использования оптических материалов с высокой теплопроводностью для создания композитных элементов лазера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработан и реализован метод создания композитных активных элементов из разнородных оптических материалов. Он основан на подготовке поверхностей элементов, включающую их полировку, очистку и активацию пучком ускоренных ионов Ag с последующим приведением в оптический контакт внутри вакуумной камеры. С помощью данного метода созданы композитные активные элементы Yb:YAG/YAG и Yb:YAG/сапфир в геометрии диска. Композитные активные элементы испытаны в схеме высокоомощного дискового лазера с накачкой до 1.2 кВт. Созданный оптический контакт оказался достаточно прочным для применения в лазерах высокой средней мощности. На элементе Yb:YAG/сапфир получена более эффективная лазерная генерация, чем на Yb:YAG/YAG, что является следствием более эффективного охлаждения активной среды. Это свидетельствует о перспективности применения композитных элементов из разнородных оптических материалов в лазерах высокой средней мощности. В дальнейшем планируется провести исследования фазовых искажений в обоих активных элементах, а также изготовить композитные элементы с применением других оптических материалов с большей теплопроводностью, таких как карбид кремния и искусственный алмаз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИФМ РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00631) в части реализации метода создания и изготовления композитов, (грант № 17-02-00640 и) в части изучения морфологии поверхности при ионно-пучковом травлении, Российского научного фонда (проект № 18-72-10134) в части испытания активных элементов в схеме высокоомощного лазера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hooker S.M.* // Nature Photonics. 2013. V. 7. № 10. P. 775.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.234>
2. *Reagan B.A., Berrill M., Wernsing K.A. et al.* // Phys. Rev. A. 2014. V. 89. P. 053820.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.053820>
3. *Nubbemeyer T., Kaumanns M., Ueffing M. et al.* // Opt. Lett. 2017. V. 42. P. 1381.
<https://doi.org/10.1364/OL.42.001381>
4. *Lesparre F., Gomes J.T., Délen X. et al.* // Opt. Lett. 2016. V. 41. P. 1628.
<https://doi.org/10.1364/OL.41.001628>
5. *Schmidt B.E., Hage A., Mans T. et al.* // Opt. Express. 2017. V. 25. P. 17549.
<https://doi.org/10.1364/OE.25.017549>
6. *Griebner U., Grunwald R., Schönengel H.* // Opt. Commun. 1999. V. 164. № 4–6. P. 185.
[https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00185-6](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00185-6)
7. *Mukhin I., Perevezentsev E., Palashov O.* // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. P. 266.
<https://doi.org/10.1364/OME.4.000266>
8. *Traggis N.G., Claussen N.R.* // Proc. SPIE. 2010. V. 7578. P. 75780F.
<https://doi.org/10.1117/12.846285>
9. *Lee H., Meissner H.E., Meissner O.R.* // Proc. SPIE. 2006. V. 6216. P. 62160O.
<https://doi.org/10.1117/12.665794>
10. *Ichikawa H., Yamaguchi K., Katsumata T.* // Opt. Express. 2017. V. 25. P. 22797.
<https://doi.org/10.1364/OE.25.022797>
11. *Li Y., Yuan Zh., Wang J. et al.* // Opt. Laser Technol. 2017. V. 91. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.12.022>
12. *De Vido M., Walsh M.J., Kirkpatrick S. et al.* // Opt. Mater. Express. 2017. V. 7. P. 3303.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.003303>
13. *Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Zorina M.V.* // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. № 1. P. 016102.
<https://doi.org/10.1063/1.4905336>
14. *Барышева М.М., Вайнер Ю.А., Грибков Б.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.3103/S1062873811010059>
15. *Chkhalo N.I., Churin S.A., Pestov A.E. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. № 17. P. 20094.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.020094>
16. *Забродин И.Г., Закалов Б.А., Каськов И.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 9. С. 109.
<https://doi.org/10.7868/S0207352813070214>
17. *Liao W., Dai Y., Xie X. et al.* // Opt. Express. 2014. V. 22. № 1. P. 377.
<https://doi.org/10.1364/OE.22.000377>
18. *Ellison J.F., Cox G.P., Sutton L.J. et al.* // Proc. SPIE. 2013. V. 8860. P. 88600O.
<https://doi.org/10.1117/12.2023532>
19. *Kuznetsov I.I., Mukhin I.B., Palashov O.V.* // Laser Phys. 2016. V. 26. № 4. P. 045004.
<https://doi.org/10.1088/1054-660X/26/4/045004>

Creation of Composite Optical Elements by Ion Beam Surface Activation Method for Laser Applications

I. I. Kuznetsov^{1, *}, I. B. Mukhin¹, M. R. Volkov¹, O. V. Palashov¹, A. E. Pestov², M. V. Zorina²,
N. I. Chkhalo², M. S. Mikhailenko²

¹*Institute of Applied Physics of RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

²*Institute for Physics of Microstructure of RAS, Nizhny Novgorod, 603087 Russia*

**e-mail: kuznetsov@ipfran.ru*

A method for creating composite active elements from dissimilar optical materials, which consists in treating surfaces with a beam of heavy argon ions and forming an optical contact bonding between the surfaces, has been implemented and tested. Composite active elements Yb:YAG/YAG and Yb:YAG/sapphire in the geometry of a thin disk are created. The elements are tested in a high average power laser circuit. Laser generation with a differential efficiency of 48% at a power of more than 100 W has been obtained on the Yb:YAG/sapphire element, while the generation efficiency on the Yb:YAG/YAG element is 39%, which is a consequence of more efficient cooling of the active medium through sapphire.

Keywords: high average power laser, disk Yb:YAG laser, composite active elements, roughness, ion-beam etching.

УДК 669

ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ СУБСТРУКТУРЫ Cr–Ni–Ti ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

© 2020 г. А. А. Голубева^{a, b}, С. В. Коновалов^{a, b, *}, Ю. Ф. Иванов^c,
К. А. Осинцев^b, И. А. Комиссарова^d

^aNanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094 China

^bСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, 443086 Россия

^cИнститут сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, 634055 Россия

^dСибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, 654041 Россия

*e-mail: ksv@ssau.ru

Поступила в редакцию 17.02.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

В данной работе было проведено электронно-микроскопическое исследование композиционного материала, состоящего из хромоникелевого и титанового сплавов и полученного методом селективного лазерного плавления. Титановый сплав марки ВТ20 использовался в качестве подложки, на которую было нанесено покрытие из сплава марки ВВ751П по двухпроходной стратегии движения лазерного луча в сплавляемом слое. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлены изменения в микроструктуре материала в зависимости от расстояния от поверхности плавления. Слой покрытия имеет толщину 100–120 мкм. Слой титанового сплава, находящийся на расстоянии ≈ 150 мкм от поверхности плавления, представляет собой ультратонкую пластинчатую (игольчатую) структуру твердого раствора на основе α -титана с поперечными размерами пластин 12–17 нм. По мере удаления от переходного слоя на расстояние ≈ 250 мкм происходит увеличение поперечных размеров пластинчатой структуры до 110–170 нм. На глубине ≈ 300 мкм выявляется поликристаллическая структура с размером зерен 1.0–1.5 мкм. Высказано предположение, что формирование пластинчатой структуры является следствием высокоскоростного полиморфного $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращения, осуществляемого в результате быстрой кристаллизации переплавленного слоя. Формирование подслоя с мелкозернистой структурой является следствием термического влияния на структуру титанового сплава исходного состояния.

Ключевые слова: аддитивные технологии, селективное лазерное плавление, титановый сплав, хромоникелевый сплав, покрытие, поверхность, просвечивающая электронная микроскопия, дефектная субструктура, дислокации.

DOI: 10.31857/S1028096020100076

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы обладают высокой удельной прочностью при относительно низкой плотности, исключительной биосовместимостью, коррозионной стойкостью, жесткостью и хорошими свойствами ползучести при высокой температуре, благодаря которым в настоящее время являются перспективными материалами для применения в аэрокосмической, энергетической, химической и медицинской промышленности [1, 2]. Однако низкие трибологические свойства и микротвердость, которыми обладают

эти материалы, ограничивают их широкое использование в деталях машин и конструкциях, работающих в условиях износа и трения [3]. Указанные недостатки могут быть устранены модификацией поверхности и нанесением покрытий. Традиционные методы модификации поверхности, такие как пескоструйная обработка, плазменное напыление и щелочная обработка имеют ограниченное улучшение свойств и/или ограничение по геометрии заготовок [4, 5]. Эти процессы требуют больших затрат времени и ресурсов. Кроме того, эти методы, особенно плазменное

напыление, могут вызывать значительные остаточные напряжения на границе раздела подложка–покрытие. Это может привести к расслаиванию, что также является критической проблемой [6]. В связи с этим в последние десятилетия активно разрабатываются различные новые технологии модификации поверхности, включая обработку трением перемешивания [7], механическую обработку поверхности истиранием [8], ионную имплантацию [9], лазерную модификацию поверхности [10, 11], электронно-пучковую обработку [12–14], микродуговое окислирование [15], нанесение электроискровых покрытий [16], ионное азотирование [17] и т.д. В настоящей работе нанесение покрытия на титановый сплав предложено осуществить, применив один из методов аддитивного производства – селективное лазерное плавление. Особенностью этой технологии является то, что она позволяет создавать объемные изделия сложной формы послойным расплавлением металлического порошка с помощью мощного лазера по заданной модели [18]. Перспективность и преимущество использования селективного лазерного плавления для нанесения покрытий, по сравнению с традиционными методами, состоит в том, что эта технология позволяет за счет сильного проплавления слоя порошка и поверхности подложки сформировать устойчивое к отслоению покрытие, обладает высокой энерго- и ресурсоэффективностью, а также точностью [19]. Так, в работе [19] была показана возможность производства термобарьерного покрытия из сплава NiCrAlY на подложку из суперсплава IN625. В результате обработки данных по 15-ти опробованным режимам, отличающимся энергией лазера от 100 до 350 Вт и скоростью сканирования от 600 до 800 мм/с, был определен оптимальный режим, который при мощности лазера 250 Вт и скорости сканирования 800 мм/с формирует покрытие с наименьшей остаточной пористостью $\leq 0.1\%$, гладким твердым профилем и низким уровнем остаточных напряжений. К настоящему времени было проведено несколько исследований по производству композиционных материалов с помощью селективного лазерного плавления [20–22]. В этих работах были соединены алюминий и медный сплавы [20], сталь и медный сплав [21], сталь и оловянная бронза [22]. Результаты представленных исследований показали, что этот способ формирует между двумя материалами зону диффузионного смешивания элементов, что обеспечивает прочное соединение с высокой адгезией.

Настоящая работа является продолжением исследования [23], в котором был представлен послойный анализ покрытия из хромоникелевого сплава ВВ751П, нанесенного на подложку из ти-

танового сплава ВТ20 с помощью селективного лазерного плавления. Целью настоящей работы является исследование микроструктуры слоя, расположенного в подложке из титанового сплава ВТ20 и переходного слоя, сформированного селективным лазерным плавлением порошкового хромоникелевого сплава ВВ751П.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала подложки были использованы образцы псевдо- α титанового сплава ВТ20 с размерами $200 \times 25 \times 4$ мм³, находящиеся в состоянии поставки в соответствии с ГОСТ 22178-76. Титановый сплав ВТ20 был выбран в связи с тем, что он используется в ответственных деталях газотурбинных двигателей, подвергающихся наибольшему нагружению, и повышение его прочностных и трибологических характеристик является одной из важнейших проблем авиационного двигателестроения [2]. Данный сплав титана содержит в качестве легирующих компонентов Fe ($<0.25\%$), С ($<0.1\%$), Si ($<0.15\%$), Мо (0.5–2%), V (0.8–2.5%), N ($<0.05\%$), Al (5.5–7%), O ($<0.15\%$), H ($<0.015\%$), прочие примеси ($<0.3\%$) в соответствии с ГОСТ 19807-91.

В качестве материала для нанесения покрытия был выбран порошковый жаропрочный никелевый сплав ВВ751П, в качестве легирующих элементов содержащий Al (3.7–4.2%), Co (14–16%), Cr (10–12%), Fe ($<1\%$), Мо (4–5%), Nb (3.0–3.5%), Ti (2.5–3.1%), V (0.4–0.8%), W (2.5–3.5%) в соответствии с ГОСТ Р 52802-2007 [24, 25]. Размер частиц равен 50 мкм, доля частиц, больших 50 мкм составляет не более 20%, в соответствии с сертификатом, выданным ОАО “Всероссийский институт легких сплавов”. Электронно-микроскопическое изображение порошкового сплава ВВ751П представлено на рис. 1. Этот сплав обладает повышенной длительной прочностью, уменьшенной чувствительностью к надрезу и, как следствие, приводит к повышению ресурса, а также снижению скорости распространения усталостной трещины при рабочих температурах [24].

Формирование покрытий произведено на промышленном лазерном принтере SLM 280 HL (SLM Solutions, Германия). В качестве системобразующей стратегии, позволяющей достичь максимальной плотности образцов, была использована двухпроходная стратегия движения лазерного луча в сплавляемом слое [26]. Была применена стратегия сканирования порошкового слоя лазером, которая разбивает слой на квадратные сектора, что позволяет, как показано в работе [27], значительно уменьшить остаточные напряжения. Параметры лазерного луча были выбраны, исходя

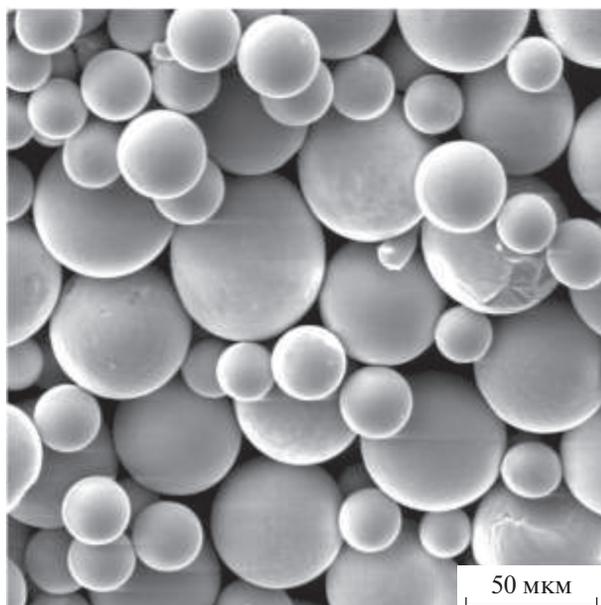


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение порошкового сплава BB751П, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

из оптимальных, разработанных в [28] и обеспечивающих хорошую адгезию покрытия к подложке: мощность лазерного излучения – 325 Вт, скорость движения лазера – 760 мм/с, толщина слоя – 50 мкм, шаг при сканировании лазером – 120 мкм, защитная среда – аргон. После нанесения покрытия образцы оставались в камере до полного остывания.

Электронно-микроскопические исследования проводились методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии на приборе JEM 2100F (JEOL, Япония) [29, 30]. Фольги для исследований готовили методом ионного

утонения пластинок толщиной 0.2–0.3 мм, вырезанных электроискровым методом из массивного образца перпендикулярно поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерное электронно-микроскопическое изображение структуры титанового сплава BT20 в исходном состоянии представлено на рис. 2. Дефектная субструктура исследуемого сплава представлена полосовой субструктурой и субзернами. Поперечные размеры полосовой субструктуры изменяются в пределах от 0.2 до 0.7 мкм. Поперечные размеры субзерен изменяются в пределах от 0.45 до 1.4 мкм. Соотношение полосовой и субзеренной структуры составляет 0.4 : 0.6 соответственно. Относительное содержание полосовой и субзеренной структуры определено по соотношению площадей, занятых на электронно-микроскопических изображениях той или иной структурой.

В объеме субзерен присутствует дислокационная структура в виде хаотически распределенных дислокаций или дислокационных сеток (рис. 2а). Скалярная плотность дислокаций составляет $2.8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Дефектная субструктура исходного титанового сплава находится в разориентированном состоянии (рис. 3б). Анализ микроэлектроннограмм дает основание заключить, что величина азимутальной составляющей полного угла разориентации структуры составляет 0.19 рад. В объеме пластин и субзерен присутствуют изгибные экстинкционные контуры (рис. 3), что свидетельствует о кривизне-кручении кристаллической решетки материала [31]. В большинстве случаев контуры начинаются и заканчиваются на границах раздела пластин или субзерен. Последнее свидетельствует о том, что источниками кривиз-

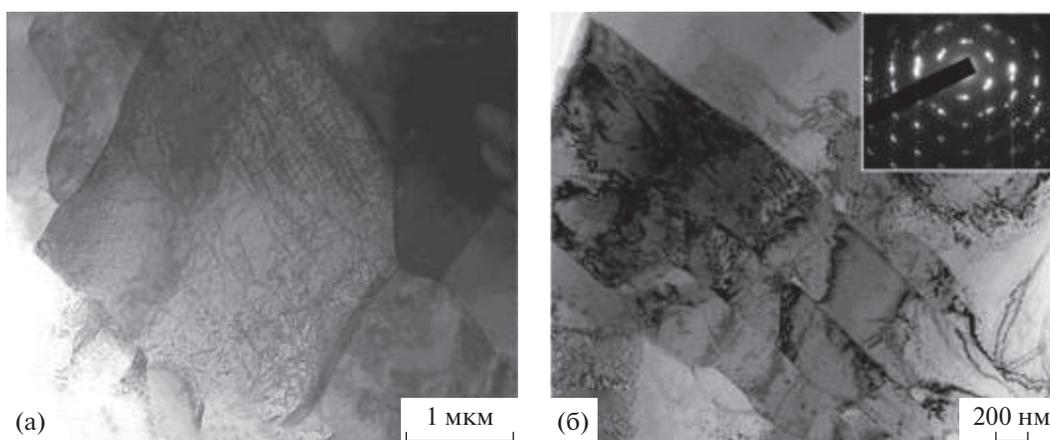


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры титанового сплава BT20 в исходном состоянии.

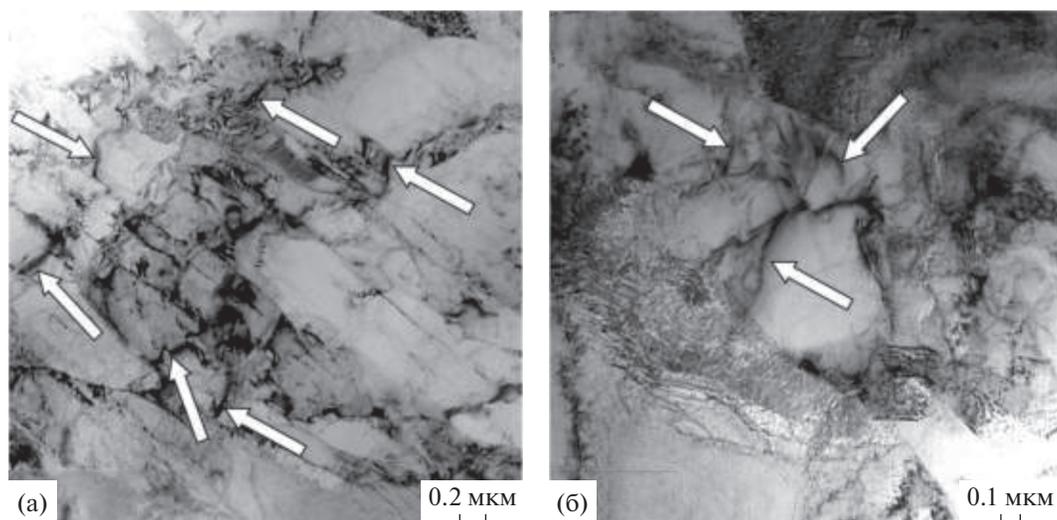


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры титанового сплава ВТ20 в исходном состоянии. Стрелками указаны изгибные экстинкционные контуры.

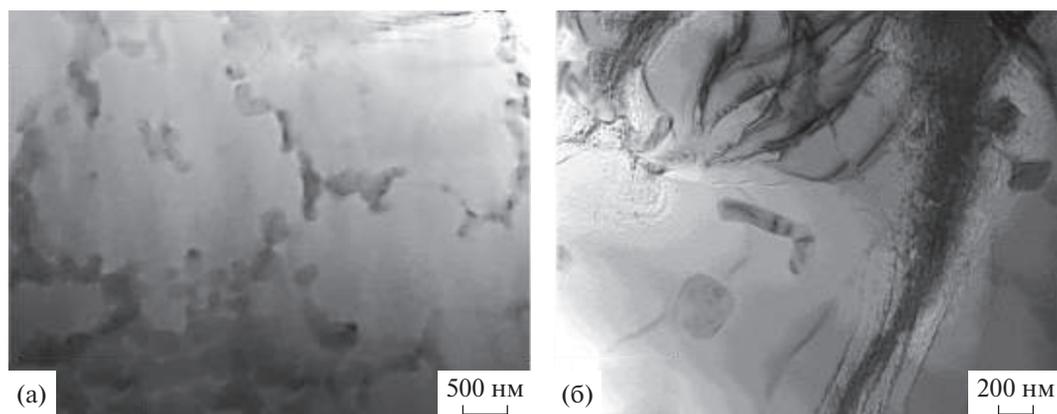


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в слое, соединяющем спеченный порошок хромоникелевого сплава ВВ751П с подложкой из титанового сплава ВТ20; а – структура слоя со стороны спеченного порошка; б – структура слоя со стороны подложки.

ны-кручения кристаллической решетки исходного титанового сплава ВТ20 (концентраторами напряжения) являются границы раздела дефектной субструктуры. Причиной формирования кривизны-кручения кристаллической решетки являются внутренние поля напряжений, обусловленные, по всей видимости, несовместностью деформации контактирующих друг с другом пластин или субзерен.

Формирование покрытия селективным лазерным плавлением порошка ВВ751П на титановом сплаве ВТ20 образует четыре характерные области в микроструктуре подложки, отличающиеся размером зерен.

Опираясь на результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава, пред-

ставленные в работе [23], будем называть переходным слоем, отделяющим спеченный порошок сплава ВВ751П от подложки, слой, расположенный на глубине 100–120 мкм.

Характерное электронно-микроскопическое изображение структуры материала переходного слоя представлено на рис. 4. Переходный слой спеченного порошка является твердым раствором на основе α -титана и имеет слаборазориентированную субзеренную структуру (рис. 4а). По границам субзерен располагаются включения вторых фаз. Размеры субзерен изменяются в пределах 1.5–3.2 мкм; размеры включений вторых фаз составляют 150–200 нм. При большем удалении от поверхности плавления относительное содержание включений второй фазы снижается,

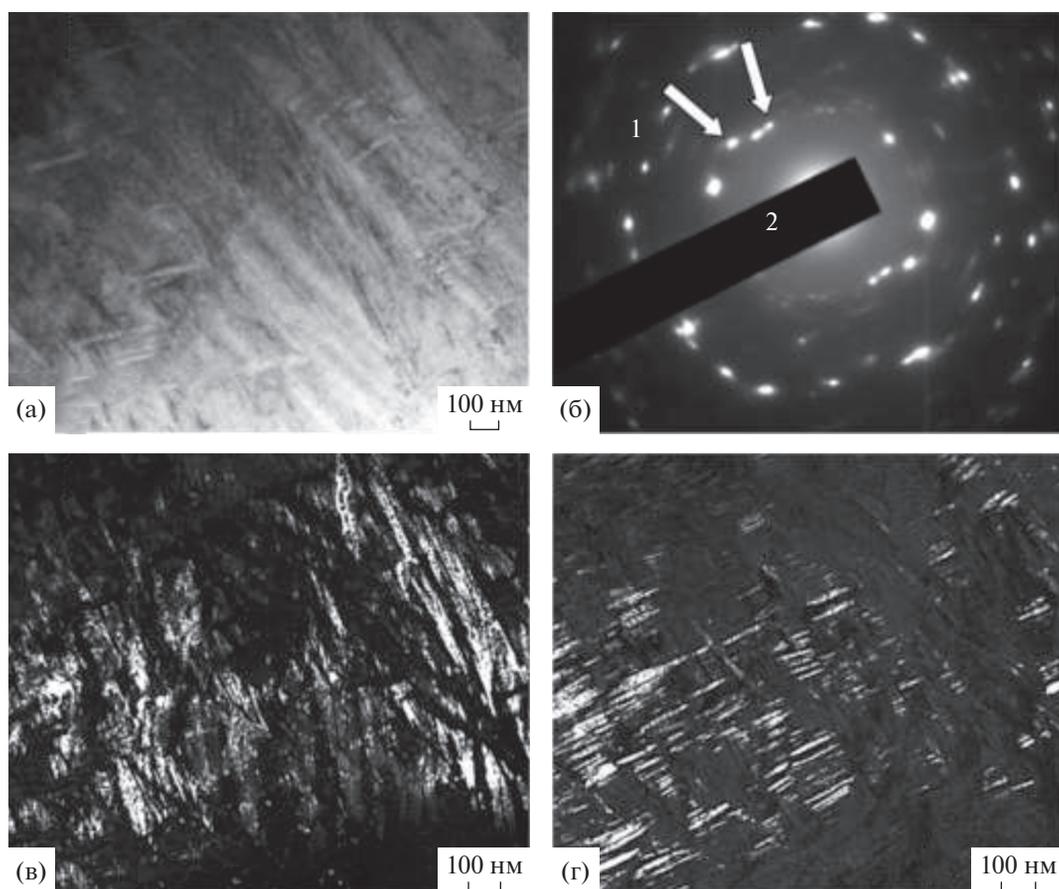


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в слое, расположенном на глубине ≈ 150 мкм; а – светлое поле; б – микроэлектронограмма; в, г – темные поля, полученные в рефлексах $[101]\alpha\text{-Ti}$ (в) и $[100]\alpha\text{-Ti}$ (г). На (б) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля: 1 – для (в); 2 – для (г).

включения располагаются в объеме зерен хаотически, субзеренная структура не выявляется (рис. 4б).

На расстоянии ≈ 150 мкм от поверхности плавления наблюдается поликристаллическая структура, в объеме зерен которой выявляется субструктура пластинчатого типа (рис. 5). Поперечные размеры пластин изменяются в пределах 12–17 нм (рис. 5в, 5г). Анализ микроэлектронограмм, полученных с данного слоя материала, свидетельствует о том, что формирующаяся структура является твердым раствором на основе α -титана.

На глубине ≈ 250 мкм пластинчатая структура имеет существенно большие поперечные размеры пластин, изменяющиеся в пределах 110–170 нм. На глубине ≈ 300 мкм выявляется поликристаллическая структура с размером зерен 10–15 мкм (рис. 6). В объеме зерен наблюдается дислокационная субструктура, представленная хаотически

распределенными дислокациями. Скалярная плотность дислокаций $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, нанесение покрытий с помощью селективного лазерного плавления порошка сплава ВВ751П на подложку из сплава ВТ20 сопровождается формированием в прилегающем слое подложки структуры, характеризующейся закономерным изменением параметров дефектной субструктуры материала. А именно, (1) формированием слоя титанового сплава с ультратонкой пластинчатой (игольчатой) структурой твердого раствора на основе α -титана с поперечными размерами пластин 12–17 нм на расстоянии ≈ 150 мкм от поверхности плавления; (2) увеличением поперечных размеров пластинчатой структуры до 110–170 нм по мере удаления от переходного слоя на расстояние ≈ 250 мкм; (3) формированием на глубине ≈ 300 мкм слоя с размером зерен 1.0–1.5 мкм. Сравнивая дислокационные субструктуры исходного титанового сплава и композиционного материала, полученного се-

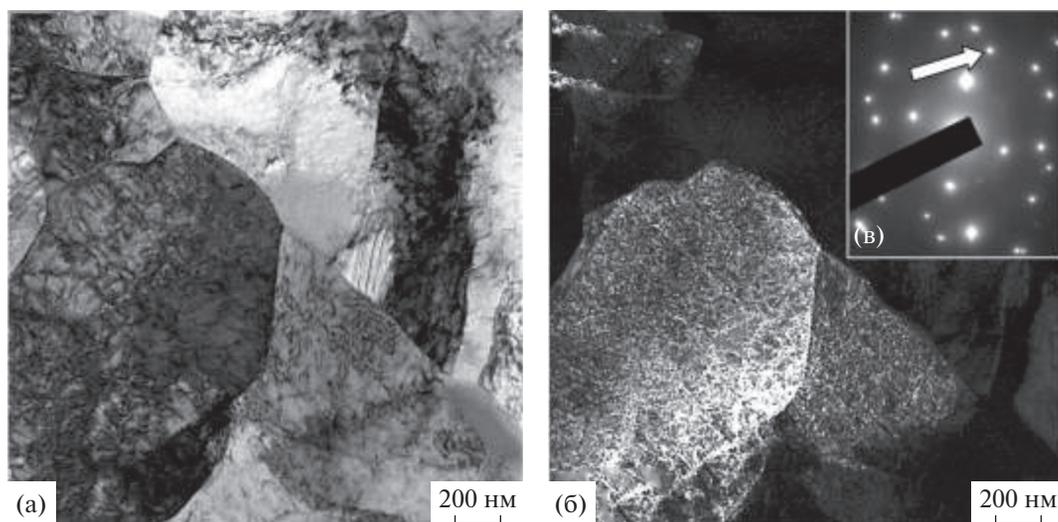


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры, формирующейся в слое, расположенном на глубине ≈ 300 мкм; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе $[110]$ α -Ti; в – микроэлектроннограмма. На (в) стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле.

лективным лазерным плавлением, можно сделать вывод, что нанесение покрытия увеличивает скалярную плотность дислокаций в объеме зерен с 2.8×10^{10} до 3×10^{10} см $^{-2}$. Формирование пластинчатой структуры является следствием высокоскоростного полиморфного $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращения; формирование подслоя с мелкозернистой структурой является следствием скоростного термического преобразования структуры титана исходного состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что дефектная структура сплава VT20 в исходном состоянии представлена полосовой субструктурой и субзернами. Установлено, что селективное лазерное плавление сопровождается формированием, наряду с покрытием, переходного слоя и слоя термического влияния, характеризующихся состоянием дефектной субструктуры, элементного и фазового состава. Показано, что переходный слой сформирован зернами твердого раствора на основе α -титана и имеет слаборазориентированную субзеренную структуру. По границам субзерен располагаются включения вторых фаз субмикронных (150–200 нм) размеров. При удалении от поверхности плавления относительное содержание включений второй фазы снижается, включения располагаются в объеме зерен хаотическим образом, субзеренная структура не выявляется. Слой термического влияния имеет поликристаллическую структуру, сформированную твердым раствором на основе α -титана, в объеме зерен которого выявляется

субструктура пластинчатого (игольчатого) типа с ультрамалым (12–17 нм) поперечным размером пластин. При удалении от поверхности плавления поперечные размеры пластин многократно увеличиваются. На расстоянии ≈ 300 мкм от поверхности плавления формируется поликристаллическая структура с размером зерен 1.0–1.5 мкм. Высказано предположение, что формирование пластинчатой структуры является следствием высокоскоростного полиморфного $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ превращения; формирование подслоя с мелкозернистой структурой является результатом скоростного термического преобразования структуры титана исходного состояния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 14.578.21.0228, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57817X0228). Нанесение покрытия проведено на оборудовании ЦКП САМ-технологий (RFMEFI59314X0003) Самарского университета.

Коллектив авторов выражает благодарность в проведении исследования сотрудникам Самарского университета: к.т.н., доценту Носовой Екатерине Александровне и к.т.н., доценту Смелову Виталию Геннадиевичу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee D., Williams J.C.* // Acta Mater. 2013. V. 61. № 3. P. 844.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>
2. *Бурков А.А.* // Письма о материалах. 2015. Т. 5. № 4. С. 371.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2015-4-371-375>
3. *Mao Y.S., Wang L., Chen K.M., Wang S.Q., Cui X.H.* // Wear. 2013. V. 297. № 1–2. P. 1032.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.063>
4. *Zhang L.C., Chen L.Y., Wang L.* Preprint Adv. Eng. Mater. 2020. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adem.201901258>
5. *Fomin A.A., Gusev V.G.* // Russian Engineering Research. 2013. V. 33 № 11. P. 646.
<https://doi.org/10.3103/S1068798X13110087>
6. *Zhao H., Zhang J., Wang Z., Lin P., Wang Z.* // J. Adhes. Sci. Technol. 2015. V. 29. № 10. P. 991.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1011736>
7. *Farias A., Batalha G.F., Prados E.F., Magnabosco R., Delijaicov S.* // Wear. 2013. V. 302. № 1–2. P. 1327.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.025>
8. *Alikhani Chamgardani S., Miresmaeili R., Aliofkhaezraei M.* // Tribol. Int. 2018. V. 119. P. 744.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.044>
9. *Poltavtseva V.P., Ghyngazov S.A., Satpaev D.A.* // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 11. P. 2012.
<https://doi.org/10.1007/s11182-019-01631-0>
10. *Telegin S.V., Lyasnikova A.V., Dudareva O.A., Grishina I.P., Markelova O.A., Lyasnikov V.N.* // J. Surf. Investig. 2019. V. 13. № 2. P. 228.
<https://doi.org/10.1134/S1027451019020174>
11. *Okipnyi I.B., Maruschak P.O., Zakiev V.I., Mocharskyi V.S.* // J. Fail. Anal. Prev. 2014. V. 14. № 5. P. 668.
<https://doi.org/10.1007/s11668-014-9869-4>
12. *Zhang C. Lv P., Xia H., Yang Z., Kononov S., Chen X., Guan Q.* // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
13. *Ivanov Y.F., Koval N.N., Gorbunov S.V., Vorobyov S.V., Kononov S.V., Gromov V.E.* // Russ. Phys. J. 2011. V. 54, № 5. P. 575.
<https://doi.org/10.1007/s11182-011-9654-8>
14. *Guo G., Tang G., Ma X., Sun M., Ozur G.E.* // Surf. Coatings Technol. 2013. V. 229. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.009>
15. *Guo Q., Xu D., Yang W., Guo Y., Yang Z., Li J., Gao P.* // Surf. Coatings Technol. 2020. V. 386. P. 125454.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125454>
16. *Ageev E.V., Altukhov A.Y., Pikalov S.V.* // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. № 19. P. 40613.
17. *Budilov V.V., Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khucnutdinov R.F., Starovoitov S.V.* // J. of Eng. Sci. and Tech. 2015. V. 8. P. 22.
18. *Агановичев А.В., Сотов А.В.* // Математическое моделирование в естественных науках. 2016. Т. 1. С. 7.
19. *Lee J., Terner M., Copin E., Lours P., Hong H.U.* // Add. Manuf., 2020. V. 31, P. 100998.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100998>
20. *Sing S.L., Lam L.P., Zhang D.Q., Liu Z.H., Chua C.K.* // Mater. Charact. 2015. V. 107. P. 220.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.07.007>
21. *Liu Z.H., Zhang D.Q., Sing S.L., Chua C.K., Loh L.E.* // Mater. Charact. 2014. V. 94. P. 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.05.001>
22. *Chen J., Yang Y., Song C., Zhang M., Wu S., Wang D.* // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 752. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.097>
23. *Комиссарова И.А., Осинцев К.А., Голубева А.А., Коновалов С.В., Смелов В.Г., Носова Е.А., Никитина Ю.В.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 3. С. 399.
<https://doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2019.03.017>
24. Патент 2368683 (РФ). Порошковый жаропрочный никелевый сплав / Открытое Акционерное Общество “Всероссийский Институт Легких сплавов” (ОАО ВИЛС), Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. *Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Востриков А.В., Федоренко Е.А., Волков А.М.* 2009.
25. *Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Востриков А.В., Федоренко Е.А., Волков А.М.* // Технология легких сплавов. 2012. Т. 3. С. 64.
26. *Волосова М.А., Окунькова А.А.* // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4 (2). С. 587.
27. *Yasa E., Deckers J., Kruth J.-P., Rombouts M., Luyten J.* // ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis. 2016. С. 9.
28. Патент 2713255 (РФ). Способ формирования композиционного материала методом селективного лазерного плавления порошка жаропрочного никелевого сплава на подложке из титанового сплава / “Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева”. *Коновалов С.В., Носова Е.А., Смелов В.Г., Осинцев К.А.* 2020.
29. *Конева Н.А., Киселева С.Ф., Попова Н.А.* Эволюция структуры и внутренние поля напряжений. Deutschland: Lamp Lambert Academic Publishing, 2017. 148 с.
30. *Wang R., Tao J., Du K., Wang Y., Ge B., Li F., Liu W., Wu L., Liu H., Zhang Y., Yao Y., Duan X.* // Springer Tracts Mod. Phys. 2018. V. 272. P. 69.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-0454-5>
31. *Ivanov Y.F., Gromov V.E., Glezer A.M., Peregudov O.A., Morozov K.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 12. P. 1483.
<https://doi.org/10.3103/S1062873816120078>

Layer-by-Layer Analysis of the Cr–Ni–Ti Coating Substructure Obtained by Selective Laser Melting

A. A. Golubeva^{1,2}, S. V. Konovalov^{1,2,*}, Yu. F. Ivanov³, K. A. Osintsev², I. A. Komissarova⁴

¹*Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, People's Republic of China*

²*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

³*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

⁴*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654041 Russia*

*e-mail: ksv@ssau.ru

In this work, an electron microscopic study of a composite material consisting of chromium-nickel and titanium alloys obtained by selective laser melting was carried out. The VT20 titanium alloy was used as a substrate, which was coated with the VV751P alloy according to a two-pass strategy of laser beam movement in the fused layer. Using transmission electron microscopy changes in the microstructure of the material depending on the distance from the melting surface were found. The coating layer has a thickness of 100–120 μm . At a distance of $\approx 150 \mu\text{m}$ from the melting surface is an ultra-thin plate (needle) structure of a solid solution based on α -titanium with transverse plate sizes of 12–17 nm. At a distance of $\approx 250 \mu\text{m}$, the transverse dimensions of the plate structure increase to 110–170 nm. At a depth of $\approx 300 \mu\text{m}$, a polycrystalline structure with a grain size of 1.0–1.5 μm is detected. It is suggested that the formation of a lamellar structure is the result of a high-speed polymorphic $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ transformation, carried out as a result of rapid crystallization of the remelted layer. The formation of a sublayer with a fine-grained structure is the result of thermal influence on the structure of the titanium alloy of the initial state.

Keywords: additive technologies, selective laser melting, titanium alloy, chromium-nickel alloy, coating, transmission electron microscopy defective substructure, dislocations.

УДК 538.975

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ

© 2020 г. Т. М. Гаджиев^а, М. А. Алиев^а, С. Ш. Махмудов^а,
В. М. Каневский^б, А. Э. Муслимов^{б, *}, А. Ш. Асваров^б

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова,
Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
Махачкала, 367015 Россия

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

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Представлены результаты исследования спектральных зависимостей коэффициента оптического поглощения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, полученных методом двухстадийной селенизации интерметаллических слоев $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$. Обнаружена взаимосвязь технологических условий получения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с их поглощательными характеристиками. На основании сопоставления полученных результатов с данными рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов сделан вывод о том, что наблюдаемое увеличение коэффициента поглощения и его сдвиг в коротковолновую область с ростом температуры селенизации и толщины слоя обусловлены фазовыми и структурными изменениями пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

Ключевые слова: пленка, селенизация, халькогенид, CIGS, микроструктура, коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны, солнечные преобразователи.

DOI: 10.31857/S1028096020100064

ВВЕДЕНИЕ

Соединения $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) признаны наиболее перспективным материалами для использования в качестве активных поглощающих слоев в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [1]. Эффективность преобразования солнечной энергии структур на основе пленок CIGS на данный момент уже достигает величин $\eta \approx 21.7\text{--}22.3\%$ [2, 3]. В зависимости от выбора методики и технологических параметров получения пленок CIGS оптическая ширина запрещенной зоны варьируется в пределах $0.9 \leq E_g \leq 2.0$ эВ, и наблюдаются максимумы в длинноволновой области спектральной зависимости оптического поглощения, что в первую очередь связано с формируемой в пленках микроструктурой и их фазовым составом [4–7].

Среди многочисленных вакуумных и не вакуумных методов изготовления солнечных элементов на основе дихалькогенидов металлов наиболее перспективным для создания активного слоя является двухстадийный метод, заключающийся

в формировании интерметаллического слоя и его последующем отжиге в среде халькогена [8]. В случае получения данным методом слоев CIGS при высокой степени замещения индия галлием часто наблюдается формирование вблизи нижнего контактного электрода слоя, обогащенного галлием. Это приводит к ухудшению условий переноса заряда, что может негативно влиять на параметры солнечных элементов [9]. Поэтому весьма актуально получение и исследование пленок CIGS с малыми концентрациями галлия в связи с возможностью исключения негативных факторов, связанных с “особым” распределением галлия в пленке и увеличением области поглощения света.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектральных зависимостей коэффициента оптического поглощения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x \leq 0.05$) в зависимости от температуры селенизации исходного интерметаллического слоя $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ (CIG) и его толщины.

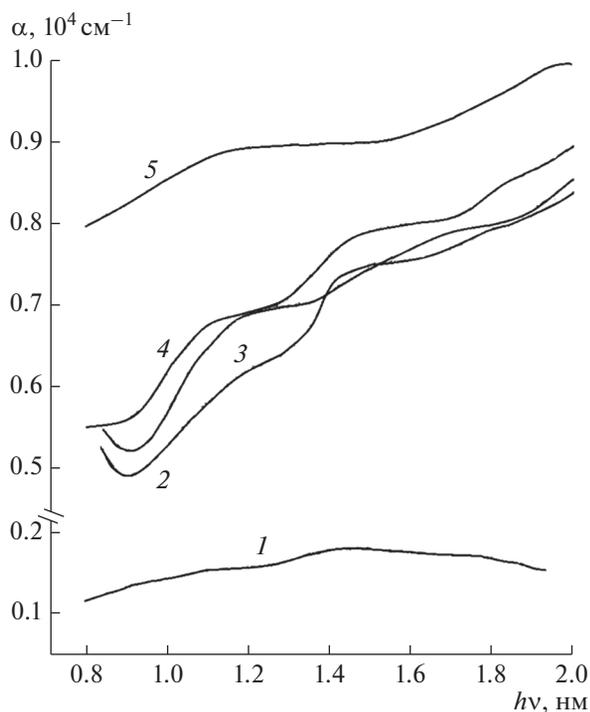


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α пленок CIGS, полученных при T_{Se} : 350 (1); 400 (2); 450 (3); 500 (4); 550°C (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процедура осаждения интерметаллических слоев CIG различной толщины с требуемым соотношением металлических компонентов подробно была описана ранее [10]. Пленки $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ получали в процессе управляемой селенизации слоев CIG в двухзонной термодиффузионной установке с использованием азота в качестве газаносителя паров Se. Температура селенизации T_{Se} варьировалась в диапазоне от 350 до 550°C.

Проведенный рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (порошковый рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean Series 2, $\lambda_{CuK\alpha} = 0.15418$ нм) показал [11, 12], что процесс образования кристаллических фаз селенидов металлов со структурой халькопирита в интерметаллических пленках CIG начинается при $T_{Se} \geq 350^\circ\text{C}$. Угловые положения рефлексов, наблюдаемые для пленки, полученной при $T_{Se} = 350^\circ\text{C}$, указывают на образование в первую очередь кристаллитов с составом, близким к тройному соединению $CuInSe_2$. С ростом температуры селенизации наблюдалось изменение параметров кристаллической решетки, свидетельствующее о встраивании галлия в кристаллическую решетку и образовании четырехкомпонентного соединения $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ($x \leq 0.05$) согласно закону Вегарда.

С ростом температуры селенизации от 350 до 550°C средних размеров кристаллитов образующихся фаз селенидов в пленке, оцененный с использованием формулы Селякова–Шеррера, также увеличивался от 50 до 100 нм.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения α пленок CIGS, полученных при различных температурах селенизации интерметаллического слоя толщиной 1 мкм. Коэффициент поглощения α рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T^2}, \quad (1)$$

где d – толщина пленки, а T и R – коэффициенты оптического пропускания и отражения пленки, измеренные с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu). Оптические исследования показали, что в диапазоне 1.0–1.4 эВ вклад оптического отражения R в соотношение $A + R + T = 1$ для исследуемых тонкопленочных образцов составляет ~ 0.15 , что является характерным для этих пленок [4].

Спектральные зависимости коэффициента поглощения всех пленок, полученных при селенизации интерметаллических слоев CIG толщиной 1 мкм, типичны для халькогенидных пленок в области энергии квантов $0.8 \leq hv \leq 2.0$ эВ. В спектре пленки, полученной при $T_{Se} = 350^\circ\text{C}$, наблюдается широкая полоса поглощения (рис. 1, кривая 1). С увеличением температуры селенизации наблюдается рост коэффициента поглощения, и спектральный контур трансформируется, более отчетливо проявляется характерный для полупроводников длинноволновый край поглощения. На ряде спектральных зависимостей в области высоких энергий наблюдаются несколько пиков. Наличие таких пиков, вероятно, связано с образованием многокомпонентных соединений с близкой стехиометрией [5].

Согласно данным рентгеновской дифракции наилучшая кристалличность пленок CIGS наблюдалась при максимальной температуре селенизации [11]. Спектральная зависимость коэффициента поглощения данной пленки (рис. 1, кривая 5) обнаруживает коротковолновую границу $hv < 0.8$ эВ. С увеличением энергии фотонов при $hv > 0.8$ эВ коэффициент поглощения резко возрастает по экспоненциальному закону. Экспоненциальный рост завершается вблизи $hv \approx 1.0$ эВ. В области значений энергии $1.2 \leq hv \leq 1.5$ эВ значения α практически постоянные для данной пленки. С дальнейшим ростом энергии оптического излучения наблюдается резкий рост коэффициента поглощения до значения $\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$. Крутизна длинноволнового края составляет $\delta \approx 25 \text{ эВ}^{-1}$. Такое поведение α , по литературным

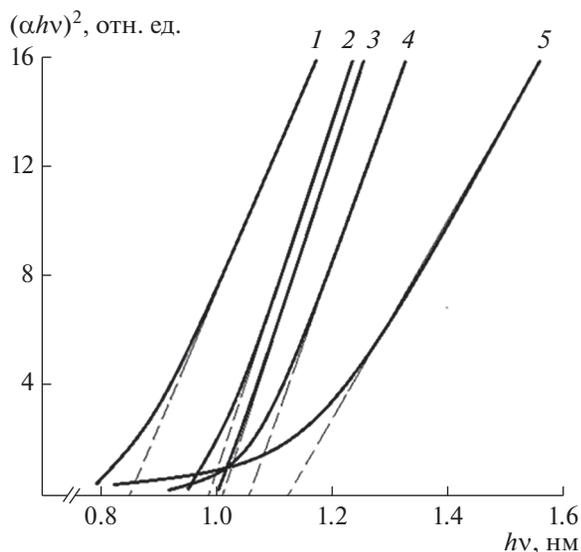


Рис. 2. Оценка ширины запрещенной зоны при комнатной температуре пленок CIGS, полученных при T_{Se} : 350 (1); 400 (2); 450 (3); 500 (4); 550°C (5).

данном, связано в халькопиритных пленках с дефектной структурой поверхности пленки [9].

Исходя из того, что исследуемый материал является прямозонным полупроводником, была оценена ширина запрещенной зоны пленок CIGS, полученных при различных температурах селенизации, путем экстраполяции линейных участков построенных зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ на ось hv (рис. 2). Можно видеть, что при варьировании T_{Se} полученные значения E_g лежат в характерном для $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ и их твердых растворов диапазоне значений от 0.850 до 1.125 эВ [8, 9]. Наблюдаемый рост оптической ширины запрещенной зоны с увеличением температуры селенизации обусловлен, по-видимому, ростом степени замещения индия галлием в кристаллической решетке четырехкомпонентного твердого раствора $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ в ходе синтеза.

В свою очередь, рентгеноструктурные исследования пленок CIGS, полученных путем селенизации интерметаллических слоев CIG различных

толщины при $T_{Se} = 550^\circ C$, показали, что с ростом толщины селенизируемого слоя в пленках CIGS наблюдается снижение макронапряжений, уменьшение внутризеренных микроискажений и рост среднего размера кристаллитов до 140 нм [12]. Спектры поглощения пленок CIGS, полученных при $T_{Se} = 550^\circ C$ из слоев CIG толщиной от 0.6 до 1.3 мкм, были идентичны спектру, представленному на рис. 1 (кривая 5), однако с ростом толщины в них наблюдалось некоторое смещение полос в коротковолновую область. Оценка оптической ширины запрещенной зоны для данного набора пленок показала, что с ростом толщины исходного слоя CIG до 1 мкм наблюдается увеличение E_g , а при большей толщине наблюдается насыщение (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученная оптическая ширина запрещенной зоны и наблюдаемая большая крутизна длинноволнового края хорошо согласуются со значением энергии прямых межзонных переходов в диселениде меди, индия и галлия [5, 13]. Увеличение оптической ширины запрещенной зоны с ростом температуры селенизации и толщины пленки, по-видимому, связано с уменьшением дефектности пленок и образованием твердого раствора CIGS. Приведенные результаты свидетельствуют о приемлемости предложенной технологии получения пленок твердых растворов CIGS для использования в качестве активного фоточувствительного слоя высокоэффективных преобразователей солнечного излучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственных заданий Институту физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН в части получения пленок, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части структурной диагностики и оптических исследований пленок” и РФФИ (грант № 18-29-12099 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schock H.W., Noufi R.* // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2000. V. 8. № 7. P. 151. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<151::AID-PIP302>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<151::AID-PIP302>3.0.CO;2-Q)
2. *Jackson P., Hariskos D., Wuerz R. et al.* // Phys. Stat. Sol. RRL. 2015. V. 9. P. 28. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409520>
3. *Косяченко Л.А., Грушко Е.В., Микитюк Т.И.* // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 4. С. 482.

Таблица 1. Зависимость оптической ширины E_g запрещенной зоны пленки CIGS от толщины d селенизируемого слоя CIG

d , мкм	E_g , эВ
0.6	0.980
0.9	1.050
1.0	1.125
1.3	1.123
1.5	1.125

4. *Свитенков И.Е., Павловский В.Н., Луценко Е.В. и др.* // Ж. прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. № 2. С. 248.
5. *Heinemann M., Mainz R., Österle F. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45463.
<https://doi.org/10.1038/srep45463>
6. *Mustafa F.I., Kadhim M.A., Hintaw N.J.* Effect Thickness and Annealing Temperature on the CIGS Thin Film Solar Cell Performance // Proc. 9th Int. Renewable Energy Congress (IREC), Hammamet, Tunisia, 2018. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/IREC.2018.8362462>
7. *Korir P.C., Dejene F.B.* // Physica B. 2018. V. 535. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.060>
8. *Милчико В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др.* // УФН. 2016. Т. 186. С. 801.
<https://doi.org/10.3367/UFN.2016.02.037703>
9. *Новиков Г.В., Гапанович М.В.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 173.
<https://doi.org/10.3367/UFN.2016.06.037827>
10. *Алиев М.А., Каллаев С.Н., Гаджиев Т.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 14. С. 1.
11. *Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Асваров А.Ш. и др.* // Изв. вузов. Электроника. 2019. Т. 24. № 2. С. 107.
<https://doi.org/10.24151/1561-5405-2019-24-2-107-117>
12. *Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Асваров А.Ш. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 69.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819100111>
13. *Levcenko S., Gurieva G., Friedrich E.J. et al.* // Moldavian J. Phys. Sci. 2010. V. 9. № 2. P. 148.

Spectral Dependencies of the Optical Absorption Coefficient of the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Films Obtained by the Selenization Method

T. M. Gadjev¹, M. A. Aliev¹, S. Sh. Makhmudov¹, V. M. Kanevsky², A. E. Muslimov^{2, *}, A. Sh. Asvarov²

¹*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of RAS, Makhachkala, 367015 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of RAS, Moscow, 119333 Russia*

*e-mail: amuslimov@mail.ru

The results of studying the spectral dependences of the optical absorption coefficient of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films obtained by two-stage selenization of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.5}$ intermetallic layers are presented. A correlation is found between the technological conditions for the preparation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films and their absorption characteristics. Based on a comparison of the obtained results with the data of X-ray phase and structural analyses, it is concluded that the observed increase in the absorption coefficient and its shift to the short-wavelength region with increasing selenization temperature and layer thickness are due to phase and structural changes in the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films.

Keywords: film, selenization, chalcogenide, CIGS, microstructure, absorption coefficient, band gap, solar cell.

УДК 621.793,539.23

ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ AlCrN ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОНДОВЫХ МЕТОДОВ

© 2020 г. Т. А. Кузнецова^а, *, В. А. Лапицкая^а, С. А. Чижик^а, Б. Вархолинский^б,
А. Гилевич^б, С. М. Айзикович^с, Б. И. Митрин^с, Л. И. Кренев^с

^аИнститут тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, 220072 Республика Беларусь

^бКошалинский Технологический университет, Кошалин, 75-453, Польша

^сДонской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, 1344000 Россия

*e-mail: kuzn06@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2020 г.

После доработки 22.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

Представлены результаты исследования микроструктуры, фазового состава и механических свойств покрытия Al–Cr–N, полученного методом катодного дугового испарения катода из сплава марки Al70Cr30. Методом наноиндентирования определены значения модуля упругости (E) и микротвердости (H) покрытия. Методом атомно-силовой микроскопии получены контрасты адгезионных сил в покрытии Al–Cr–N, установлены коэффициенты трения и удельный объемный износ.

Ключевые слова: покрытие поверхности, AlCrN, модуль упругости, микротвердость, износ.

DOI: 10.31857/S1028096020100118

ВВЕДЕНИЕ

Требования промышленности, связанные с увеличением эффективности и скорости обработки, делают проблему долговечности и надежности режущих инструментов чрезвычайно важной. Покрытия из нитридов переходных металлов, применяемые для этих целей, обладают хорошими механическими свойствами, высокой твердостью и модулем упругости, хорошей адгезией, высокой износ- и коррозионной стойкостью [1–4]. В настоящее время предпочтение отдается составам, которые могут сочетать несколько свойств. Последние десятилетия покрытия триботехнического назначения, как правило, являются многокомпонентными системами [5, 6]. Добавление нового элемента или модификатора позволяет существенно изменить поверхностные свойства традиционного состава и расширить область его применения [7, 8].

Покрытия из CrN широко используются в металлообработке благодаря хорошим трибологическим свойствам и коррозионной стойкости [9, 10], но их твердость и стойкость к окислению не всегда достаточны для удовлетворения требований современной механической обработки. Добавле-

ние металлических или неметаллических элементов (Ti, Si, Al, C, B) к CrN позволяет улучшить характеристики покрытий. Одной из наиболее перспективных тройных систем является Al–Cr–N благодаря своей превосходной стойкости к окислению и высоким механическим свойствам [11]. Al–Cr–N обладает лучшей износостойкостью благодаря образованию оксидных слоев на изношенных поверхностях в процессе работы. Добавление алюминия к CrN повышает его износостойкость при высоких температурах. Покрытия Al–Cr–N по сравнению с CrN, TiN и TiAlN характеризуются стойкостью к окислению до 850–900°C и почти постоянной твердостью до 800°C.

Свойства Al–Cr–N покрытия зависят от концентрации в нем алюминия. При содержании Al ниже 75% в Al–Cr–N образуется кубическая фаза c -AlN [12]. Увеличение концентрации алюминия способствует образованию гексагональной фазы h -AlN и снижению твердости покрытий [12]. Гексагональная фаза h -AlN является более стабильной, чем кубическая. Превращение кубической c -AlN фазы в гексагональную h -AlN фазу под действием механической нагрузки и температуры происходит самопроизвольно. Покрытия Al–Cr–N

могут быть получены магнетронным распылением и испарением катодной дуги. В зависимости от применяемого метода нанесения и технологических параметров, различного фазового состава и микроструктуры их механические свойства могут существенно отличаться. Отсюда механические и трибологические свойства фаз AlN при разработке покрытий Al–Cr–N представляют интерес.

У покрытий Al–Cr–N, полученных распылением сплава Al70Cr30, ожидаются более низкие механические свойства по сравнению с покрытиями из сплава Al80Cr20 из-за возможного присутствия кубической *c*-AlN фазы. Кроме того, обилие микрочастиц в покрытии может также влиять на снижение его механических свойств. Неоднородность фазового состава, большое количество микрочастиц делает актуальной задачу исследования однородности механических свойств покрытия и оценки износа на участках матрицы и капельной фазы.

Целью работы является экспериментальное исследование методами наноиндентирования (НИ) и атомно-силовой спектроскопии (АСМ) локальных механических свойств покрытия Al–Cr–N, полученного катодно-дуговым распылением мишени из сплава Al70Cr30 на стальную подложку, после механической полировки поверхности покрытия, после испытаний на трение и на поперечном шлифе покрытия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия Al–Cr–N наносили катодно-дуговым испарением на подложки из стали марки HS6-5-2 (аналог стали марки P6M5) с использованием установки TINA-900 M [13]. Применяли катоды из сплава AlCr (70 : 30) с чистотой 99.99% и диаметром 100 мм. Подложки диаметром 32 мм и толщиной 3 мм шлифовали и полировали до параметра шероховатости $R_a = 0.02$ мкм, а затем промывали в щелочной среде в ультразвуковой ванне, ополаскивали в деионизированной воде и высушивали теплым воздухом. Подложки устанавливали на вращающемся держателе, параллельном поверхности испаряемого катода, в рабочей камере на расстоянии 18 см от источников. Камеру вакуумировали до базового давления 1 мПа, подложки нагревали до температуры около 350°C. Процессу нанесения покрытия предшествовало травление поверхности подложек ионами аргона и хрома при $U = 600$ В, $P_{Ar} = 0.5$ Па в течение 10 минут при токе хромовой дуги 80 А. Тонкий слой хрома толщиной около 100 нм улучшал адгезию покрытия к подложке. Покрытия Al–Cr–N наносили при напряжении смещения

подложки – 50 В, токе дуги 80 А, давлении азота 2 Па. Толщина покрытий составляла около 3 мкм.

Фазовый состав покрытий определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре модели X'Pert PANalytical с использованием CuK_{α} -излучения при напряжении 40 кВ, токе 35 мА, скорости сканирования 20 с/шаг, шаге 0.05 в диапазоне углов дифракции от 20° до 90°.

Измерения микротвердости H и модуля упругости E проводились на наноинденторе Hysitron 750 Ubi (США) с предварительным сканированием поверхности путем внедрения алмазного индентора Берковича с радиусом закругления 200 нм с непрерывной регистрацией деформационных кривых зависимости глубины внедрения от приложенной нагрузки. Калибровку радиуса острия выполняли внедрением в калибровочный образец плавленого кварца. Определение величин H и E выполняли как с поверхности образца с удаленной микрокапельной фазой, так и на шлифе поперечного сечения покрытий. Выполняли по 35 кривых с поверхности образца и по 10 на поперечном шлифе. Кроме исходной полированной поверхности покрытия измерение E и H проводили на участках дорожки трения, полученной при нагрузке 20 Н на контртело из Al_2O_3 диаметром 10 мм при скорости 0.2 м/с и длине пути 2000 м. Контроль шероховатости поверхности осуществляли с использованием профилографа Hommel Tester T8000.

Исследования морфологии и неоднородности распределения фаз на поверхности полированного образца проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira (Tescan, Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором "INCA Energy 350" фирмы "Oxford Instruments Analytical" (Великобритания) и на атомно-силовом микроскопе Dimension FastScan (Bruker, США). Атомно-силовой микроскоп применяли в режиме PeakForce Tapping QNM с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа MPP-12120-10 (производство Bruker, США) и распределение различных фаз выявляли за счет контраста адгезионных сил.

Износ покрытия и коэффициент трения на участках различных фаз определяли в режиме Contact Mode с использованием кантилеверов с алмазным острием на кремниевой консоли типа D300 (производство SCDprobes, Эстония) с радиусом закругления острия 40 нм, с жесткостью консоли 73.67 Н/м. Испытания выполняли при нормальной нагрузке 8, 18 и 22 мкН в течение 40 циклов при скорости 8.1 мкм/с (4 Гц). Удельный объемный износ k_v определяли, как отношение объема материала V , удаленного во время ис-

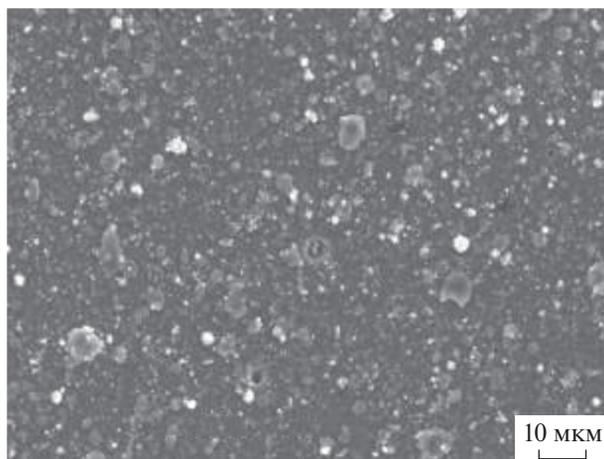


Рис. 1. СЭМ-микроструктура поверхности покрытия Al–Cr–N до полировки, $\times 1000$.

питания на трение АСМ, к величине нормальной нагрузки L и расстоянию скольжения s [14]:

$$k_v = V^1 L^{-1} s^{-1}. \quad (1)$$

Объем износа оценивали по площади профиля сечения дорожки износа S и периметру дорожки износа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность покрытия Al–Cr–N практически полностью покрыта микрочастицами (в некоторых работах микрокаплями) (рис. 1). Как видно на изображении, полученном в СЭМ, на поверхности покрытия Al–Cr–N в исходном состоянии, микрочастицы различной формы и контраста, плоские и округлые, при среднем размере 3 мкм и диапазоне размеров 0.5–10 мкм покрывают поверхность сплошным узором и даже сложно найти участок диаметром 0.5–1 мкм без микрочастиц. Это типичные дефекты, связанные с технологией нанесения покрытий – катодно-дуговым испарением [15]. Микрокапли катодного материала обычно диаметром несколько микрометров испускаются из катодных пятен. Столкновения между атомами или ионами в результате высокого давления способствуют образованию агломератов еще до осаждения на подложку [16]. Чем ниже температура катода, тем больше линейные размеры и тем больше количество осажденных частиц. В случае катодов из Al и Cr максимальные размеры осажденных частиц составляют 10–20 мкм и 1 мкм соответственно. Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 2), в покрытии приблизительно в равных количествах содержатся следующие фазы: гексагональная AlN (h -AlN), Cr, CrN и Cr₂N. В несколько меньших количествах, чем

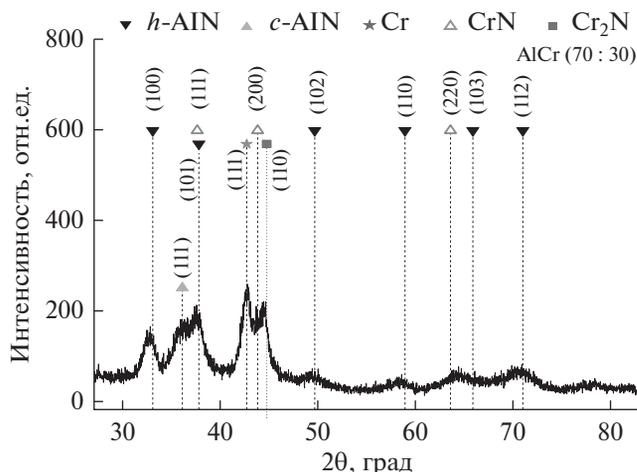


Рис. 2. Дифрактограмма покрытия Al–Cr–N.

h -AlN присутствует кубическая фаза AlN (c -AlN). Практически все пики на дифрактограмме находятся в характерных для них угловых положениях. Постоянные решеток выявленных фаз совпадают со своими табличными значениями, что позволяет заключить, что в покрытии нет существенных механических напряжений.

Из-за микрочастиц исходная поверхность покрытий Al–Cr–N, полученных катодно-дуговым испарением, характеризуется относительно большим параметром шероховатости R_a , равным примерно 0.3 мкм. После механического полирования шероховатость поверхности покрытия значительно уменьшается (примерно до 0.05 мкм) и локальные механические характеристики можно определить с гораздо меньшей погрешностью измерения. При выполнении шлифов более твердые фазы получают выступающими над остальной поверхностью, а более мягкие – углубленными [17]. У покрытий Al–Cr–N основная фаза – матрица – более твердая, а отдельные углубления могут быть образованы скоплением дефектов, микрочастицами чистого металла, границами микрочастиц (рис. 3). Полированная поверхность покрытия представляет собой карту локальных участков с пониженными механическими свойствами. По количеству и расположению углублений в полированном покрытии Al–Cr–N можно предположить, что это контуры бывших микрочастиц, по количеству – что это фазы, содержащие Cr и CrN. В среднем, после полирования поверхности покрытия одно углубление приходится на площадь диаметром 5 мкм. Таким образом, полировка поверхности покрытия помогает визуально разделить исходное многообразие фаз микрочастиц покрытия на двухфазную систему: основную более твердую матрицу и более мягкую

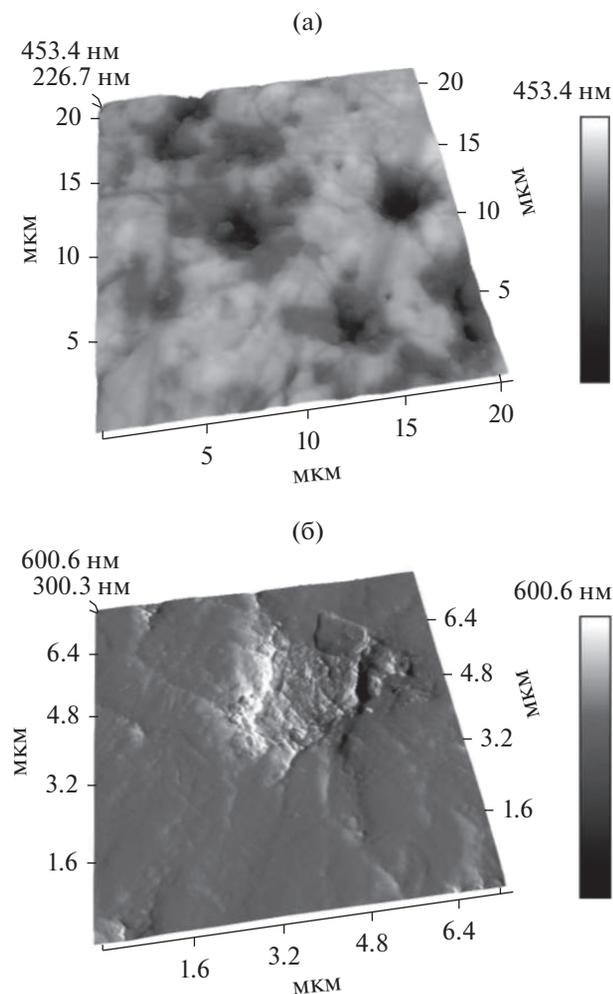


Рис. 3. АСМ-топография поверхности покрытия Al–Cr–N после полировки: а – 20×20 мкм, б – 7×7 мкм.

фазу в углублениях. При подробном рассмотрении материала в углублениях выявляется его однородная структура, состоящая из плоских зерен диаметром менее 100 нм, что может быть тонким слоем материала, снятого в результате полировки тонкими слоями, многократно деформируемого и перемещенного в углубления.

Согласно СЭМ- и АСМ-изображениям, полированное покрытие Al–Cr–N представляет собой достаточно гладкую поверхность, на которой равномерно распределены округлые углубления диаметром от 1 до 3 мкм. На СЭМ-изображениях они более темного контраста (рис. 4а). Использование режима обратно отраженных электронов (BSE) позволяет выявить светлые округлые частицы, нередко закрытые в углублениях под тонким слоем перенесенного материала на изображении в режиме вторичных электронов и темные углубления (рис. 4в). Микрорентгеноспектральный

анализ (МРСА) данных элементов структуры показывает, что округлые светлые частицы не содержат азота, а только металлы Cr и Al приблизительно пополам. Темные углубления являются нитридными фазами, обогащенными хромом по сравнению с остальной матрицей. Используя режим обратно отраженных электронов, можно наблюдать распределенные по поверхности округлые светлые частицы, состоящие, согласно МРСА, из Cr и Al и темные фазы, обогащенные Cr нитридные фазы (рис. 4в). По СЭМ изображению излома покрытия (рис. 4б) видно, что темные фазы проходят вглубь покрытия. Таким образом, микрочастицы локализуются не только на поверхности покрытия, а по всей его толщине.

Для определения значений E и H покрытия индентирование проводили на двух различных участках покрытия по 35 кривых на каждом участке. Один из массивов кривых показан на рис. 5а. Среднее значение E составило 234 ± 13 ГПа, $H - 24.2 \pm 1.7$ ГПа. Для того, чтобы количественно сравнить значения E и H на основной матрице и углубленных фазах, индентирование осуществляли отдельно по основной матричной фазе и по углубленным фазам (рис. 5б, 5в), выполняя по 14 индентирований. Обобщенные кривые наноиндентирования, представленные на рис. 5в позволили разделить фазы на две группы со средними значениями: $E = 248 \pm 16$ ГПа и $H = 26.2 \pm 3.3$ ГПа для матрицы и $E = 232 \pm 48$ ГПа и $H = 17.6 \pm 3.3$ ГПа для фаз бывших микрочастиц. Большие значения стандартных отклонений при индентировании по отдельным фазам по сравнению с приведенными выше значениями для всего покрытия, объясняются влиянием рельефа при использовании меньшей нагрузки в 5000 мкН. Матрица и углубленные фазы имеют равные значения E и близкие значения H . Некоторое снижение значений H объясняется присутствием в углублениях более мягкого тонкого слоя, образовавшегося при полировке. Более низкие значения E и H для некоторых площадок бывших микрочастиц объясняются тем, что в их состав входят металлы Cr и Al более мягкие, чем нитридные фазы. В контрасте адгезионных сил режима PeakForce Tapping QNM для основной фазы силы адгезии составляли 18.2 нН, а для фаз бывших микрочастиц – 33.3 нН. Повышенное значение сил адгезии часто характерно для более мягких фаз.

Таким образом, несмотря на многообразие фазового состава, покрытие Al–Cr–N является однородным по механическим свойствам, так как выявленные ранее полировкой области пониженных механических свойств показали различие по E с остальным покрытием в пределах ошибки метода наноиндентирования, а сниже-

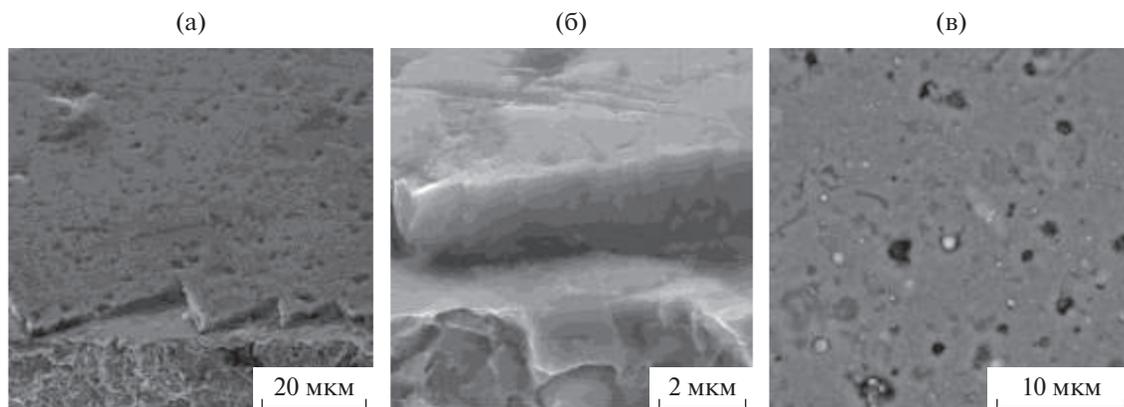


Рис. 4. СЭМ-изображения изломов (а, б) и поверхности полированного образца (в) покрытия Al–Cr–N: а – $\times 3000$; б – $\times 25000$; в – $\times 20000$, режим BSE.

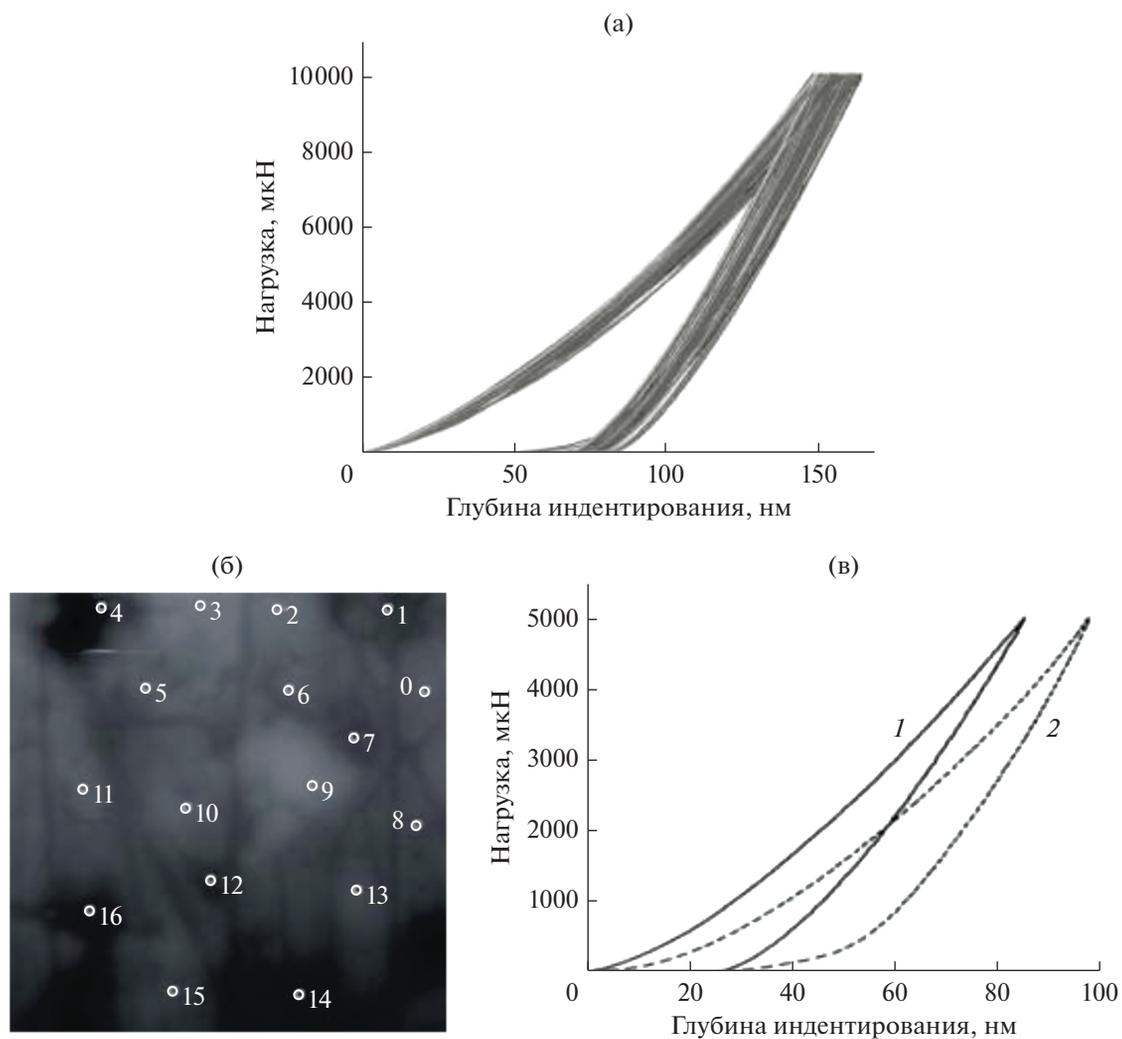


Рис. 5. Результаты наноиндентирования: вид всего массива кривых, (а) вид поверхности покрытия Al–Cr–N 10×10 мкм с точками индентирования (б), пример вида кривых наноиндентирования от матрицы (1) и более мягкой фазы углублений (2).

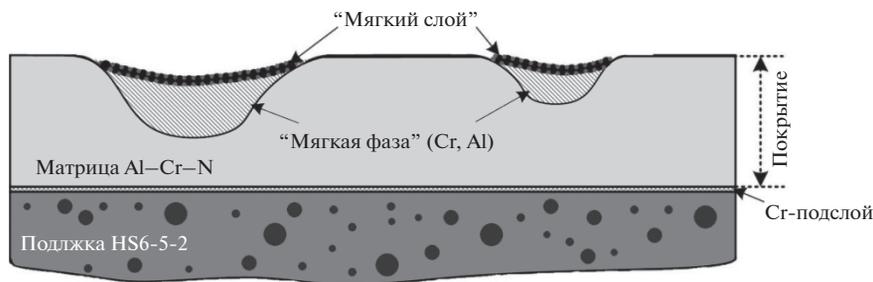


Рис. 6. Схема сечения покрытия с подложкой с матрицей, мягкой фазой и тонким слоем мягкого материала, образовавшегося при полировке.

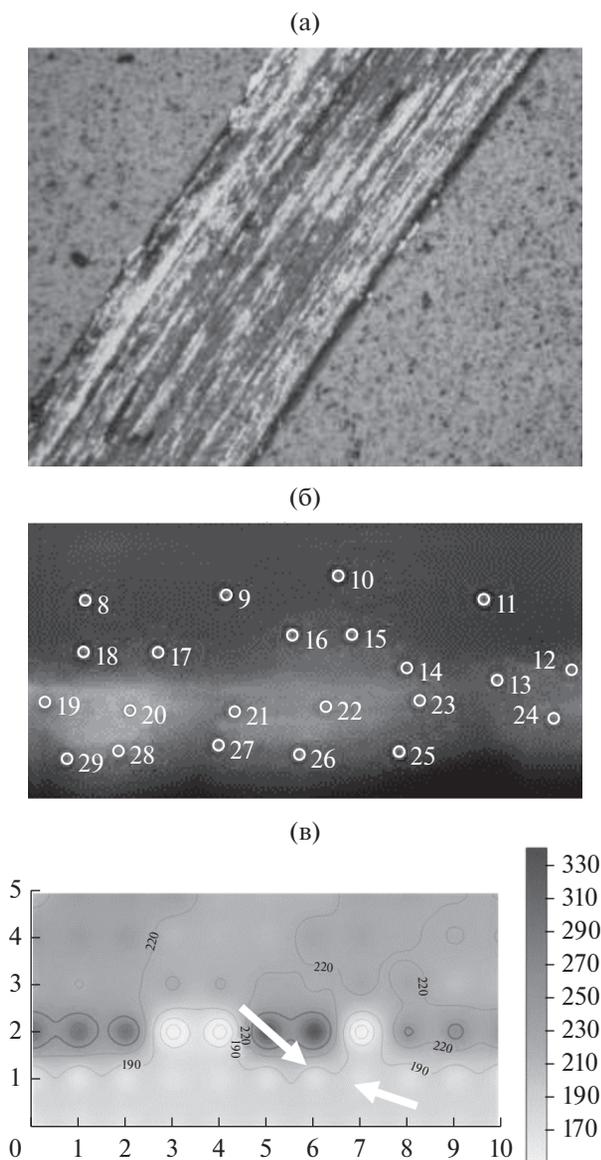


Рис. 7. Участки на поверхности дорожки трения (указаны стрелками), в которых выполнялось по 35 кри-вых наноиндентирования (а) и вид поперечного шлифа подложки с покрытием Al-Cr-N 10×10 мкм с указанием точек индентирования (б) и карты E (в).

ние в этих областях H на 10% объясняется присутствием на их поверхности тонкого мягкого слоя, образовавшегося при полировке (рис. 6).

Измерение E и H проводили в двух участках дорожки трения, отмеченных стрелками на рис. 7 и отличающихся цветом: более светлом, имеющем металлический блеск на оптическом изображении, и представляющем очищенную поверхность, и темном, представляющем собой окисный слой из деформированных микрочастиц. Для светлой поверхности в дорожке трения величина E составила 233 ± 10 ГПа, $H - 24.2 \pm 1.7$ ГПа. Для темного слоя величина E составила 232 ± 13 ГПа, $H - 24.0 \pm 2.0$ ГПа. Значения на разных участках дорожки трения совпали как между собой, так и со значениями покрытия до испытаний. Контроль E и H покрытия Al-Cr-N в дорожке трения, в свою очередь, показывает перспективность данных покрытий для трибологических приложений. В то время как некоторые покрытия при трибоиспытаниях частично разрушаются и отслаиваются от подложки, значительно снижают свои механические характеристики из-за пластического деформирования, исследуемые покрытия после испытаний сохраняют исходный уровень значений E и H .

Величины E и H , определенные по шлифу поперечного сечения покрытия Al-CrN в точках, указанных на рис. 7б, дают существенный разброс значений, но при этом несколько выше значений, полученных по шлифу поверхности. В целом у подложки при значениях $E = 226$ ГПа, $H = 11$ ГПа в переходной зоне значения E и H немного снижаются до $E = 219$ ГПа, $H = 11$ ГПа из-за присутствия мягкого тонкого подслоя хрома. Покрытию соответствуют величины $E = 250$ ГПа, $H = 16$ ГПа, а на поверхности покрытия наблюдается снижение свойств до $E = 150$ ГПа, $H = 14$ ГПа. Снижение свойств на поверхности при определении их на поперечном шлифе можно объяснить погрешностью препарирования уже полированного с поверхности образца. При всей относи-

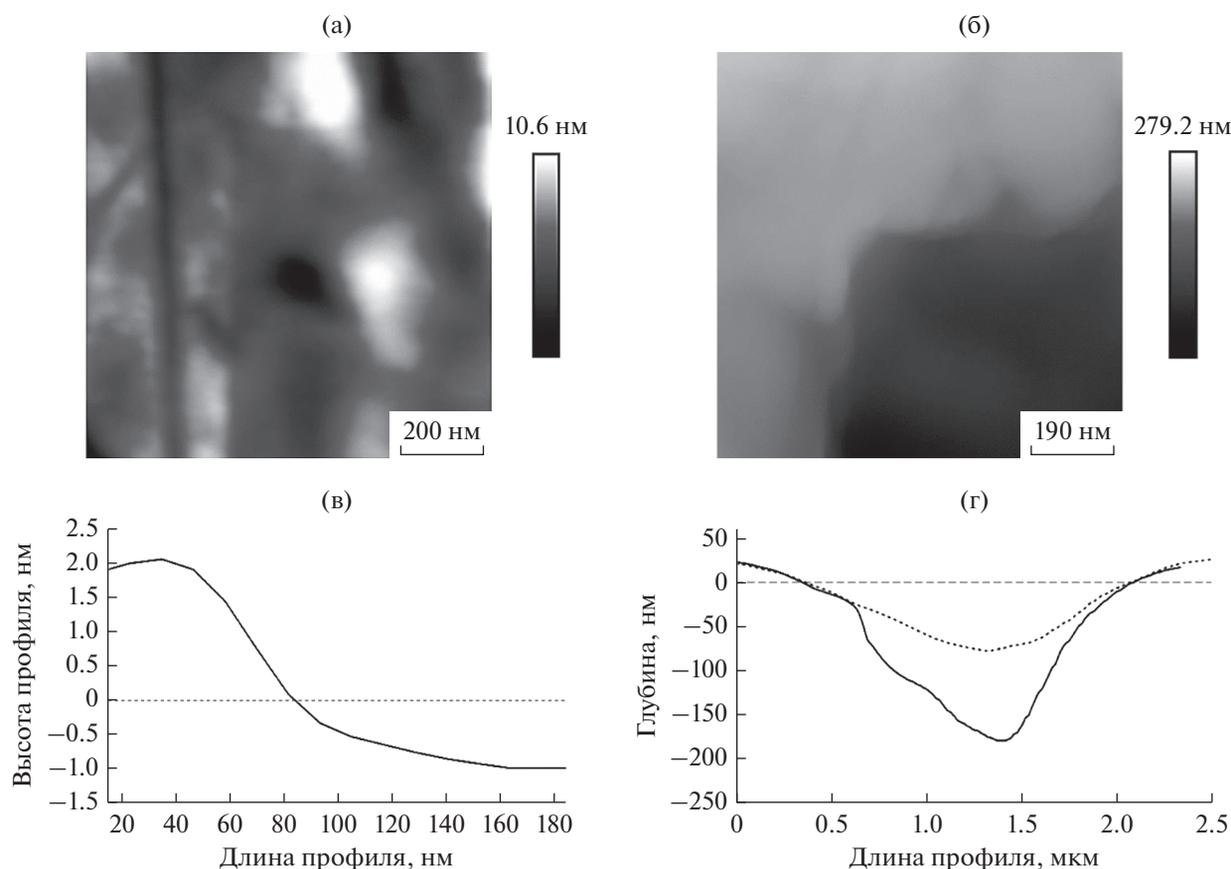


Рис. 8. Вид фрагментов поверхности покрытия Al–Cr–N со следами износа, 3×3 мкм: а – основная фаза, б – более мягкая фаза бывших микрочастиц.

тельности метода наблюдается снижение свойств в переходной зоне подложка–покрытие по сравнению со свойствами покрытия. Отклонения в значениях в центральной части покрытия объясняется присутствием на поперечном шлифе областей с границами микрочастиц. В целом, значения модуля упругости покрытия при определении на поперечном сечении оказались несколько завышенными, а микротвердость – заниженной по сравнению со значениями, полученными с поверхности, что может быть связано с анизотропией механических свойств в покрытии в перпендикулярных направлениях.

Результаты триботехнических испытаний на АСМ показали существенное различие значений износа и коэффициентов трения для матрицы покрытия и для равномерно распределенных углублений от “мягких фаз” бывших микрочастиц (рис. 8, 9). У матрицы глубина износа при нормальной нагрузке 18 мкН составила 3.5 нм, а у мягких фаз бывших микрочастиц – 92 нм, значение удельного объемного износа как 1.9×10^{-14} м³/Н·м в первом случае и 5.0×10^{-13} м³/Н·м во втором. Завышенные значения удельного объемного из-

носа для мягкой фазы объясняются наличием в углублениях тонких слоев мягкого материала, образовавшегося при полировке и заполнившего углубления (рис. 6). Значение удельного объемного износа для основной матричной фазы (1.9×10^{-14} м³/Н·м) практически совпало со значением, определенным в работе [18] для покрытия Al–Cr–N. Зависимости коэффициента трения от количества циклов износа, определенные для основной фазы (светлые точки) и более мягкой фазы (темные точки) АСМ представлены на рис. 9б. Коэффициенты трения, определенные в процессе износа АСМ, составили 0.14 для основной и 0.45 для мягких фаз (рис. 9б). При этом значение коэффициента трения для твердой фазы совпало со значением коэффициента трения (0.14), определенного в макрорежиме для покрытия Al–Cr–N при нагрузке 0.2 Н и возвратно-поступательном перемещении индентора из WC с той же частотой (4 Гц), что и при испытании АСМ. Значения $K_{тр}$ для мягкой фазы при определении АСМ, также, как и удельный объемный износ указывают на мягкий материал, который не может быть нитридными фазами. Однако в обычном режиме

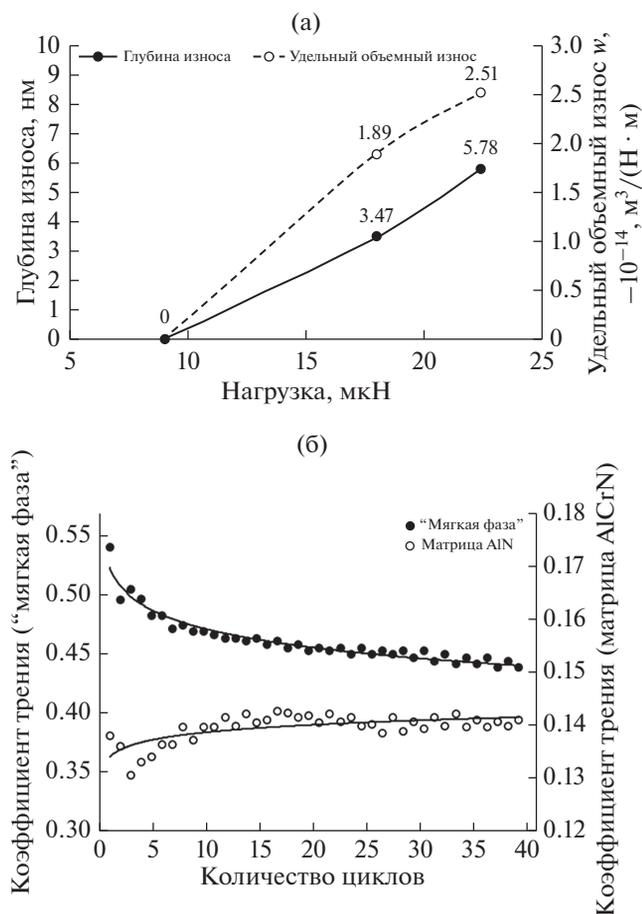


Рис. 9. Результаты триботехнических испытаний на АСМ: а – зависимости глубины износа и удельного объемного износа от нагрузки для основной фазы AlN; б – зависимости коэффициента трения от количества циклов износа, определенные для основной фазы h -AlN (светлые точки) и более мягкой фазы (темные точки).

скольжения и взаимодействия контртела с поверхностью покрытия такие углубления, аналогичные образующимся при полировке, и равномерно распределенные по поверхности, будут служить "карманами" для материала пластически измененного слоя – "третьего тела" – улучшающего условия контакта при трении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, локальных механических и трибологических свойств покрытий Al–Cr–N, полученных катодно-дуговым испарением катода из сплава Al70Cr30. Фазовый состав, согласно РФА, приблизительно в равных количествах представлен фазами h -AlN + c -AlN, Cr, CrN и Cr₂N. При этом МРСА выявляет однородное

распределение Al, Cr и N по полированной поверхности покрытия за исключением углубленных локальных областей, содержащих Al и Cr, либо нитридные фазы, обогащенные Cr. Установлена близость микротвердости и идентичность модулей упругости основного покрытия и участков с предполагаемыми пониженными механическими свойствами.

Механические свойства покрытия Al–Cr–N оказались достаточно высокие для систем, содержащих кубическую фазу c -AlN: $E = 234 \pm 13$ ГПа, $H = 24.2 \pm 1.7$ ГПа с низким удельным износом $1.9 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

Была выявлена однородность механических свойств при определении их в направлении поверхности и некоторая неоднородность при определении по поперечному сечению со снижением значений в переходной зоне покрытие–подложка. Однородность свойств покрытия Al–Cr–N с при определении их с поверхности объясняется гомогенным распределением фаз в основной части покрытия, что подтверждается МРСА, и близкими значениями E и H в областях пониженных свойств. Неоднородность свойств покрытия Al–Cr–N при определении по поперечному сечению связана со столбчатым строением покрытия, что выявляется микроструктурой излома, приводящим к образованию пор на поперечном сечении и со снижением значений в переходной зоне покрытие–подложка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-57-00015, БРФФИ № Ф18Р-239 и № Т18ПЛШГ-002, NCRD, Poland, BIOSTRATEG3/344303/14/NCBR/2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hogmark S., Jacobson S., Larsson M. // Wear. 2000. V. 246. P. 20.
- Holmberg K., Matthews A., Ronkainen H. // Tribology International. 1998. V. 31. P. 107.
- Andreyev M., Markova L., Kuznetsova T., Anishchik V.M. // Vacuum. 2005. V. 78. № 2–4. P. 451.
- Barata A., Cunha L., Moura C. // Thin Solid Films. 2001. V. 398–399. P. 501.
- Kuznetsova T.A., Andreev M.A., Markova L.V., Chekan V.A. // J. Frict. Wear. 2001. V. 22(4). P. 423.
- Kuznetsova T.A., Lapitskaya V.A., Chizhik S.A. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 443. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/443/1/012017>
- Warcholinski B., Kuznetsova T.A., Gilewicz A. et al. // J. of Mater. Eng. and Perform. 2018. V. 27. P. 3940. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3483-7>

8. *Kuznetsova T.A., Lapitskaya V.A., Chizhik S.A. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 443. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/443/1/012018>*
9. *Lousa A., Romero J., Martínez E., Esteve J., Montala F., Carreras L. // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 146–147. P. 268.*
10. *Вархолински Б., Гилевич А., Куприн А.С и др. // Трение и износ. 2019. Т. 40. № 2. С. 209. (Warcholinski B., Gilewicz A., Kuprin A. et al. // Journal of Friction and Wear 2019. Т. 40. № 2. P. 163). <https://doi.org/10.3103/S1068366619020156>*
11. *Long Y., Zeng J., Yu D., Wu S. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 9889.*
12. *Wang L., Zhang S., Chen Z., Li J., Li M. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 3629.*
13. *Ovcharenko V.D., Kuprin A.S., Tolmachova G.N. et al. // Vacuum. 2015. V. 117. P. 27.*
14. *Кузнецова Т.А., Андреев М.А., Маркова Л.В. // Трение и износ. 2005. Т. 26. № 5. С. 521.*
15. *Warcholinski B., Gilewicz A., Ratajski J., Kuklinski Z., Rochowicz J. // Vacuum. 2012. V. 86. P. 1235.*
16. *Wan X.S., Zhao S.S., Yang Y., Gong J., Sun C. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 1800.*
17. *Чижи́к С.А., Кузнецова Т.А., Худoley А.Л. и др. // Инженерно-физический журнал. 2013. Т. 86. № 5. С. 949–959. (Chizhik S.A., Kuznetsova T.A., Khudolei A.L. et al. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2013. Т. 86. № 5. P. 1008). <https://doi.org/10.1007/s10891-013-0922-z>*
18. *Gilewicz A., Jedrzejewski R., Myslinski P. et al. // J. of Mater. Eng. and Perform. 2019. V. 28. Is. 3. P. 1522. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-03934-2>*

Evaluation of the Mechanical Properties Uniformity of AlCrN Coating for Tribological Application Using the Probe Methods

T. A. Kuznetsova^{1,*}, V. A. Lapitskaya¹, S. A. Chizhik¹, B. Warcholinski², A. Gilewicz², S. M. Aizikovich³, B. I. Mitrin³, L. I. Krenev³

¹*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS Belarus, Minsk, 220072 Belarus*

²*Koszalin University of Technology, Koszalin, 75-453 Poland*

³*Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344000 Russia*

**e-mail: kuzn06@mail.ru*

The results of the microstructure, phase composition and mechanical properties investigation of Al–Cr–N coating obtained by the cathode arc evaporation of the cathode from Al70Cr30 alloy are presented. The elasticity modulus (E) and microhardness (H) values of the coating were determined using nanoindentation method. The contrasts of adhesion forces, the friction coefficients and the wear were obtained using atomic force microscopy in Al–Cr–N coating.

Keywords: coating, AlCrN, elasticity modulus, microhardness, wear.

УДК 544.72.023.26

ОБ АДсорбЦИИ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ (001) NaCl

© 2020 г. В. П. Власов^а, А. Э. Муслимов^{а, *}, В. М. Каневский^а

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

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 24.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Проведены исследования адсорбции воды на поверхности (001) скола NaCl в атмосферных условиях при относительной влажности 80% методом контактной силовой спектроскопии. Показано, что на свежем сколе толщина адсорбционного слоя достигает величины ~1.2 нм. При помещении образца в вакуум толщина адсорбционного слоя уменьшается до 0.5 нм. Вторичная ионная масс-спектрометрия показала наличие молекул воды в верхнем слое и соединений воды с подложкой в нижнем слое. При последующем помещении образца в атмосферные условия толщина адсорбционного слоя увеличивался незначительно, до 0.6–0.7 нм. Результаты можно объяснить наличием на свежесколотои поверхности NaCl свободных зарядов (ионов Na⁺) и электрического поля поверхности.

Ключевые слова: поверхность, адсорбция, зондовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096020100180

ВВЕДЕНИЕ

Плоскости скола (001) некоторых щелочно-галогидных кристаллов (обычно NaCl, KCl) часто используют в экспериментах по изучению поверхностных явлений, поскольку они обладают сравнительно простой структурой. Первые эксперименты по изучению структуры поверхности (001) щелочно-галогидных кристаллов методом дифракции атомных и молекулярных пучков [1, 2] показали, что поверхностный слой имеет такую же структуру, как и объем кристалла. Однако из этих экспериментов не было ясно, были эти поверхности кристаллов чистыми или покрытыми, по меньшей мере, монослоем воды, что необходимо знать для теоретических расчетов.

При исследованиях эпитаксиального роста металлов (обычно Au и Ag) на плоскости (001) щелочно-галогидных кристаллов (NaCl, KCl) ожидаемое улучшение эпитаксии на сверхвысоковакуумных сколах не подтвердилось. Эпитаксия Au на поверхностях (001) NaCl и KCl, полученных сколом в сверхвысоком вакууме, была достигнута при температурах подложек выше 750 К, тогда как на поверхностях, полученных сколом в атмосфере, достаточно совершенную структуру Au получали при ~500 К, что можно объяснить адсорбцией воды из атмосферы. Для подробного рассмотрения всех экспериментальных данных следует обратиться к обзору [3].

Методом оже-электронной спектроскопии проведены исследования поверхностей (001) NaCl и KCl, полученных сколом в сверхвысоком вакууме [4]. Установлено значительное превышение сигнала от металлов (Na, K) по сравнению с сигналом от галогена (Cl), и отсутствует картина дифракции медленных электронов [5]. Нагрев подложек или экспозиция в атмосфере полностью восстанавливает их поверхностную структуру. Этот эффект можно объяснить нейтрализацией поверхностного заряда.

Адсорбция воды и границы раздела вода–твердое тело представляют фундаментальный интерес во многих областях химии, биологии, геологии. В [6] приведены данные работ до 2002 г. о взаимодействии воды с поверхностями твердых тел. В последующем интенсивность появления публикаций по данной теме значительно увеличилась. Это связано в большей степени с ростом интереса к адсорбции воды на поверхности металлов, вызывающей коррозию в атмосферных условиях [7–10] и структурные изменения поверхности, например, графена, оксида алюминия и других материалов. Исследования адсорбции воды на поверхности диэлектриков и полупроводников способствуют поиску катализаторов для ее разложения, что представляет интерес для энергетиков [11–13].

Непосредственная заинтересованность в явлении адсорбции привела к значительному количеству работ по проблеме адсорбции воды на ше-

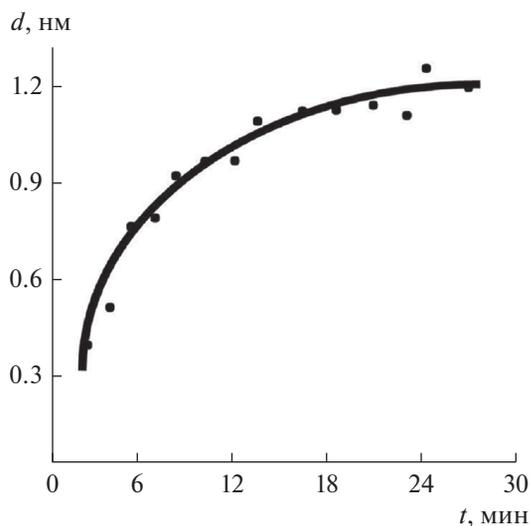


Рис. 1. Нарастание адсорбционного слоя H_2O на свежесколотой поверхности (001) $NaCl$ в зависимости от времени экспозиции при относительной влажности 80%. Получено с использованием контактной силовой спектроскопии по методике [16].

лочных галоидах, для которых легко получить ювенильную (идеально чистую) поверхность [14–16]. Однако остается открытым вопрос, присутствует или нет монослой воды на плоскостях стекла (001) в условиях сверхвысокого вакуума. Для измерений в вакууме и на воздухе наиболее информативной представляется сканирующая зондовая микроскопия, а именно, метод контактной силовой спектроскопии, позволяющий отображать адгезионные силы. Кроме того, информативным является метод масс-спектрометрии вторичных ионов. Полагаем, что сочетание этих методов может прояснить проблему адсорбции воды на поверхности щелочных галоидов в атмосферных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования адсорбционного слоя на поверхности (001) щелочно-галоидных кристаллов ($NaCl$) проводили с помощью сверхвысоковакуумного зондового микроскопа “Нанофаб-100” (МТ МДТ), откачиваемого турбомолекулярным и ионным насосами до вакуума $\sim 10^{-7}$ Па. Образцы кристаллов раскалывали по плоскости спайности на воздухе при относительной влажности $\sim 80\%$ и через 10–20 с помещали на измерительный столик. После процедуры измерения, которая занимала до 40 мин, проводили откачку. По достижении заданного вакуума измерения повторяли. Их проводили методом контактной силовой спектроскопии в зависимости от времени экспозиции. Полученные данные, выраженные в ΔI , были переведены в толщину слоя по методике [16]

как теоретически, так и экспериментально – по точкам касания зонда к слою адсорбированной воды и поверхности кристалла. Полученные в отдельных точках толщины слоя экстраполировали на весь спектр.

Состав поверхности анализировали методом вторичной ионной эмиссии с использованием сверхвысоковакуумной установки, оснащенной квадрупольным масс-спектрометром IО-220 Pfeiffer и ионной пушкой с дифференциальной откачкой. Эта пушка позволяла получать пучок ионов Ag^+ диаметром 5–10 мм с током до 10 нА при ускоряющем напряжении 1.5 кВ. Измеряли спектры вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбцию воды на поверхности (001) скола щелочно-галоидных кристаллов $NaCl$ исследовали при влажности атмосферного воздуха 80%. На рис. 1 показаны результаты спектроскопических измерений адгезионных сил в зависимости от времени экспозиции образца $NaCl$. Как можно видеть, через 30 мин экспозиции поверхности кристалла в атмосфере при относительной влажности $\sim 80\%$ и комнатной температуре (~ 293 К) толщина приповерхностного слоя воды достигает ~ 1.2 нм, что соответствует примерно четырем монослоям. За 2–3 мин экспозиции на поверхности формируется неоднородная структура адсорбированной воды. Она обнаружена в процессе спектроскопических исследований при латеральном смещении зонда. Стабильные измерения по всей поверхности возможны примерно через 3 мин, когда вся поверхность покрывается одним слоем. Увеличение слоя продолжается в течение ~ 30 мин и прекращается при достижении ~ 1.2 нм.

При помещении образца $NaCl$ в вакуум (рис. 2) адсорбированный слой воды в течение 5 мин уменьшается до 0.7 нм и далее за 15 мин приближается к стабильному значению ~ 0.5 нм, т.е. к 1.5 монослоя, которое сохраняется в вакууме длительное время (в течение четырех суток). При напуске воздуха (относительная влажность 80%) до атмосферного давления (рис. 2, точка А) адсорбированный слой воды увеличивается незначительно, до ~ 0.6 – 0.7 нм, т.е. он не достигает начального значения 1.2 нм.

Спектры ВИМС измеряли в образцах в вакууме $\sim 10^{-5}$ Па путем счета положительных ионов. Для этого использовали несколько образцов каждого типа ионов, поскольку было замечено быстрое снижение счета для ряда ионов. Скорость счета ионов $(H_2O)^+$ уменьшалась за 15–20 с в 12 раз, а ионов $(H_2O)Na^+$ в пять раз. Отмечали появление ионов $(NaOH)Na^+$ и значительный рост ионов $(NaCl)^+$. Полученные результаты позволяют предположить, что адсорбция воды в указан-

ных условиях начинается в местах дефектов, в том числе на ступенях, и распространяется по всей поверхности. Процесс адсорбции воды протекает медленно и прекращается примерно через 30 мин при достижении четырех слоев, если считать толщину одного слоя ~ 0.3 нм. При помещении в вакуум десорбируются верхние слои, тогда как 1.45–1.50 слоя сохраняются на поверхности. Результаты ВИМС показывают, что в верхнем слое находится вода, в приповерхностном слое установлены соединения воды с катионом. Неожиданным является поведение адсорбции воды при помещении образца после вакуума в атмосферные условия, когда слой воды едва достигает 0.6 нм.

При раскалывании щелочно-галоидных кристаллов по плоскости спайности (001) поверхность приобретает заряд [4, 17], который во влажной атмосфере нейтрализуется адсорбированными слоями и, в основном, слоем воды. Электрические свойства молекул воды включают в себя дипольный, квадрупольный и более высокие моменты. Доминирующее электростатическое взаимодействие электрических моментов H_2O и электрического поля поверхности $NaCl$ обуславливает образование поверхностных слоев воды. При оценке простой модели взаимодействия молекулы H_2O с одиночным ионом Na^+ на расстоянии a от центра иона по формуле [18]:

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 a^2}, \quad (1)$$

где $q = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл, т.е. элементарный заряд Na^+ , $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ $кВ^{-1} \cdot м^{-1}$, a – сумма радиусов Na^+ и H_2O ($0.095 + 0.14$ нм), получаем напряженность электрического поля 2.6×10^{10} $В \cdot м^{-1}$. Образующийся при раскалывании слой Na^+ удерживает четыре–пять слоев воды, из которых два слоя в вакууме десорбируются, а ближние к поверхности полтора–два слоя воды связаны с ионами Na^+ и нейтрализуют их. В результате при последующей экспозиции поверхности в атмосферных условиях приповерхностный слой H_2O практически не увеличивается. Такое поведение можно объяснить тем, что первичная адсорбция в основном определяется наличием на поверхности свободных зарядов в виде ионов Na^+ , которые нейтрализуются первыми слоями H_2O . Электрическое поле, определяющее взаимодействие молекулы H_2O с ионом Na^+ в структуре поверхности кристалла $NaCl$, убывает с расстоянием между H_2O и Na^+ по квадратичному закону, что видно из приведенного выражения. Такое электрическое поле обеспечивает адсорбцию четырех слоев H_2O .

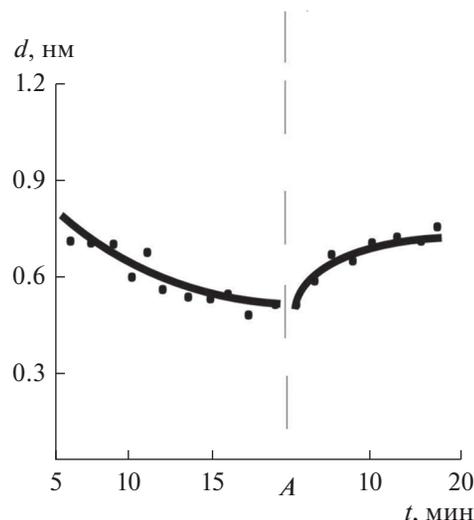


Рис. 2. Зависимость толщины адгезионного слоя H_2O от времени при помещении в вакуум 10^{-5} Па (до точки A) и после выноса в атмосферу при относительной влажности 80% (после точки A). Получено с использованием контактной силовой спектроскопии по методике [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная модель электростатического взаимодействия молекулы H_2O с ионом Na^+ может иметь место после скола, когда на поверхности кристалла $NaCl$ осаждаются свободные ионы Na^+ [4]. В отсутствие зарядов электрическое поле на поверхности (001) кубического гранецентрированного ионного кристалла задается выражением Леннарда-Джонса [19]:

$$E = \frac{2q}{\epsilon_0 b^2} \exp(-\pi\sqrt{2a/b}), \quad (2)$$

где b – расстояние между ближними катионами и анионами кристалла $NaCl$. Уравнение (2) показывает, что электрическое поле, обусловленное ионами поверхности кристалла $NaCl$, убывает с расстоянием от поверхности по экспоненциальному закону и, соответственно, уменьшается энергия связи молекул H_2O .

Таким образом, адсорбированный слой воды на поверхности кристалла $NaCl$, несущей свободный заряд (ионы Na^+) достигает толщины 4 монослоя. При отсутствии свободного заряда адсорбированный слой воды, образующийся в результате воздействия электрического поля на поверхность (001) $NaCl$, не превышает 2 монослоя. Только первый слой непосредственно обусловлен электрическим полем подложки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект RFMEFI62119X0035) при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части получения образцов, РФФИ (грант № 18-29-12099 мк) в части исследования и интерпретации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Estermann I., Stern O.* // *Z. Physik.* 1930. V. 61. P. 95.
2. *Toennies J.P.* // *Appl. Phys.* 1974. V. 3. P. 91.
3. *Green A., Bauer E., Peck R.L., Dancy J.* // *Kristall und Technik.* 1970. V. 5. P. 345.
4. *Власов В.П., Муслимов А.Э., Каневский В.М.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 6. С. 938.
5. *Корсунов В.Е., Князев С.А., Бутенко П.Н. и др.* // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 2. С. 308.
6. *Henderson M.A.* // *Surf. Sci. Rep.* 2002. V. 46. P. 1.
7. *Hadgson A., Hag S.* // *Surf. Sci. Rep.* 2009. V. 64. P. 381.
8. *Brandenburg J.G., Zen A., Fitzner M. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 10. № 3. P. 358.
9. *Badan C., Heyrich Y., Koper T.M., Juurlink B.F.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 1682.
10. *Wang R., Stritto M.D., Remsing R.C. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 123. № 5. P. 15618.
11. *Giovanbattista N., Rossy P., Debenedetti P.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 13723.
12. *Bjornholm O., Hansen M.H., Hodgson A. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 13. P. 7698.
13. *Bourret G.R., Diwald O.* // *J. Matt. Res.* 2019. V. 34. № 3. P. 428.
14. *Verdaguer A., Sacha G.M., Luna M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 12473.
15. *Bruzewicz D.A., Checco A., Ocko B.M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 044702.
16. *Shimizu T.K., Maier S., Verdaguer A. et al.* // *Progress Surf. Sci.* 2018. V. 93. № 4. P. 87.
17. *Власов В.П., Муслимов А.Э., Каневский В.М.* // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. Вып. 5. С. 30.
18. *Ewing G.E.* // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 1511.
19. *Lennard-Jones J.F., Dent B.M.* // *Trans. Faraday Soc.* 1928. V. 24. P. 92.

About Adsorption of Water on Surface (001) of NaCl

V. P. Vlasov¹, A. E. Muslimov^{1,*}, V. M. Kanevsky¹

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

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Water adsorption on the (001) surface of a NaCl cleavage is studied under atmospheric conditions at a relative humidity of 80% by contact force spectroscopy. On fresh cleavage, the adsorption layer thickness is shown to reach ~1.2 nm. When placing the sample in vacuum, the adsorption layer thickness decreases to 0.5 nm. Secondary ion mass spectrometry has shown the presence of water molecules in the upper layer and water compounds with a substrate in the lower layer. Upon subsequent placement of the sample under atmospheric conditions, the adsorption layer thickness has increased slightly, to 0.6–0.7 nm. The results can be explained by the presence on the freshly cleaved surface of NaCl of free charges (Na⁺ ions) and the surface electric field.

Keywords: surface, adsorption, probe microscopy.

УДК 538.9

ФОРМИРОВАНИЕ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТЕРБИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА

© 2020 г. М. В. Кузьмин^а, М. А. Митцев^{а, *}

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

*e-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 07.01.2020 г.

После доработки 14.02.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

Исследовано влияние молекул кислорода, адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия толщиной 16–200 монослоев (6.1–76 нм), на состояние этих пленок. Выяснено, что адсорбция молекул сопровождается формированием прилегающего к ним слоя модифицированного иттербия. Одной из характерных особенностей модифицированного слоя является то, что в нем иттербий трехвалентный. Оценена минимальная толщина этого слоя. Она составляет 16 монослоев (6.1 нм). На основании ранее полученных авторами результатов высказано предположение, что модифицированный слой является защитным, предохраняющим иттербий от коррозии при его нахождении в атмосфере.

Ключевые слова: нанопленки, адсорбированные молекулы, модификация электронных свойств, валентное состояние, иттербий, кислород, кремний, вольфрам, электронная оже-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S102809602010009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных задач физики твердого тела является изучение структур нанометрового размера [1, 2]. В ее рамках в последние годы был выполнен ряд работ, посвященных исследованию адсорбционных свойств таких структур, в частности, их взаимодействия с адсорбированными молекулами кислорода [3–11]. Однако, несмотря на большой интерес к указанным системам (т.е. структурам типа “мономолекулярный слой кислорода–нанопленка металла–чужеродная подложка”), до сих пор отсутствует целый комплекс важных данных, а также не решен целый ряд фундаментальных проблем. Одну из таких проблем можно сформулировать так: влияют ли хемосорбированные молекулы на электронное состояние (а также и иные свойства) нанопленок, и если да, то на какое расстояние это влияние распространяется вглубь нанослоев? Основанием для постановки исследований в данном направлении являются результаты, полученные в [12–16]. Было установлено, что адсорбированные молекулы монооксида углерода (угарный газ, СО) и кислорода вызывают кардинальные изменения в пленках иттербия нанометровой толщины. В этих работах была исследована адсорбция молекул СО на нанопленках иттербия толщиной 1–200 монослоев (МС), или 0.38–76 нм, и моле-

кул O₂ на пленках иттербия толщиной 1–16 МС (0.38–6.1 нм). Кратко результаты исследований сводятся к следующему.

Молекулы СО и O₂ на поверхности нанопленок иттербия не диссоциируют, а находятся в молекулярной форме. Адсорбционную связь (донорно-акцепторную) частиц с поверхностью нанопленок осуществляют два электрона, не участвующие в образовании связи в молекулах. Электроны, осуществляющие связь молекул с поверхностью, локализованы на ней. Их взаимодействии с электронами проводимости иттербия кулоновское. Оно оказывает значительное влияние на свойства структур “слой адсорбированных молекул–нанопленка”. При адсорбции молекул СО и O₂ на пленках иттербия толщиной 1–16 МС реализуется переход металла из двухвалентного состояния в трехвалентное. Этот переход затрагивает весь объем металла. При адсорбции молекул монооксида углерода на более толстых пленках иттербия (толщиной до 200 МС) валентный переход затрагивает только часть объема металла, прилегающую к слою молекул. Оцененная минимальная толщина модифицированного молекулами слоя иттербия составляет 16 МС. Адсорбция молекул СО и O₂ на пленках иттербия толщиной 1–16 МС сопровождается их пассивацией. До адсорбции иттербий при нагревании легко вступает

в реакцию с кремнием, на котором пленки выращивали, образуя дисилицид. После адсорбции молекул дисилицид не образуется даже при самых высоких температурах.

Задачей настоящей работы было исследование взаимодействия молекул кислорода с пленками иттербия толщиной 16–200 МС. Необходимо было проверить предположение, что на таких пленках формируется слой модифицированного трехвалентного металла и определить или оценить его толщину. Проведение таких исследований представляло особый интерес, обусловленный тем, что металлический иттербий может находиться в атмосфере в течение значительного времени (примерно десятка лет), сохраняя металлический блеск. Очевидно, что понимание механизма такой противокоррозионной устойчивости представляет значительный практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопленки иттербия создавали при комнатной температуре путем напыления этого редкоземельного металла на кремниевые подложки с ориентацией поверхности Si(111) или вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Исследовали пленки толщиной от 16 до 200 МС (6.1–76 нм). Иттербий наносили на поверхность подложек путем испарения его из танталовых ампул. Давление в вакуумной камере во время испарения не превышало 3×10^{-9} Торр. Скорость напыления обычно составляла 1 МС/мин. За 1 МС была принята величина 7.84×10^{14} см⁻², равная концентрации атомов кремния на нереконструированной поверхности Si(111).

Исследования проводили методами электронной оже-спектроскопии, термодесорбционной спектроскопии и путем измерения контактной разности потенциалов, которое, как известно, дает возможность измерять разность работ выхода $\Delta\phi = \phi_0 - \phi$ чистой поверхности какой-либо подложки (ϕ_0) и работы выхода этой же подложки, покрытой тонкими пленками (ϕ). Все перечисленные методы были реализованы в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением 4×10^{-11} Торр. Напуск кислорода в вакуумную камеру установки осуществляли с помощью системы напуска после тщательной ее очистки *in situ*. Чистоту напускаемого газа контролировали с помощью масс-спектрометра, находившегося в непосредственной близости от исследуемых образцов. Дозу напускаемого газа определяли в лемгмюрах: 1 Л = 10^{-6} Торр · с. Исследовали пленки иттербия до и после их помещения в атмосферу кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным экспериментальным методом исследований была электронная оже-спектроскопия. Регистрировали оже-спектры изучаемых структур до и после их помещения в атмосферу кислорода. Затем спектры сравнивали. На рис. 1а приведены оже-спектры структур Yb–Si(111) с нанопленками иттербия толщиной 16, 40 и 200 МС. Видно, что в спектрах присутствуют только оже-линии иттербия и кремния. Оже-линии иттербия имеют две особенности – *A* и *B*, соотношение интенсивностей которых изменяется при увеличении толщины нанопленок от 16 до 200 МС. Как было показано ранее [12], эти спектры соответствуют двухвалентному состоянию иттербия.

Значительная интенсивность линии кремния обусловлена его большой чувствительностью. Ее интенсивность в случае пленок иттербия толщиной 16 МС составляет не более 5% от интенсивности в случае кремниевой подложки, когда на ее поверхности нет металла. Следует отметить, что слабая линия кремния присутствует в оже-спектрах даже тогда, когда на поверхность подложки нанесено 200 МС иттербия.

Адсорбция молекул O₂ на пленках иттербия толщиной 16, 40 и 200 МС сопровождается качественной перестройкой оже-спектров металла (рис. 1б). Так, при адсорбции исчезают линии *A* и *B* и появляется линия *C*, занимающая промежуточное положение между первыми двумя, и линии *D* и *E* левее пика *C*. Расстояние на шкале энергии между *C* и *D* и *D*, и *E* равно 15 эВ. Результаты, приведенные на рис. 1а, 1б, были получены для нанопленок иттербия, выращенных на кремниевых подложках Si(111). Точно такие же результаты были получены и для структур, в которых в качестве подложек использовали вольфрамовые ленты с преимущественным выходом на поверхность грани (100).

Выяснить природу изменений оже-спектров иттербия, происходящих при адсорбции молекул кислорода, можно, сравнив указанные трансформации с теми, что происходят в структурах O₂(адс)–Yb–Si(111) с пленками металла толщиной 1–16 МС. Трансформация их спектров была исследована в [12, 13]. Было показано, что изменения оже-спектров обусловлены валентным переходом $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ при адсорбции молекул O₂. Изменения оже-спектров иттербия при адсорбции кислорода на пленках толщиной 16–200 МС точно такие же, как и в случае более тонких пленок толщиной от 1 до 16 МС. Это означает, что адсорбция молекул кислорода и на более толстых пленках сопровождается переходом иттербия из двухвалентного состояния в трехвалентное.

Физическая природа изменений оже-спектров при адсорбции на нанопленке иттербия молекул кислорода зависит от их состояния на поверхно-

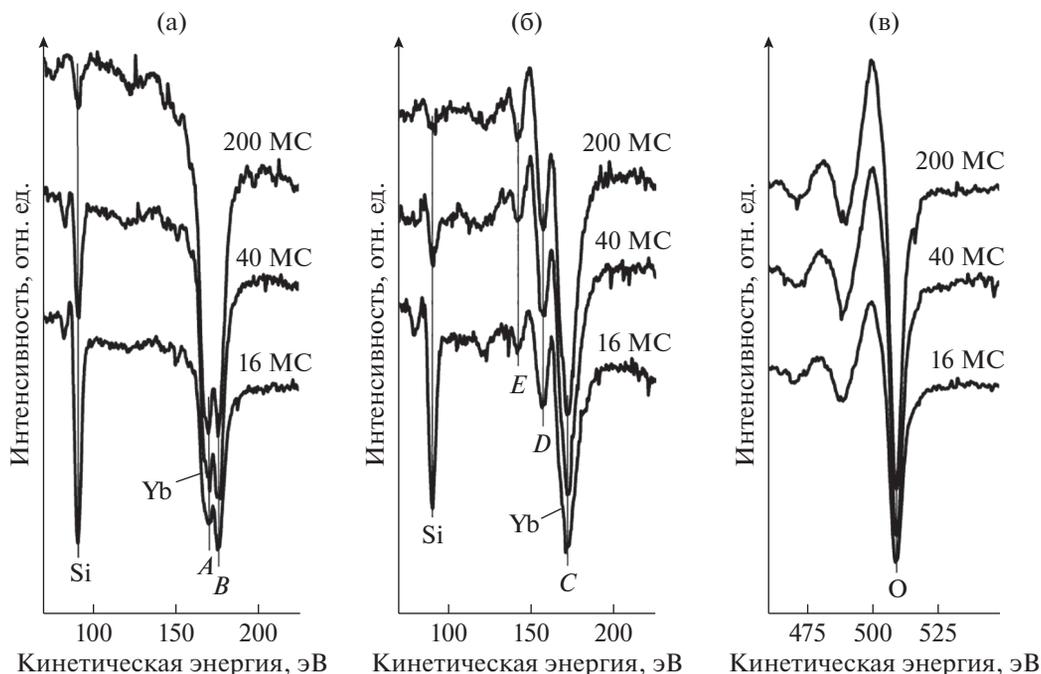


Рис. 1. Оже-спектры: а – кремния и иттербия для структур Yb–Si(111) при различных толщинах нанопленок металла; б – для структур O₂–Yb–Si(111); в – кислорода для структур O₂–Yb–Si(111). Доза кислорода 360 Л. Приведены толщины нанопленок металла.

сти. Возможны два варианта. В первом молекулы O₂ диссоциируют на поверхности. Высвобождающиеся атомы O могут диффундировать в пленки, образуя оксиды различной стехиометрии (включая те из них, в которых иттербий трехвалентный), либо вступают во взаимодействие с материалом подложки. Во втором случае молекулы O₂ не диссоциируют, оставаясь на поверхности нанопленок в молекулярной форме. Посредством не поделенных электронных пар может осуществляться их сильная связь с поверхностью пленок [12, 17, 18]. Локализованные на поверхности электроны вследствие кулоновского взаимодействия могут оказывать значительный возмущающий эффект на пленки.

Ранее при проведении исследований влияния адсорбированных молекул монооксида углерода на нанопленки иттербия толщиной 16–200 МС [15, 16] использовали несколько методов определения состояния адсорбата на поверхности нанослоев. Было показано, что молекулы CO на поверхностях находятся в недиссоциированном состоянии. При их адсорбции в пленках формируется модифицированный слой иттербия, прилегающий к молекулам CO, особенность которого состоит в том, что в нем металл трехвалентный. Очевидно, что валентный переход сопровождается значительными изменениями и других свойств иттербия. В частности, при модификации метал-

ла в его оже-спектрах исчезают линии A и B и появляются линии C, D и E (рис. 1а, 1б).

Методы, использовавшиеся при определении состояния молекул CO на поверхности нанопленок иттербия, не применимы в случае молекул O₂. Однако сопоставление результатов для структур O₂–Yb–Si(111) и CO–Yb–Si(111) показывает, что они идентичны. Так, на рис. 2 и 3 приведены серии оже-спектров иттербия (пленки толщиной 16 МС) при адсорбции на его поверхности кислорода в различных дозах (рис. 2) и монооксида углерода (рис. 3). Видно, что характер изменений спектров при увеличении дозы газов один и тот же.

На рис. 4 приведены наложенные нормированные оже-спектры иттербия, полученные после адсорбции больших доз газов O₂ (360 Л) и CO (480 Л). Спектры полностью совпадают. Отмеченные совпадения для структур O₂–Yb–подложка и CO–Yb–подложка позволяют сделать вывод, что молекулы O₂ на поверхности иттербия, так же, как и молекулы CO, находятся в недиссоциированном состоянии. Для подтверждения указанного вывода были поставлены специальные эксперименты. В них проводили сравнение интенсивностей оже-линий кислорода, нормированных на величину оже-сигналов иттербия, для двух структур O₂–Yb–W и CO–Yb–W. В обеих структурах адсорбированные слои были насыщенными. Очевидно, что при таких условиях от-

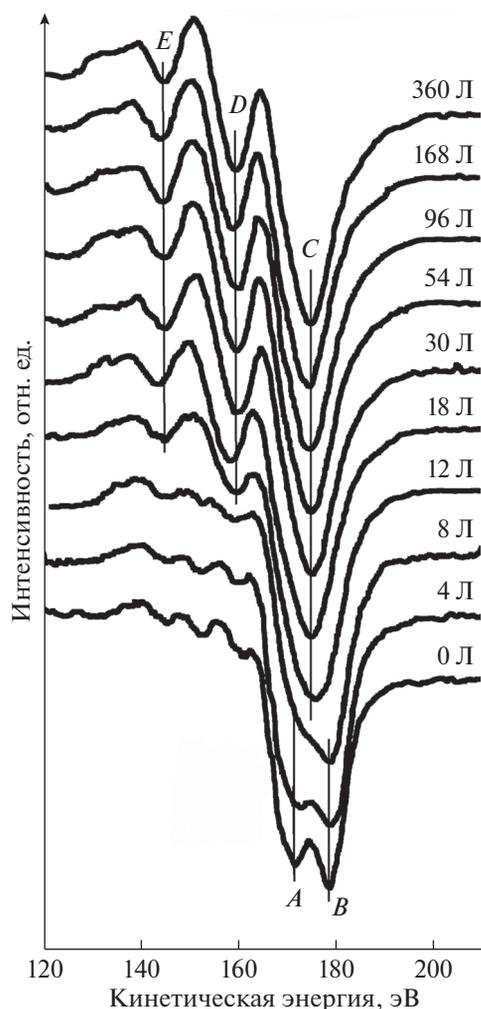


Рис. 2. Трансформация формы линии оже-спектров иттербия для структур O_2 -Yb-Si(111) (толщина нанопленок 16 МС) при различных дозах кислорода.

ношение интенсивности пика кислорода, входящего в структуру O_2 -Yb-W, к интенсивности в случае структуры CO -Yb-W должно быть близко к двум. Экспериментально определенные величины этого отношения составили 2.18 ± 0.34 . Таким образом, вся совокупность данных, полученных для структур типа O_2 -Yb-подложка указывает на то, что молекулы O_2 на поверхности нанопленок иттербия находятся в молекулярной форме.

Другой важной особенностью полученных результатов является то, что трансформация оже-спектров иттербия при адсорбции молекул O_2 на его нанопленках толщиной 16–200 МС такая же, как и на нанослоях толщиной 1–16 МС. Эти результаты означают, что в случае более толстых пленок (16–200 МС) толщина модифицированного адсорбированными молекулами слоя иттербия равна или превышает значение, при котором метод электронной оже-спектроскопии может

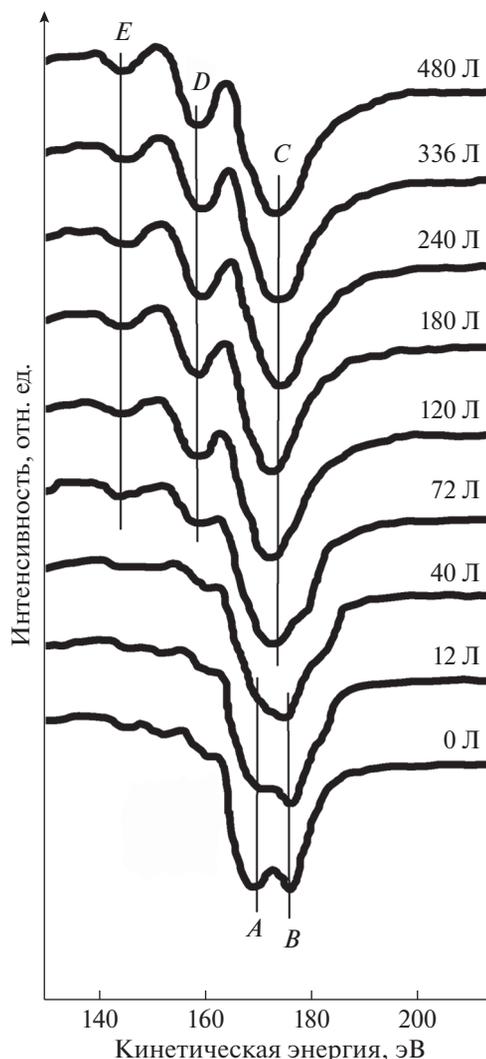


Рис. 3. Трансформация формы линии оже-спектров иттербия для структур CO -Yb-Si(111) (толщина нанопленок 16 МС) при различных дозах монооксида углерода.

фиксировать какие-либо изменения в электронном состоянии самых глубоких слоев нанопленок. По данным [15] она равна 16 МС. Следовательно, минимальная толщина модифицированного адсорбированными молекулами O_2 слоя иттербия составляет 16 МС. Из этого также следует, что при адсорбции кислорода на пленках иттербия толщиной 1–16 МС модификация охватывает весь их объем. Однако при больших толщинах нанопленок (больше 16 МС) модификация может и не затрагивать весь объем. Такой вывод вытекает из следующих простых рассуждений. Согласно данным [12] модификация иттербия сопровождается изменением его валентности от $2+$ до $3+$. В свою очередь, движущей силой этого валентного перехода является перетекание части электронов проводимости иттербия в адсор-

бированные молекулы. Так как число адсорбированных молекул ограничено (максимальное количество составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$), то такой же величиной будет ограничено и количество перетекших электронов n_{max} . Общее же количество электронов в пленке толщиной l слоев равно произведению $2ml$, где m – количество атомов Yb в одном слое. Множитель 2 учитывает тот факт, что в не модифицированном слое каждый атом Yb содержит два таких электрона. Следовательно, общее количество электронов проводимости в пленке двухвалентного иттербия толщиной M слоев будет: $N = 2ml$. Для иттербия максимальное значение m примерно равно $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Тогда для пленок максимальной толщины $2 \times 10^2 \text{ МС}$ $N \approx 3 \times 10^{17}$ электронов. Следовательно, максимальное отношение количества перетекших в молекулы валентных электронов n_{max} к их общему числу будет: $n_{\text{max}}/N \leq 3 \times 10^{-3}$.

Очевидно, что вряд ли столь малое изменение общего количества электронов может вызвать валентный переход в пленке. Разумно предположить, что при адсорбции молекул O_2 электроны из иттербия переходят в молекулы не из всей нанопленки, а только из ее части, прилегающей к адсорбированному слою. Толщина этой части может быть существенно меньше общей толщины нанопленки, и поэтому уменьшение концентрации носителей в ней, вызываемое переходом части электронов в молекулы, может быть значительным. Как уже отмечалось, это изменение концентрации носителей и будет вызывать валентный переход.

Как уже указывалось во введении, в [14] было показано, что при адсорбции молекул O_2 и CO на пленках иттербия толщиной 1–16 МС формируются пассивные структуры $\text{O}_2\text{–Yb}^{3+}\text{–Si}(111)$ и $\text{CO–Yb}^{3+}\text{–Si}(111)$. При их нагревании до высоких температур иттербий не реагирует с кремнием, т.е. силицид иттербия не образуется. Эти результаты дают возможность объяснить, почему металлический иттербий, находясь в атмосфере в течение длительного времени (десятилетиями), не превращается в оксид. Действительно, согласно полученным в настоящей работе и в предыдущих исследованиях данным, в атмосфере иттербий взаимодействует с кислородом. На его поверхности формируется пассивная структура, состоящая из модифицированного слоя трехвалентного иттербия и находящейся на его поверхности пленкой адсорбированного кислорода. Эта инертная структура и предохраняет иттербий от окисления. Ее минимальная толщина равна 16 МС.

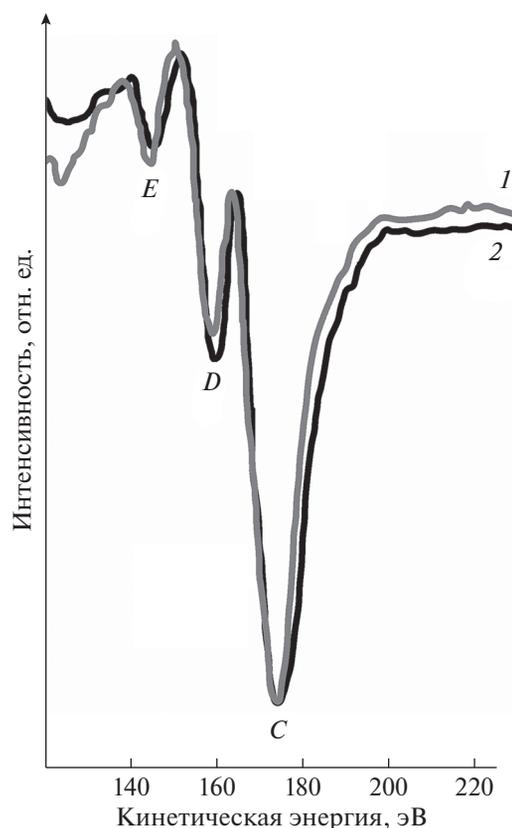


Рис. 4. Графическое наложение оже-спектров иттербия для структур $\text{O}_2\text{–Yb–Si}(111)$ (1) и $\text{CO–Yb–Si}(111)$ (2). Толщина нанопленки 16 МС. Дозы кислорода и монооксида углерода – 360 и 480 Л соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние молекул кислорода, адсорбированных на поверхности нанопленок иттербия толщиной 16–200 МС (6.1–76 нм), на состояние этих пленок. Пленки выращивали на кремниевых подложках с ориентацией поверхности $\text{Si}(111)$ или вольфрамовых лентах с преимущественным выходом на поверхность грани (100). Выяснено, что адсорбция молекул сопровождается формированием в пленках модифицированного слоя иттербия, прилегающего к слою адсорбированного кислорода. Одной из характерных особенностей модифицированного слоя является то, что в нем иттербий трехвалентный. Оценена минимальная толщина этого слоя. Оно составляет 16 МС. На основании ранее полученных авторами результатов высказано предположение, что модифицированный слой является защитным, предохраняющий иттербий от коррозии при его нахождении в атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шикин А.М. Формирование, электронная структура и свойства низкоразмерных структур на основе металлов. СПб: ВВМ, 2011. 432 с.

2. *Cao G., Wang Y.* Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. World Scientific, 2011. V. 2. 581 p.
<https://doi.org/10.1142/7885>
3. *Tielens F., Andrés J., Van Brussel M. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 16. P. 7624.
<https://doi.org/10.1021/jp0501897>
4. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kirsankin A.A. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 7. № 3–4. P. 122.
<https://doi.org/10.1134/S1995078012020085>
5. *Sato Y., Takai K., Enoki T.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 8. P. 3468.
<https://doi.org/10.1021/nl202002p>
6. *Tielens F., Chau T.-D., de Bocarme Th.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 421. № 4–6. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.006>
7. *Bagsican F.R., Winchester A., Ghosh S. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1774.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-01883-1>
8. *Tanaka K.* // Materials. 2010. V. 3. № 9. P. 4518.
<https://doi.org/10.3390/ma3094518>
9. *Goumans T.P.M., BroMcey S.T.* // Monthly Notices Royal Astronom. Soc. 2011. V. 414. № 2. P. 1285.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2011.18463.x>
10. *Giannozzi P., Car R., Scoles G.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 1003.
<https://doi.org/10.1063/1.1536636>
11. *Putungan D.B., Lin S.-H.* // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. P. 125026.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9dbb>
12. *Бутурович Д.В., Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1822.
13. *Кузьмин М.В., Логинов М.В., Митцев М.А.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 10. С. 2054.
14. *Митцев М.А., Кузьмин М.В., Блашенко Н.М.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 8. С. 1612.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.08.44766.31>
15. *Кузьмин М.В., Митцев М.А.* // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 7. С. 1086.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.07.47804.47-19>
16. *Кузьмин М.В., Митцев М.А.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 27.
<https://doi.org/10.1134/S1028096019110128>
17. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.: Мир, 1980. 536 с.
18. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь. М.: Мир, 1980. 382 с.

Formation of Passivating Layer on the Metallic Ytterbium Surface upon Oxygen Molecule Adsorption

M. V. Kuzmin¹, M. A. Mittsev^{1,*}

¹*Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: M.Mittsev@mail.ioffe.ru*

The influence of oxygen molecules adsorbed on the surface of ytterbium nanofilms with a thickness of 16–200 monolayers (6.1–76 nm) on the state of these films is studied. It is found that the adsorption of molecules is accompanied by the formation of an adjacent modified ytterbium layer. One of the features of the modified layer is that it contains trivalent ytterbium. The minimum thickness of this layer is estimated. It is 16 monolayers (6.1 nm). Based on the results previously obtained by the authors, it is suggested that the modified layer protects the ytterbium bulk from corrosion when exposed to air.

Keywords: nanofilms, adsorbed molecules, modification of electronic properties, valence state, ytterbium, oxygen, silicon, tungsten, Auger electron spectroscopy.

УДК 544.723

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИУРЕТАНА

© 2020 г. И. А. Морозов^{a, *}, А. С. Каменецких^b, М. Г. Щербань^c,
Р. И. Изюмов^a, Д. М. Кисельков^d

^aИнститут механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, 614013 Россия

^bИнститут электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

^cПермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, 614990 Россия

^dИнститут технической химии УрО РАН, Пермь, 614013 Россия

*e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.01.2020 г.

После доработки 24.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Нанесение углеродных покрытий используется для модификации свойств (механических, биомедицинских и др.) поверхностей. Интерес представляет обработка мягких материалов. В данной работе на поверхность двух упругих полимеров (полиуретанов), отличающихся фазовым составом и жесткостью, наносили углерод методом импульсного магнетронного напыления. В результате образуется неоднородное углеродсодержащее покрытие толщиной от 3 до 30 нм. На начальном этапе обработки происходит взаимодействие углерода с атомами полимера и образование гидрофобных покрытий с высокой энергией поверхности. С ростом толщины энергия поверхности покрытия снижается, а на поверхности формируется нанослой аморфного углерода. На определенном этапе нанесения покрытия на поверхности формируется хаотичная складчатая текстура, характеризующаяся спектром длин волн и амплитуд. Модуль упругости полученных покрытий не превышает нескольких ГПа. Все изученные свойства коррелируют как со свойствами исходной подложки, так и количеством импульсов углеродного напыления. Подобные покрытия благодаря их высокой активности и складчатой текстуре представляют потенциальный интерес при создании биомедицинских изделий.

Ключевые слова: упругий полиуретан, углеродное напыление, неоднородное покрытие, энергия поверхности, складки, толщина, жесткость.

DOI: 10.31857/S1028096020100131

ВВЕДЕНИЕ

Плазменная обработка материалов существенным образом влияет на свойства поверхности и изменяет эксплуатационные характеристики материалов. Одним из направлений исследований является создание углеродных покрытий. В зависимости от способа нанесения состояние углерода может изменяться в широком диапазоне: от аморфного полимероподобного с высокой степенью гидрогенизации до алмазоподобного [1]. Каждое из состояний обладает уникальными свойствами. В частности, пленки алмазоподобного углерода уменьшают газовую проницаемость материала [2]; допирование углерода азотом снижает твердость покрытий, кремнием – увеличивает [3], кроме этого может быть повышена коррозионная

стойкость, изменены фрикционные и гидрофобные свойства. Большое внимание уделяется влиянию углеродных покрытий на биомедицинские свойства: сорбционная активность определенных протеинов (белков, способствующих росту клеток, например, альбумин, фибронектин) может быть увеличена [4], других (фибриноген, который ускоряет тромбообразование) снижена [5], улучшаются антибактериальные свойства [6], снижается тромбообразование [7] и коагуляция крови [8].

Полимерные материалы обладают сложным химическим составом. Плазменная обработка мягких полимеров (даже в условиях низкоэнергетической газовой плазмы) приводит к существенным изменениям структуры поверхности [9]: разрушаются макромолекулы, формируются новые

углеродные связи (происходит карбонизация поверхности [10]), образуются свободные радикалы и высоко энергетические водородные связи. В первую очередь, это влияет на гидрофобность и свободную энергию поверхности. Увеличение интенсивности (времени) обработки ведет к формированию все более жесткого и толстого покрытия (или модифицированного слоя). Это приводит к потере устойчивости и образованию складчатой структуры поверхности. Хаотичная складчатая структура может являться основой для контролируемого роста клеток [11] и создает препятствия для адгезии бактериальных пленок [12]. При определенных свойствах покрытия его складки могут расправляться при растяжении материала, увеличивая деформативность поверхности [13].

Одной из проблем нанесения углеродных покрытий являются возникающие в них высокие внутренние напряжения, приводящие к отслаиванию покрытий. Предлагаются различные решения [14]: применяют плазменное осаждение углерода из газовой фазы, предварительно обрабатывают поверхность, увеличивают степень гидрогенизации углерода, проводят постобработку покрытий в плазме аргона [15]. Другим нежелательным эффектом является растрескивание жесткого покрытия на эластичной подложке в результате механических воздействий в процессе эксплуатации [16].

Полиуретан — широко распространенный синтетический полимер. Его механические свойства (в зависимости от рецептуры) могут варьироваться в широком диапазоне: от вязких жидкостей до жестких пластиков. Упругие полиуретаны применяются при изготовлении изделий биомедицинского назначения: трубок, катетеров и искусственных сосудов [17, 18], имплантатов [19–21], клеточных матриц [22], межфаланговых протезов [23] и т.д.

Полиуретан является двухфазным полимером: на структурном уровне состоит из жестких блоков (имеют фибриллярную или глобулярную структуру), расположенных в более мягкой матрице. В данной работе исследовали особенности нанесения углерода магнетронным распылением графитовой мишени на поверхность мягких упругих полиуретанов (модуль упругости 6 и 25 МПа), было показано существенное влияние полимерной подложки и длительности напыления на свойства покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Создание полиуретанов

В работе исследовали две полиуретановые композиции, изготовленные из коммерчески доступного полимера (уретановый фoorполимер на основе простого полиэфира) и сшивающего агента, представляющего собой смесь отвердителя (МОКА) и пластификатора (полифурит)) в соотношении 100 : 33 (материал ПУ1) и 100 : 46 (ПУ2). Расчетное количество форполимера нагревали до 80°C и вакуумировали в течение 5 мин. Затем добавляли остальные компоненты, разогретые до 80°C. Смесь вакуумировали и заливали в форму с открытой верхней поверхностью и отверждали в термошкафу при 100°C в течение 20 ч. Средняя толщина полученных пластин составляла 2 мм.

Плазменная обработка

Камеру плазменной установки откачивали до остаточного давления 3×10^{-3} Па. Затем в камеру напускали аргон до рабочего давления 0.3 Па. Применялся плоский сбалансированный магнетрон с диаметром графитовой мишени 80 мм, который работал в импульсном модулированном режиме генерации импульсов тока разряда. Амплитуда импульсов тока составляла 40 А при длительности импульса 8 мкс, пауза между импульсами — 10 мс. Расстояние между образцами и мишенью магнетрона — 100 мм. Температура образцов в процессе обработки (измерялась инфракрасным пирометром) не превышала 30°C. Количество N импульсов изменялось от 4×10^3 до 1.2×10^6 (а именно: 4, 8, 20, 40, 144, 288, 360, 1200 тыс. импульсов). Предварительные исследования показали, что при $N < 4000$ покрытие не образовывалось, по-видимому, в силу недостаточной поверхностной энергии подложки: структурно-механические свойства поверхностей были идентичны необработанному полимеру. Отметим, что для закрепления на полиуретане островковых углеродных покрытий, образующихся при малых N , требуется предварительная активация поверхности полимера в газовой плазме [13].

Энергия поверхности

Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли. В качестве тестовых жидкостей использовали воду и диэтиленгликоль (мы не использовали дийодметан, так как он, как и другие растворители, вступают в реакцию с полимером), при этом диаметры капель варьировались от 2 до 3 мм. Свободную поверхностную энергию вычисляли методом Оуэнса—Вендта—Рабея—Каелбле

как сумму дисперсионной (учитывает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия поверхности и тестовой жидкости) и полярной (дипольные взаимодействия и энергия водородных связей) составляющих. Известно, что энергия поверхности после плазменной обработки асимптотически уменьшается. В данной работе измерения производили спустя 7–10 дней после плазменной обработки, когда энергия поверхности достигает равновесного значения.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КР были получены на дисперсионном спектрометре комбинационного рассеяния света Bruker Senterra с применением возбуждающего лазера, при этом длина волны составляла 532 нм, продолжительность накопления – 1 с, число накоплений – 1200, щелевая диафрагма имела размеры 25×1000 мкм. Для предотвращения разрушения мягкого полимера мощность излучения ограничивали 0.2 мВт. Базовую линию выравнивали адаптивным методом в программе Spectragraph.

Атомно-силовая микроскопия

Использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) Ntegra Prima в полуконтактном режиме (исследование микрорельефа), проводили наноиндентирование и наномеханическое картирование (режим Hybrid). Во всех случаях использовали зонды калиброванной жесткости (методом Садера и тепловых колебаний) и геометрии острия (с использованием стандартного образца Tip Check).

Толщину покрытий определяли наноиндентированием. Использовали жесткие зонды (жесткость кантилевера ~ 35 Н/м). Рельеф поверхностей до и после индентирования исследовали в полуконтактном режиме. Было обнаружено, что после индентирования со значительным усилием F (от 80 до 600 нН, в зависимости от образца) на покрытиях остаются следы от уколов. В то же время, после индентирования необработанного полимера на ту же глубину, поверхность упруго восстанавливалась. Таким образом, по глубине следа от укола можно оценить толщину покрытия.

Наномеханическое картирование использовали для структурно-механического исследования свойств необработанных полимеров: одновременно со сканированием рельефа происходит индентирование поверхности и определение механических характеристик, в частности, модуля упругости. Использовали зонды ScanAsyst Air с жесткостью 0.4 Н/м и радиусом острия 5 нм. Ча-

стота индентации – 0.5 кГц, максимальное усилие (0.25–0.5 нН) задавали из условия, чтобы глубина индентирования не превышала 20 нм. Приведенный модуль упругости $E/(1 - \nu^2)$ определяли встроенной в программное обеспечение обработкой силовых кривых при помощи модели Джонсона–Кендалла–Робертса, где E – модуль упругости, ν – коэффициент Пуассона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рельеф поверхности и карта модуля упругости необработанного ПУ1 представлена на рис. 1а. Среднеквадратическая шероховатость для базовой длины 3×3 мкм составила 3 нм. Жесткая фаза материала ПУ1 имеет спутанную фибриллярную структуру (рис. 1а, вставка крупного плана на карте модуля). Ее распределение неоднородно. На поверхностях видны агломераты, представляющие собой участки высокой концентрации жесткой фазы. Анализ рельефа при помощи преобразования Фурье показал пики в области 200–400 нм: характерные расстояния между агломератами жесткой фазы полимера. Распределение модуля упругости (рис. 1в) поверхности ПУ1 имеет пологий наклон в область малых значений, что соответствует участкам поверхности с малой концентрацией жесткой фазы (темные области на карте модуля, рис. 1а).

Рельеф материала ПУ2 значительно более гладкий (шероховатость < 1 нм). Жесткая фаза распределена более однородно (плотность распределения модуля упругости имеет гауссовый вид, график на рис. 1в) и обладает наноразмерной глобулярной структурой (рис. 1б).

Характерный рельеф обработанных поверхностей представлен на рис. 2. До определенного количества импульсов рельефы обработанных покрытий качественно не отличаются от необработанного материала. Затем происходит потеря устойчивости покрытия, и на поверхности появляются складки. Свойства покрытий подробно обсуждаются далее. Они зависят как от материала, так и количества импульсов напыления.

Спектроскопия комбинационного рассеяния обработанных поверхностей (рис. 3а) позволила установить, что пик, соответствующий углероду в аморфном состоянии [1] возникает только после обработки 1.2×10^6 имп. (толщина покрытия – 30 нм). В остальных случаях, при более короткой обработке, возрастает интенсивность C–N, C–H, C–C-связей (пики интенсивности в области 1800–2800 $1/\text{см}$) [24, 25]. Это означает, что в процессе плазменной обработки идет испарение атомов с поверхности полимера, перемешивание их

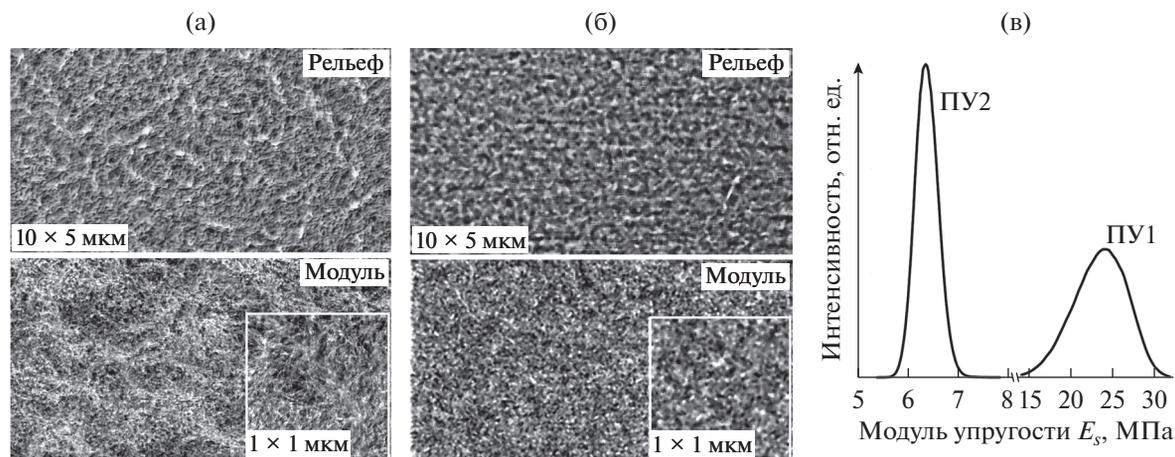


Рис. 1. АСМ-изображения рельефов и карт модуля упругости поверхности необработанных материалов: а – ПУ1, б – ПУ2. На рис. (в) показаны плотности распределения модуля упругости поверхностей ПУ1 и ПУ2.

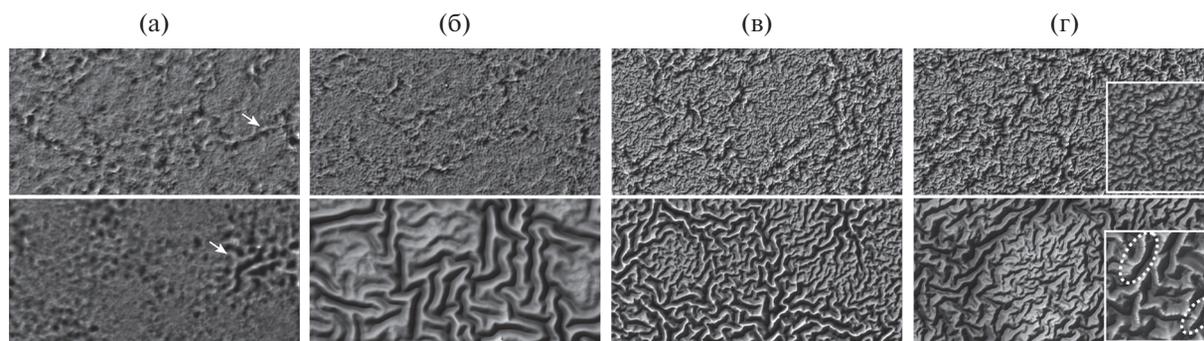


Рис. 2. Рельефы 20×10 мкм обработанных поверхностей: ПУ1 – верхний ряд; ПУ2 – нижний. Количество импульсов: 8×10^3 (а), 4×10^4 (б), $2,88 \times 10^5$ (в) и $2,16 \times 10^6$ (г). Размер вставок на (г) – $2,5 \times 2,5$ мкм. Комментарии к выделенным областям в тексте.

с напыляемым углеродом и образование новых поверхностных углеродсодержащих соединений. Более детальный достоверный анализ спектров затруднителен в силу малой толщины покрытий, а также из-за того, что полиуретан сам по себе содержит углеродные соединения.

Как следует из рис. 3б, поверхностная энергия покрытий убывает с увеличением количества импульсов. За уменьшение полной энергии поверхности отвечает ее полярная составляющая (вставка на рис. 3б), дисперсионная компонента существенно не изменяется. Это связано с изменением водородных связей полиуретана [26]: на начальном этапе обработки под действием плазмы происходит перестройка структуры полимера, образуются свободные радикалы и высокоэнергетические водородные связи. Дальнейшее напыление ведет к насыщению связей, формированию все менее активного углеродсодержащего слоя, переходящего в “чистый” углерод при увеличении времени обработки. Смачиваемость обработанных по-

верхностей уменьшается, о чем свидетельствует снижение контактного угла смачивания водой (здесь не показан).

Энергия поверхности необработанного полиуретана (рис. 3б) влияет на формирование покрытия при малом числе импульсов. Углероду сложнее закрепиться на менее активной поверхности ПУ2 и толщина покрытия (рис. 4а) в два раза меньше, чем у ПУ1 при обработке $N < 8000$; затем толщины покрытий выравниваются. Более того, локальная энергия поверхности жесткой фазы полиуретана меньше энергии мягкой фазы [18]. Это также оказывает определенное влияние на закрепление покрытия и отражается в существенном разбросе их толщин.

Рост толщины покрытия замедляется с увеличением числа импульсов: при $N < 3,6 \times 10^4$ покрытие достигает толщины в 20 нм; для $N = 1,2 \times 10^6$ – 30 нм. Это является еще одним свидетельством того, что начальное покрытие формируется в зна-

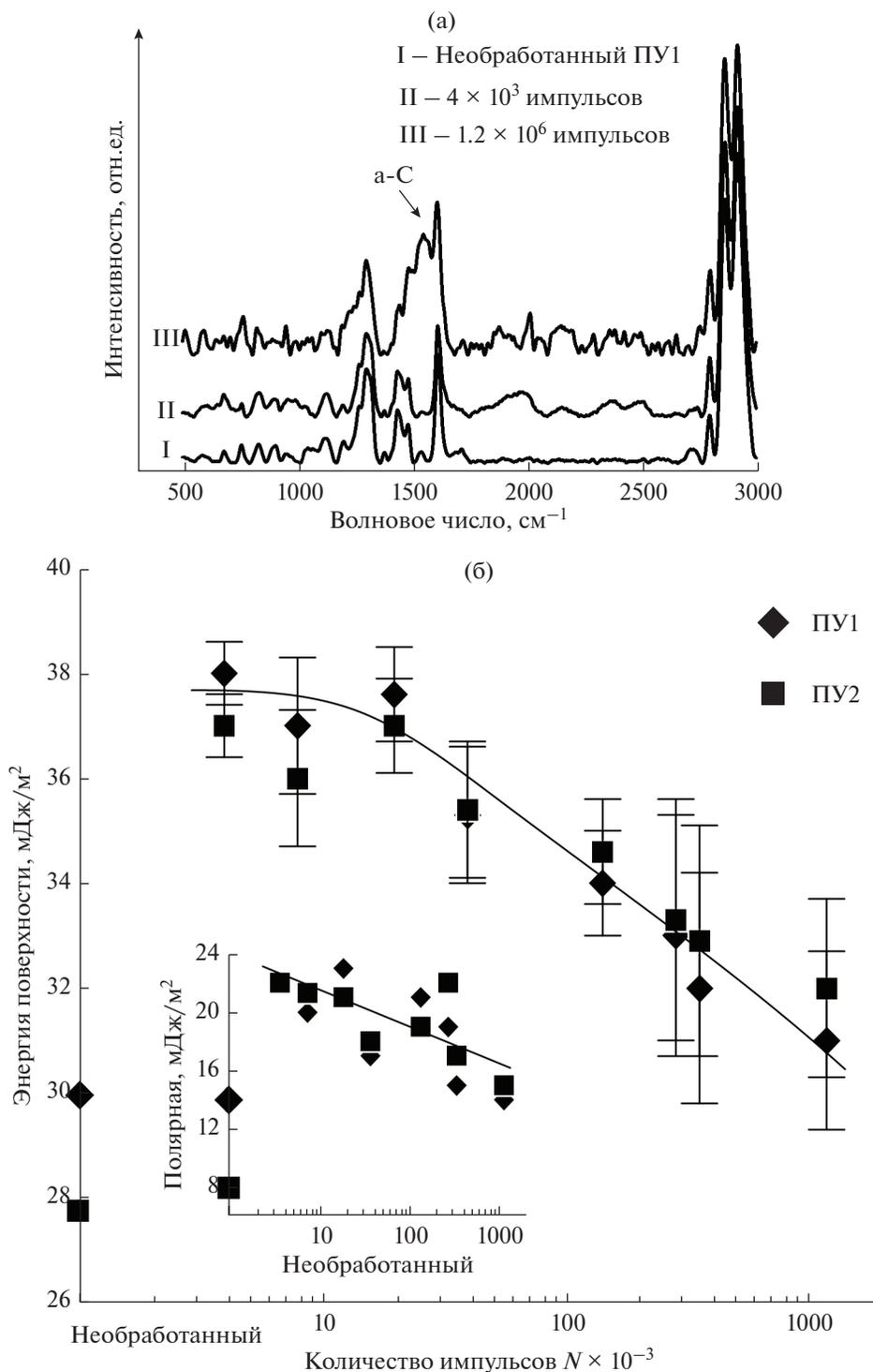


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния (а) и энергия поверхности (б) материалов. Стрелкой на (а) показан пик, соответствующий аморфному углероду.

чительной степени из атомов полимерной подложки.

Определим деформацию поверхности как $\epsilon = l_s / (l_0 - 1)$, где l_s – средняя длина волнистого профиля поверхности АСМ-изображения; l_0 –

длина стороны АСМ-изображения. Началу потери устойчивости соответствует резкое возрастание деформации (отмечены стрелками на рис. 4). Для более мягкой подложки этот момент наступает при меньшем количестве импульсов напы-

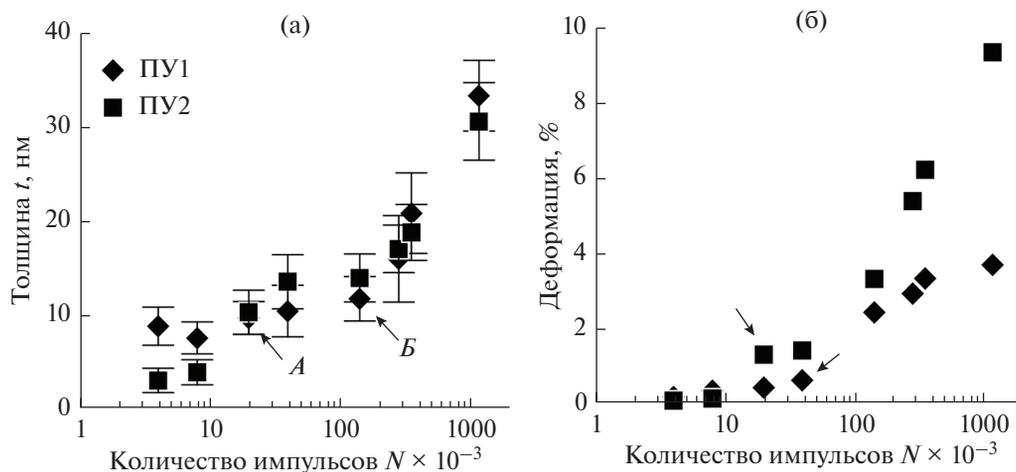


Рис. 4. Толщина (а) и деформация (б) покрытий. Стрелками показан момент перехода к складчатому рельефу.

ления. Отличается и характер изменения (подобным образом ведет себя и шероховатость): деформация более жесткой подложки выходит на асимптотическое значение $\sim 4\%$, мягкой — неограниченно возрастает. В последнем случае это указывает на отслоение покрытия при максимальном числе импульсов: в вершинах складок видны острые заломы с трещинами (отмечены овалами на вставке рис. 2), т.е. критическая деформация такого покрытия $< 10\%$.

Длина λ волны (строго говоря, рельеф не периодический) и высота h (удвоенная амплитуда) складок представлены на рис. 5. При малом количестве импульсов обработки складки возникают в отдельных частях поверхности (показаны стрелками на рис. 2). Это связано с неоднородной жесткостью поверхности исходного полимера и/или неоднородными свойствами нанесенного слоя. Далее происходит резкий переход к поверхности, полностью покрытой складками.

Модальное значение длины волны материала ПУ1 составляет ~ 200 нм (рис. 5а), с ростом числа импульсов напыления распределения смещаются вправо: появляются более широкие волны. Высота волны изменяется скачкообразно при малом числе импульсов (вставка на рис. 5а) от 10 до 30 нм, а затем монотонно возрастает.

На поверхности материала ПУ2 возникают отдельные глубокие складки, окружающие области с менее выраженными складками. Так как поверхность ПУ2 гладкая, то такая потеря устойчивости связана с механическими неоднородностями материала вблизи поверхности. Длина волны максимальна при малом числе импульсов, а затем уменьшается (рис. 5б), т.е. складки дробятся на более мелкие. Окрестность модального значения

длины волны имеет широкое плато (рис. 5б), т.е. поверхность материала ПУ2 обладает целым спектром складок различной длины волны и амплитуды. Так же, как и в материале ПУ1, амплитуды складок в ПУ2 возрастают с увеличением числа импульсов обработки. Однако, в отличие от ПУ1, распределение складок на ПУ2 обладает двумя пиками (выделенное распределение на рис. 5б), которые соответствуют областям больших и малых складок (нижний ряд на рис. 2).

Линейная теория потери устойчивости жесткого покрытия на упругом основании позволяет определить модуль упругости покрытия [27] E_f (предполагается синусоидальный профиль складок): $E_f = 3E_s \left(\frac{\lambda}{2\pi t} \right)^3$. Расчетным путем установили, что на начальном этапе образования складок, когда амплитуда мала, модуль упругости покрытий составляет порядка 2 ГПа. Дальнейшие вычисления дают нефизичные результаты: полученные значения λ/t приводят к снижению модуля. Это можно объяснить, во-первых, неоднородностями подложки и покрытия, во-вторых, потеря устойчивости может происходить непосредственно при нанесении покрытия, и оставшееся напыление ложится уже на волнистый рельеф.

Наши расчеты методами конечных элементов [28] образования складок на материале подобной жесткости с механическими неоднородностями показали, что модуль упругости подобных покрытий не превышает нескольких ГПа: более жесткие покрытия должны отслаиваться от мягкой подложки без образования складок.

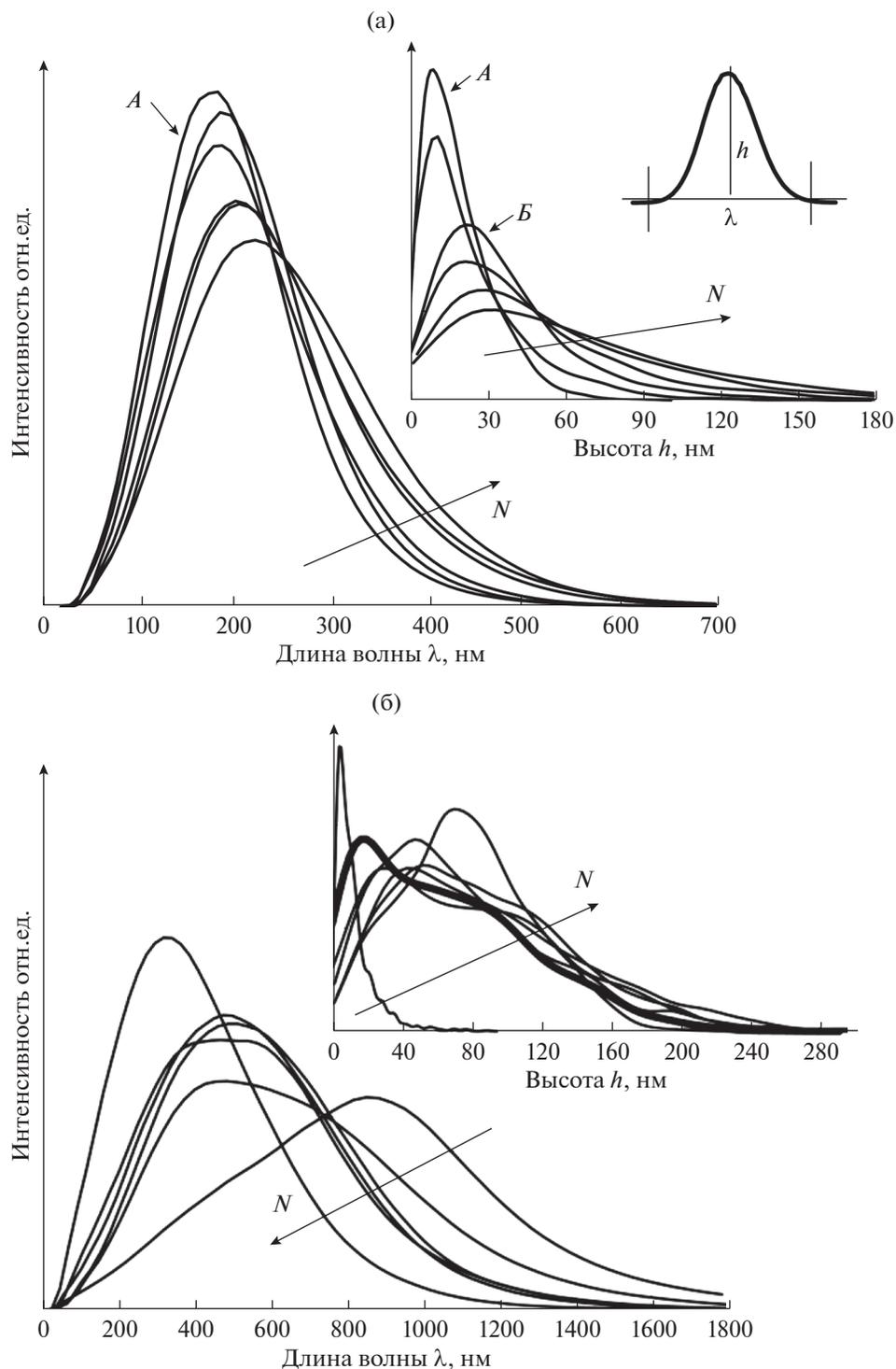


Рис. 5. Плотности распределения длин и высот волн покрытий материалов ПУ1 (а) и ПУ2 (б). На рис. (б) выделен типичный профиль распределения высоты волны ПУ2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовали особенности роста углеродного покрытия, полученного магнетронным напылением, на двух полиуретановых подложках с модулем упругости 6 и 25 МПа. Полиуретан –

блочный сополимер, структура которого разделяется на жесткую и мягкую фазы. В более мягком материале жесткая фаза имела вид наноразмерной глобулярной структуры; в жестком – неоднородной фибриллярной структурой. В зависимо-

сти от количества импульсов (от 4 до 1200 тыс.) магнетронного углеродного напыления на полимерах были получены неоднородные (обусловлено структурой необработанного полимера) углеродные или углеродсодержащие покрытия толщиной от 3 до 30 нм. На начальном этапе плазменной обработки покрытие формируется преимущественно за счет осаждения на поверхность соединений углерода и испарившихся атомов полимера. Гидрофобность и энергия поверхности таких покрытий максимальна. Затем происходит постепенное формирование слоя аморфного углерода (по данным КР-спектроскопии) меньшей активности, а на поверхности возникает структура складок – результат потери устойчивости жесткого слоя на мягкой подложке.

Особенности исходного полимера влияют как на свойства (толщину, активность) начальных покрытий, так и на структуру и формирование складок. Модуль упругости полученных покрытий не превышает нескольких ГПа (при больших значениях покрытие отслаивались бы от подложки), столь невысокий модуль обусловлен соединением углерода с атомами подложки. Невысокая жесткость покрытий улучшает их деформативность, а повышенная активность поверхности обладает потенциалом в биомедицинских приложениях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-79-20042.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu P.K., Li L.* // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. № 2–3. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>
2. *Ray S.C., Mukherjee D., Sarma S., Bhattacharya G., Mathur A., Roy S.S., McLaughlin J.A.* // Diam. Relat. Mater. 2017. V. 80. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.09.001>
3. *Ashtijoo P., Bhattacharjee S., Sutarto R., Hu Y., Yang Q.* // Surf. Coat. Tech. 2016. V. 308. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.090>
4. *Berlind T., Tengvall P., Hultman L., Arwin H.* // Acta Biomater. 2011. V. 10. P. 1369.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.10.024>
5. *Alekhin A.P., Boleiko G.M., Gudkova S.A., Markeev A.M., Sigarev A.A., Toknova V.F., Kirilenko A.G., Lapshin R.V., Kozlov E.N., Tetyukhin D.V.* // Nanotechnol. Russia. 2010. V. 5. P. 696.
<https://doi.org/10.1134/S1955078010090144>
6. *Maas M.* // Materials. 2016. V. 9. P. 617.
<https://doi.org/10.3390/ma9080617>
7. *Stüber M., Niederberger L., Dannel F., Leiste H., Ulrich S., Welle A., Marin M., Fischer H.* // Adv. Eng. Mater. 2007. V. 9. P. 1114.
<https://doi.org/10.1002/adem.200700224>
8. *Hauert R., Thorwarth K., Thorwarth G.* // Surf. Coat. Tech. 2013. V. 233. P. 119.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.015>
9. *Wilson D.J., Rhodes N.P., Williams R.L.* // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 5069.
[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00423-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00423-x)
10. *Calcagno L., Compagnini G., Foti G.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 1992. V. 65. P. 413.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(92\)95077-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)95077-5)
11. *Asakawa R., Nagashima S., Nakamura Y., Hasebe T., Suzuki T., Hotta A.* // Surf. Coat. Tech. 2011. V. 206. P. 676.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.064>
12. *Morozov I.A., Mamaev A.S., Osorgina I.V., Lemkina L.M., Korobov V.P., Belyaev A.Yu., Porozova S.E., Sherban M.G.* // Mat. Sci. Eng. C-Mater. 2016. V. 62. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.062>
13. *Morozov I.A., Kamenetskikh A.S., Scherban M.G., Izumov R.I., Kiselkov D.M.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 497. P. 143706.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143706>
14. *Wang Y., Ye Y., Li H., Ji L., Chen J., Zhou H.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 1990.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.040>
15. *Bilek M.M.M., McKenzie D.R.* // Surf. Coat. Tech. 2006. V. 200. P. 4345.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.161>
16. *Tsubone D., Hasebe T., Kamijo A., Hotta A.* // Surf. Coat. Tech. 2007. V. 201. P. 6423.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.12.008>
17. *Kawamoto Y., Nakao A., Ito Y., Wada N., Kaibara M.* // J. Mater. Sci.-Mater. M. 1997. V. 8. P. 551.
<https://doi.org/10.1023/a:1018598714996>
18. *Takahashi A., Kita R., Kaibara M.* // J. Mater. Sci.-Mater. M. 2002. V. 13. P. 259.
<https://doi.org/10.1023/A:1014054716444>
19. *Dulińska-Molak I., Lekka M., Kurzydłowski K.J.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 270. P. 553.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.085>
20. *Marzec M., Kucińska-Lipka J., Kalaszczyńska I., Janik H.* // Mat. Sci. Eng. C-Mater. 2017. V. 80. P. 736.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.07.047>
21. *Осоргина И.В., Порозова С.Е., Плаксин С.А., Морозов И.А.* // Медицинская техника. 2016. С. 45.
22. *Asefnejad A., Khorasani M.T., Behnamghader A., Farsadzadeh B., Bonakdar S.* // Int. J. Nanomed. 2011. V. 6. P. 2375.
<https://doi.org/10.2147%2FIJN.S15586>
23. *Beliaev A., Svistkov A., Izumov R., Osorgina I., Kondyurin A., Bilek M., McKenzie D.* // IOP Conf. Ser.-Mat. Sci. 2016. V. 123. P. 012001.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/123/1/012001>

24. Miller C.E., Archibald D.D., Myrick M.L., Angel S.M. // Appl. Spectrosc. 1990. V. 44. P. 1297.
<https://doi.org/10.1366/000370290789619577>
25. Kuptsov A.H., Zhizhin G.N. Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers / Elsevier Science, 1998.
26. Kuang P., Constant K. Increased Wettability and Surface Free Energy of Polyurethane by Ultraviolet Ozone Treatment // Wetting and Wettability / ed. Aliofkhazraei M. InTech, 2015.
<https://doi.org/10.5772/60798>
27. Chung J.Y., Nolte A.J., Stafford C.M. // Adv. Mater. 2011. V. 23. P. 349.
<https://doi.org/10.1002/adma.201001759>
28. Morozov I.A., Beliaev A.Y., Izumov R.I. // Key Eng. Mat. 2018. V. 773. P. 3.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.773.3>

Peculiarities of Formation of Carbon Nanocoating by Magnetron Sputtering on the Surface of Polyurethane

I. A. Morozov^{1,*}, A. S. Kamenetskikh², M. G. Scherban³, R. I. Izumov¹, D. M. Kiselkov⁴

¹*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, 614013 Russia*

²*Institute of Electrophysics UB RAS, Ekaterinburg, 620016 Russia*

³*Perm State University, Perm, 614990 Russia*

⁴*Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm, 614013 Russia*

*e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Carbon coatings are used to modify the properties (mechanical, biomedical, etc.) of surfaces. The treatment of soft materials is of interest. In this paper, two elastic polymers – polyurethanes with different phase structure and stiffness were treated by a pulsed magnetron sputtering. As a result, an inhomogeneous carbon (and carbon-like) coating with a thickness of 3–30 nm is created. At the initial stage of treatment carbon interacts with polymer atoms and hydrophobic coatings with high surface energy are formed. As the thickness of the coating increases, surface energy of the coating decreases and an amorphous carbon nanolayer covers the surface. At a certain stage of deposition, an irregular folded texture characterized by the spectrum of wavelengths and amplitudes is formed on the surface. Elastic modulus of the obtained coatings does not exceed several GPa. All the studied properties are correlated with both the peculiarities of the initial polymer and the number of pulses of carbon sputtering. Such coatings, due to their high activity and texture, are of potential interest in the development of biomedical products.

Keywords: elastic polyurethane, carbon deposition, heterogeneous coating, free surface energy, wrinkles, thickness, stiffness.

УДК 541.123:54621

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СИСТЕМАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2020 г. П. А. Лихоманова^а, *, К. Ю. Хромов^а

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

*e-mail: likhomanovapa@gmail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 19.02.2020 г.

В работе предложен простой и эффективный метод расчета удельной проводимости систем углеродных нанотрубок, формирующих случайную резисторную цепь при достижении в системе порога перколяции. Метод использует рекурсивное удаление тупиковых ветвей кластера, что необходимо для определения элементов перколяционного кластера, участвующих в проводимости системы. Представленные в работе расчетные проводимости были получены с помощью Монте-Карло моделирования. В дальнейшем разработанный метод может быть применен для расчетов удельной проводимости полимер-углеродных нанокомпозитов.

Ключевые слова: проводимость, углеродные нанотрубки, полимеры, Монте-Карло моделирование, перколяционный кластер, закон Кирхгоффа, нанокомпозитные материалы.

DOI: 10.31857/S102809602010012X

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, обладают уникальными и привлекательными для применений свойствами, такими как малый вес, высокая прочность, способность противостоять агрессивным химическим средам, простота обработки. Однако полимеры, в основном, являются изоляторами. Если бы каким-то образом можно было существенно повысить проводимость традиционных полимеров, это открыло бы большие перспективы для использования таких материалов во многих новых областях, где их использование пока ограничено. К таким областям относится производство органических фотоэлементов, фотодиодов, химических и биосенсоров [1].

В последние три десятилетия, после разработки надежных способов получения углеродных нано-объектов, таких, например, как углеродные нанотрубки и углеродные графеноподобные нанопленки, усилия исследователей сосредоточены на получении проводящих нанокомпозитов на основе полимеров путем диспергирования углеродных наполнителей.

Проводимость полимер-углеродных нанокомпозитов зависит от многих факторов, включая тип полимера, плотность наполнителя, технику приготовления нанокомпозита, тип и геометрию пересечения углеродных нанотрубок (УНТ). Зависимость от большого количества параметров

приводит к тому, что проводимость нанокомпозитов изменяется в очень широких пределах [2]. В этих условиях экспериментальные исследования с целью поиска нанокомпозитов с оптимальными свойствами могут быть весьма длительными и дорогостоящими, и, следовательно, возрастает актуальность количественного, предсказательного моделирования характеристик нанокомпозитов.

Моделирование проводимости полимер-углеродных нанокомпозитов — это многомасштабная задача, включающая определение пространственного положения полимера вблизи контактов нанообъектов, расчета контактного сопротивления пересечений нанообъектов, заполненных полимером, решение перколяционной задачи и вычисление удельной проводимости композита.

В настоящей работе мы сосредоточились на исследовании наиболее сложной составляющей из перечисленных задач — разработке простого и эффективного алгоритма для выбора элементов перколяционного кластера, участвующих в проводимости. Несмотря на большое количество работ, посвященных данному вопросу [3, 4, 8–10], в этой области остаются еще нерешенные вопросы. Существующие методы определения необходимых элементов либо сложны в реализации, как разложение Дюльмаг–Мендельсона [3], либо неэффективны с точки зрения временных затрат, как методы, основанные на случайных блуждани-

ях на графе без повторов [4]. Кроме того, в большинстве публикаций на тему проводимости в системе УНТ отсутствует явное, подробное описание метода решения данной задачи.

В данной статье мы предлагаем метод нахождения элементов перколяционного кластера, участвующих в проводимости, сочетающий простоту и эффективность, основанный на рекурсивном удалении тупиковых конфигураций кластера. Все шаги алгоритма детально описаны, что позволяет легко воспроизвести наши результаты. Разработанный метод может быть в дальнейшем применен для расчетов удельной проводимости полимер-углеродных нанокомпозитов.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотрим первый этап решения задачи о проводимости УНТ – этап формирования перколяционного кластера. Для формирования кластера была выделена область – куб с размерами $L \times L \times L$. Далее, по стандартному сценарию в куб последовательно добавлялись объекты до фиксированного значения плотности их в кубе – η . В качестве объектов заполнения в данной задаче выбраны капсулы (цилиндр с двумя полусферами на торцах). Этот выбор обусловлен двумя факторами: с одной стороны капсулы довольно хорошо отражают геометрическую форму УНТ, с другой стороны – условие пересечения таких объектов выглядит весьма просто: капсулы пересекаются, если расстояние между образующими этих цилиндров меньше их диаметра ($\rho < 2r$). Мы рассматриваем полностью проницаемые объекты одинаковых размеров. Задача перколяции с полностью проницаемой оболочкой для капсул была рассмотрена в [5]. Также, в работе [6] была рассмотрена задача частично проницаемой оболочки.

Образование перколяционного кластера может быть отслежено на этапе его формирования с помощью адаптированного под континуальную перколяцию алгоритма Ньюмена и Зиффа [7]. Здесь, как и в [8] были использованы периодические граничные условия, а формирование кластера отслеживалось только в z -направлении. Как было отмечено выше, использованный алгоритм работает до тех пор, пока не достигнута фиксированная плотность капсул в кубе:

$$\eta = \frac{N \left(\frac{4}{3} \pi r^3 + \pi r^2 h \right)}{L^3},$$

где r – радиус цилиндра, h – высота. Таким образом, выходом перколяционной задачи является информация о том – сформировался или не сформировался перколяционный кластер. В случае если кластер сформировался, нам доступна следующая информация:

1. Массив всех существующих связей объектов в системе.
2. Номера капсул, принадлежащих перколяционному кластеру.
3. Номера всех граничных связей (отвечающих периодическим граничным условиям).

Второй этап решения задачи о проводимости УНТ сводится к формированию резисторной сети из элементов перколяционного кластера, полученных на предыдущем этапе, и решению матричной задачи, отражающей законы проводимости для заданной конфигурации сети под приложенным к границам системы напряжением. Падение напряжения происходит на каждой УНТ, между двумя узлами. Здесь узлом названа область пересечения двух УНТ. В данной задаче была принята “точечная модель”, и размер области пересечения УНТ не принимался во внимание. Такое приближение возможно для систем с УНТ, длина которых много больше их диаметра, т.е. систем с большими аспектными отношениями.

Для определенности будем считать, что напряжение приложено к нижней и верхней грани куба (плоскости $z = 0$ и $z = L$). Тогда напряжения в узлах уменьшаются от максимального значения (верхняя грань) до минимального значения (нижняя грань) [9]. Поскольку напряжение на каждой границе системы – константа, все граничные элементы для каждой грани могут быть объединены в единственный граничный узел. Такой шаг позволяет избежать поиска [10] распределения токов между граничными элементами. В этом случае входной и выходной безразмерные токи всегда можно задать как 1 и -1 .

Кроме того, в работе [8] было показано, что использование периодических граничных условий позволяет производить расчет на системах меньшего размера, ($L \sim l$, где $l = h + 2r$ – длина капсулы) поскольку объем моделирования в этом случае не влияет на конечную проводимость системы. Это преимущество также было использовано в нашей работе.

Далее рассматривается этап выбора элементов из перколяционного кластера, участвующих в проводимости. Важно отметить, что существуют работы, где этот этап пропущен. Однако расчет системы с большими аспектными отношениями, что чаще всего встречается в экспериментах, предполагает массивы большой размерности. Для аспектных отношений более 100 эти массивы могут содержать сотни тысяч элементов. Следовательно, уменьшение размерности важно для того, чтобы сделать расчет более быстрым. В работах, где этот этап осуществлен, используется преимущественно разложение Дюльмаг–Мендельсона [3]. В отличие от большинства ранних работ, которые на данном этапе используют разложение Дюльмаг–Мендельсона [8, 10, 11], мы реализуем следу-

ющий шаг без обозначенной выше процедуры. Это связано со сложностью ее программной реализации. Также решение задачи о проводимости УНТ может быть получено с помощью обычного поиска всевозможных путей из одной точки графа в другую – блуждания на графе без повторений [4], однако, такое решение является не самым эффективным с точки зрения времени, затрачиваемого на вычисление. Предложенный нами сценарий реализации алгоритма более прост в исполнении, и не требует использования специальных библиотек.

Идея заключается в следующем: используя полученные выше массивы, так называемые “тупиковые” ветви могут быть рекурсивно удалены из кластера. В таком случае конфигурации типа “петель”, которые не дают вклада в проводимость, не будут удалены. Однако их наличие, никак не влияет на конечный результат.

Таким образом, для удаления элементов, не участвующих в переносе тока, и составления матрицы проводимости и вектора токов необходимо:

- 1) удалить из массива всех связей номера объектов, не участвующих в перколяции;
- 2) рекурсивно удалить из массива все элементы, имеющие только одну связь (кроме граничных);
- 3) на каждой границе объединить все узлы, так как поверхность эквипотенциальна.

Из полученного таким образом массива может быть составлена матрица проводимости. Для каждого элемента определяются те элементы, с которым связан (пересекается) данный. Эта информация соответствует строке матрицы (в теории графов это называется матрицей смежности). Далее, для всех внутренних элементов к матрице применяется закон Кирхгоффа [12]. Полученная симметричная матрица является матрицей проводимости. Кроме нее, необходимо сформировать вектор токов. Как уже было отмечено выше, число граничных элементов может быть сведено к двум. Для этих элементов вектора значения будут равны 1 и -1 , соответственно, остальные элементы вектора равны нулю. После того как матричная задача сформирована, мы используем библиотеку LAPACK (библиотека с открытым исходным кодом) [13] для решения системы линейных алгебраических уравнений. В результате из полученного вектора напряжений рассчитываем проводимость:

$$\sigma = \frac{1}{U_{\text{top}} - U_{\text{bottom}}}.$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описанная в разделе 2 процедура выполняется для каждой фиксированной плотности УНТ (η), в том случае, если перколяционный кластер сформирован. Если кластер не сформировался, проводимость равна нулю. Таким образом, была

проведена серия испытаний (количество испытаний составило 1000) для каждой фиксированной плотности. Программный код был реализован на языке Фортран с использованием библиотеки LAPACK для решения системы линейных алгебраических уравнений.

Задача проводимости сначала была решена для модельного случая. На рис. 1 представлены результаты моделирования – проводимость системы с параметрами $L = 25$ мкм, $a = 1$, $R_{\text{CNT}} = 1$ МОм в обычном и логарифмическом масштабах. Порог перколяции такой системы был оценен как $\eta_c = 0.24$.

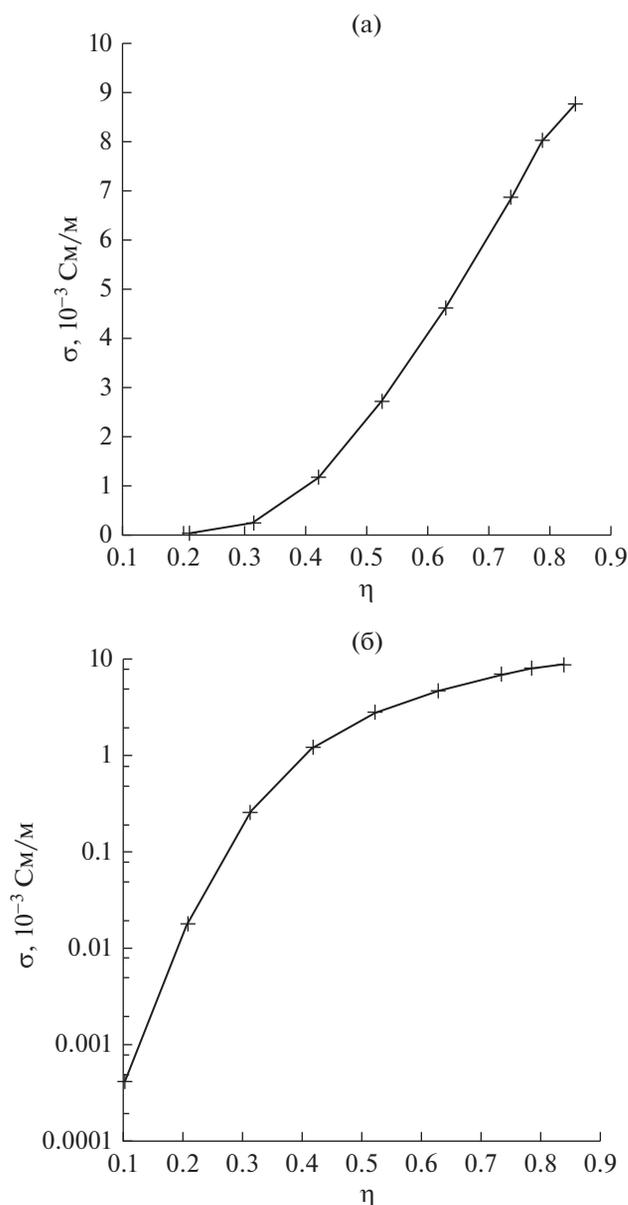


Рис. 1. Проводимость системы с параметрами $L = 25$ мкм, $a = 1$, $R_{\text{CNT}} = 1$ МОм в обычном (а) и логарифмическом (б) масштабах.

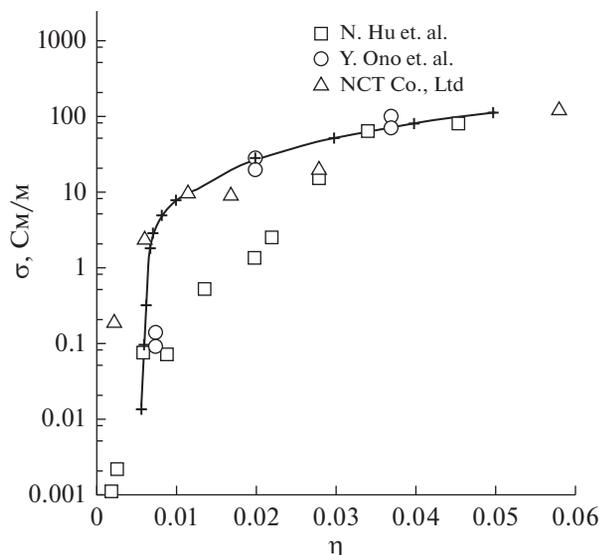


Рис. 2. Сравнение проводимости системы с параметрами $L = 15$ мкм, $a = 100$, $R_{CNT} = 1$ МОм в логарифмическом масштабе с экспериментальными данными [14, 15].

Из рис. 1а, 1б видно, что основной рост проводимости приходится на область концентраций вблизи порога перколяции и в представленном случае составил четыре порядка.

Модельная задача позволяет качественно понять поведение системы. Однако, гораздо больший интерес с точки зрения эксперимента представляют системы с большими аспектными отношениями. Для сравнения с реальными экспериментами была промоделирована система с параметрами $L = 15$ мкм, $a = 100$, $R_{CNT} = 1$ МОм (рис. 2). Порог перколяции такой системы также был оценен: $\eta_c = 0.007$. Основной рост проводимости также приходится на область около порога перколяции, и здесь наблюдалось увеличение проводимости на 3–4 порядка. Полученные результаты были сопоставлены с данными из экспериментов работ [14, 15]. Как видно из графика – полученные результаты весьма неплохо согласуются с представленными экспериментальными значениями.

5. ВЫВОДЫ

В работе предложен простой и эффективный алгоритм расчета проводимости для систем углеродных нанотрубок. Алгоритм основан на рекурсивном удалении элементов перколяционного кластера, не участвующих в проводимости. Представленный метод прост в реализации и не требует больших временных затрат (сопоставим по времени работы с существующими алгоритмами, основанными на разложении Дюльма–Мендельсона). Полученные с использованием данного алгоритма значения проводимости системы из УНТ с аспектным отношением $a = 100$ хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными в работах [14, 15]. Таким обра-

зом, можно сделать вывод о пригодности данного алгоритма для расчетов с количественной точностью проводящих свойств систем УНТ. В дальнейшем предложенная методика расчета проводящих свойств систем УНТ будет применена для расчета проводимости различных нанокompозитных полимерных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1878 от 22.08.2019г.) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Long Y.Z., Li M.M., Gu Ch. et al. // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36. P. 1415. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>
2. Elelskii A.V., Knizhnik A.A., Potapkin B.V. et al. // Physics – Uspekhi. 2015. V. 58. P. 209. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225>
3. Pothén A., Fan Ch.J. // ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS). 1990. V. 16. P. 303. <https://doi.org/10.1145/98267.98287>
4. Tarasevich Yu.Yu., Burmistrov A.S., Goltseva V.A. et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 955. P. 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/955/1/012021>
5. Xu W., Su X., Jiao Y. et al. // Phys. Rev. E. 2016. V. 93(3). P. 032122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.032122>
6. Schilling T., Miller M.A., Schoot P. // EPL (Europhysics Letters). 2015. V. 111 (5). P. 56004-p1-5. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/111/56004>
7. Newman M.E.J., Ziff R.M. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 016706. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.016706>
8. Bao W.S., Meguid S.A., Zhu Z.H. et al. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 485704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/48/485704>
9. Li C., Chou T.W. // International Journal of Modern Physics C. 2009. V. 20(3). P. 423. <https://doi.org/10.1142/S0129183109013777>
10. Smith A. // Simulating Percolating Superconductors // Ph.D. Thesis. University of Canterbury, 2014. 76 p.
11. Gong S., Zhu Z.H., Meguid S.A. // Polymer. 2014. V. 55 (21). P. 5488. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.054>
12. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 574. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>
13. http://www.netlib.org/lapack/explorehtml/d7/d3b/group_double_g_solve_ga225c8efde208eaf246882-df48e590eac.html#ga225c8efde208eaf246882df48e590eac.
14. Hu N., Karube Y., Yan C. et al. // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 2929. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.030>
15. Ono Y., Aoki T., Ogasawara T. Mechanical and electrical properties of carbon-nanotube composites. // Proceed. 48th Conf. Structural. Strength. Japan. Kobe, 2006. P. 141.

Simulation of Electrical Conductivity in Carbon Nanotubes Systems

P. A. Likhomanova^{1, *}, K. Yu. Khromov¹

¹*National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

**e-mail: likhomanovapa@gmail.ru*

This paper proposes a simple and efficient method for calculating conductivity of carbon nanotube systems, when the percolation threshold is reached in the system and nanotubes form a random resistor circuit. The method uses recursive removal of dead-end branches of a cluster, which is necessary to determine the elements of the percolation cluster involving in the conductivity of the system. The calculated conductivities, which are presented in the work, were obtained using Monte-Carlo simulation. In the future, the developed method may be applied to calculate conductivity of polymer-carbon nanocomposites.

Keywords: conductivity, carbon nanotubes, polymers, Monte-Carlo simulation, percolation cluster, Kirchhoff's current law, nanocomposite materials.

УДК 537.533.35:538.975:538.971

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГОЛОГРАФИЧЕСКОГО МИКРОСКОПА

© 2020 г. Н. В. Егоров^{a, *}, Л. И. Антонова^a, А. Г. Карпов^a,
В. В. Трофимов^a, А. Г. Федоров^{a, b}

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

^bСеверо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
Якутск, 677000 Россия

*e-mail: n.v.egorov@spbu.ru

Поступила в редакцию 19.01.2020 г.

После доработки 22.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

Представленная система теоретической и экспериментальной оценки изображений, получаемых в голографическом микроскопе, может быть непосредственно использована для диагностики промышленных изделий в ходе технологического процесса. Установлено, что контроль позиционирования “катод-объект исследования” в голографическом микроскопе можно эффективно проводить с помощью контроля тока подложки. Рассчитана разрешающая способность координатно-чувствительного детектора микроскопа, она составляет 400–0.4 нм. Показано, что необходимым непрерывный контроль условий экспериментального исследования для получения информативного изображения, так как каждый исследуемый объект является по существу уникальным. Проведены тестовые исследования тонких пленок алюминия.

Ключевые слова: электронная осевая голография, голографический микроскоп, исследование трехмерной атомной структуры, исследование тонких пленок.

DOI: 10.31857/S1028096020100040

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для решения задач диагностики и исследования структуры поверхности разработано и разрабатывается большое количество микроскопов, которые отличаются по функциональности и типу решаемых задач.

Перспективным способом исследования поверхности наноструктур в 3-D режиме является электронная голография. В 1948 г. Дэнис Габор [1] предложил двухступенчатый процесс получения изображений, который он назвал восстановлением волнового фронта. Габор установил, что в том случае, когда в пространстве одновременно присутствуют соответствующие когерентная опорная волна и волна рассеянная на объекте, то, несмотря на то, что средства регистрации чувствительны только к интенсивности, может быть записана информация, как об амплитуде, так и о фазе рассеянных волн. Он показал, что с помощью полученной таким образом интерференционной картины (которую он назвал голографическим изображением) можно, в конечном счете, воссоздать изображение исследуемого объекта с увеличени-

ем порядка 10^5 , достигаемого только за счет геометрических параметров микроскопа (рис. 1). Увеличение определяется отношением расстояния от исследуемого объекта до экрана к расстоянию между источником электронов и объектом исследования. Первое расстояние задано конструкцией микроскопа, а расстояние между катодом (источником электронов) и объектом исследования варьируется для достижения нужного увеличения, составляя несколько десятков нанометров [2].

Цель данной работы состоит в реализации оригинальной методики оценки параметров экспериментальной установки голографического электронного микроскопа.

В первую очередь необходимо оценить напряженность электрического поля на катоде, для того чтобы определить вид эмиссии электронов, так как только полевая эмиссия дает когерентный монохроматический пучок электронов, что необходимо для получения голографического изображения.

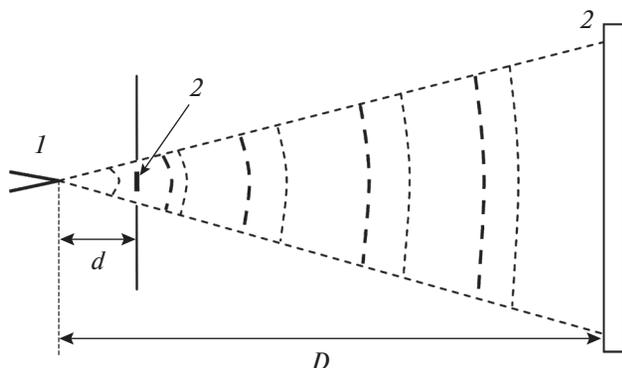


Рис. 1. Принципиальная схема электронного голографа. 1 – источник электронов, 2 – исследуемый объект, 3 – экран.

Экспериментально указанная оценка может быть выполнена путем контроля расстояния и напряжения между источником электронов и объектом исследования, в качестве которого в нашем случае использовалась тонкая пленка алюминия.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСКОПА

В электронно-голографических микроскопах источником электронов служит вольфрамовый острый катод с радиусом кривизны вершины ≤ 1 мкм.

Напряженность электрического поля на поверхности катода может быть определена аналитически по известным формулам [3], которые были получены для различных конфигураций вершин острий. Электронно-оптические исследования использованных нами в качестве источников электронов острий позволили в реализации метода “проб и ошибок” [4] выбрать следующую эмпирическую формулу [5]:

$$E = \frac{kU}{r \ln(R/r)}, \quad (1)$$

где, R – расстояние от катода до подложки объекта исследования (сетки), r – радиус острия катода, U – прикладываемое напряжение, коэффициент k подбирается эмпирически. В нашем случае анод (подложка объекта исследования) – плоский, и k принят равным 2. Радиус острия катода равен 2.5×10^{-5} см. На рис. 2 представлена масштабированная фотография используемого острия катода.

Напряжение между катодом и сеткой-подложкой варьировалось в пределах 150–200 В. Расчет проведен для трех расстояний между катодом и сеткой:

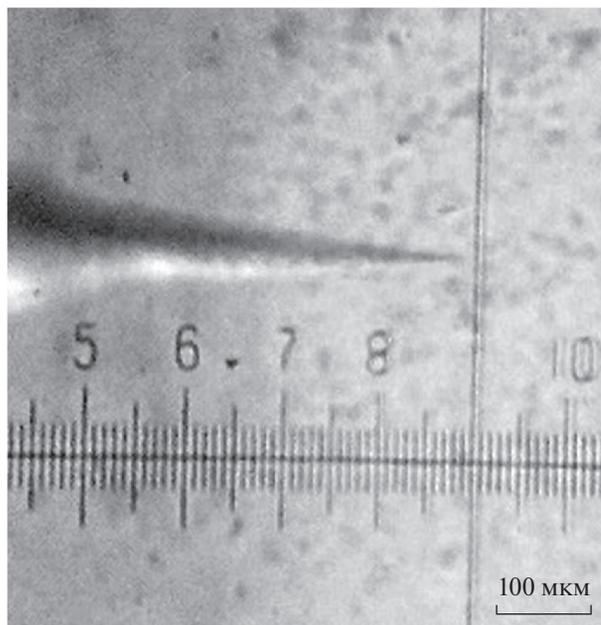


Рис. 2. Изображение катода из вольфрама с помощью оптического микроскопа МБС-9 (масштаб – 1 деление = 12 мкм).

$$R_1 = 0.01 \text{ см}, \quad R_2 = 0.001 \text{ см}, \quad R_3 = 2 \times 10^{-6} \text{ см}.$$

Рассчитанные напряженности полей соответственно равны:

$$E_1 = 1 \times 10^6 \text{ В/см}, \quad E_2 = 1 \times 10^7 \text{ В/см}, \\ E_3 = 1 \times 10^8 \text{ В/см},$$

что соответствует реальным значениям напряженности электрических полей, необходимых для процесса автоэмиссии из металлического (W) острейного катода [3]. Это особенно важно для данного микроскопа, так как только автоэмиссия в отличие от других видов эмиссии позволяет генерировать монохроматический пучок электронов, который и обеспечивает когерентные лучи, без чего было бы невозможно получение интерференционной картины на экране голографа, которая и несет информацию о состоянии структуры исследуемой поверхности.

Зависимость тока автоэмиссии катода от напряженности электрического поля, построенная в координатах Фаулера–Нордгейма $\left(\lg \frac{j}{E^2} = f \left(\frac{1}{E} \right) \right)$, должна быть (по классической теории Фаулера–Нордгейма для металлов) прямолинейной. Однако в наших экспериментах электрический ток, регистрируемый на подложке-сетке, не полностью включает все эмитируемые электроны, поскольку имеет место значительное “проскакивание” их сквозь сетку. Одновременная регистрация тока подложки-сетки и тока прошедших

сквозь нее электронов и попадающих на вход микроканальной пластины координатно-чувствительного детектора показывает, что доля прошедших электронов велика.

Это явление влияет на кривую зависимости тока эмиссии катода от величины E при регистрации его на подложке объекта исследования [6]. Имеет место резкое уменьшение тока при расстоянии от катода до сетки в несколько микрон, что связано с увеличением доли проходящих сквозь сетку электронов. Для получения оптимального соотношения рассеянных объектом и прошедших без рассеяния электронов необходимо не только прецизионно приближать катод к объекту, но и обеспечить прецизионное позиционирование катода вдоль плоскости объекта. Для этого нами было предложено использование пьезоподвижек для контролируемого приближения острия-катода к объекту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСКОПА

В голографическом микроскопе можно получить не только голографические изображения (интерференционные картины), но и дифракционные картины при толщине исследуемого материала, превышающей девять атомных слоев. На рис. 3 представлена экспериментальная установка для получения дифракционных картин.

При подаче напряжения на источник электронов 20–100 В возникает автоэлектронная эмиссия при соответствующих расстояниях острие-объект исследования. Часть волны проходит без рассеяния, а часть взаимодействует с объектом исследования, при их наложении на экране, на расстоянии D , наблюдается дифракционная картина объекта исследования. Для усиления сигнала используется координатно-чувствительный детектор (КЧД), состоящий из микроканальной пластины (МКП) и люминесцентного экрана, характеристики которых подробно изложены в работе [4]. Детектор расположен на расстоянии 14 см от объекта исследования, а регистрирующее устройство – на 12 см от экрана.

Для атомарного разрешения на КЧД структуры исследуемого образца необходимо достичь длин волн сравнимых с межатомным расстоянием. Учитывая низкую энергию электронов в электронно-голографическом микроскопе, в нашем случае для вычисления длины волны электрона можно применить формулу [7]:

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U}}, \text{ \AA}, \quad (2)$$

где U – разность потенциалов электрического поля, приложенная между острым катодом и объектом исследования в вольтах. В настоящей

работе получены результаты, для напряжений 20–100 В, или же длины волн 2.74–1.23 Å. Объектом исследования является тонкая пленка алюминия (Al), у которого постоянная решетки 4.06 Å. Вследствие чего, можно говорить о достижимости атомарного структурного разрешения для случая тонкой пленки Al по дифракционной картине в детекторе.

Диаметр канала МКП составляет 15 мкм, а “размер пикселя” регистрирующего устройства равен 4.1 мкм. Пространственное разрешение детектора, в основном, ограничено траекторией электронов между МКП и детектором. Результаты ее измерения были изложены в работе [4]. Если судить по частоте Найквиста, с учетом параметров КЧД, которые рассмотрены в работе [8], то дифракция частиц возможна при размерах частицы не меньше 1.6×10^{-6} нм при соответствующей длине волны $\lambda = 1.23 \text{ \AA}$.

Диаметр микроканальной пластины, используемой в нашей установке, составляет 56 мм. Таким образом, можно наблюдать область объекта исследования размерами от 400 до 0.4 нм, при расстоянии от источника электронов до объекта исследования от 1 до 0.1 мкм. При таких расстояниях между источником электронов и объектом исследования можно получить электронный пучок с энергией электронов 30 эВ. Для оценки малых значений указанного расстояния использовался контроль эмиссионного тока.

Предварительные эксперименты были проведены с образцами тонких пленок алюминия (Al). Благодаря хорошо известной структуре они представляют собой подходящие тестовые объекты. Кроме того, визуализация образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии позволяет определять структуру пленок в контрольных экспериментах (рис. 4).

Для минимизации побочных факторов, влияющих на конечное изображение, таких как фоновое свечение от сплошной подложки, Al напылен ровным слоем на сетку с шагом $\Delta h = 23$ мкм (рис. 4). Таким образом, шаг сетки является достаточным для напыления тонких пленок Al и не влияет на общую дифракционную картину при радиусе острия катода, составляет 2.5×10^{-5} см (рис. 5).

В результате эксперимента были получены следующие изображения от тонкой пленки Al, представленные на рис. 5. Рабочие режимы, при которых были получены изображения, представлена в табл. 1. Верхняя часть затемнения на рис. 5 представляет собой дефект детектора и никакой информации не несет. По рис. 5 можно судить о том, что тонкая пленка Al не обладает высокой чистотой материала, что отражается в виде равномерного распределения по поверхности мелких частиц. Рис. 5в показывает то, что наблюдается дифракция от исследуемой пленки, но из-за огра-

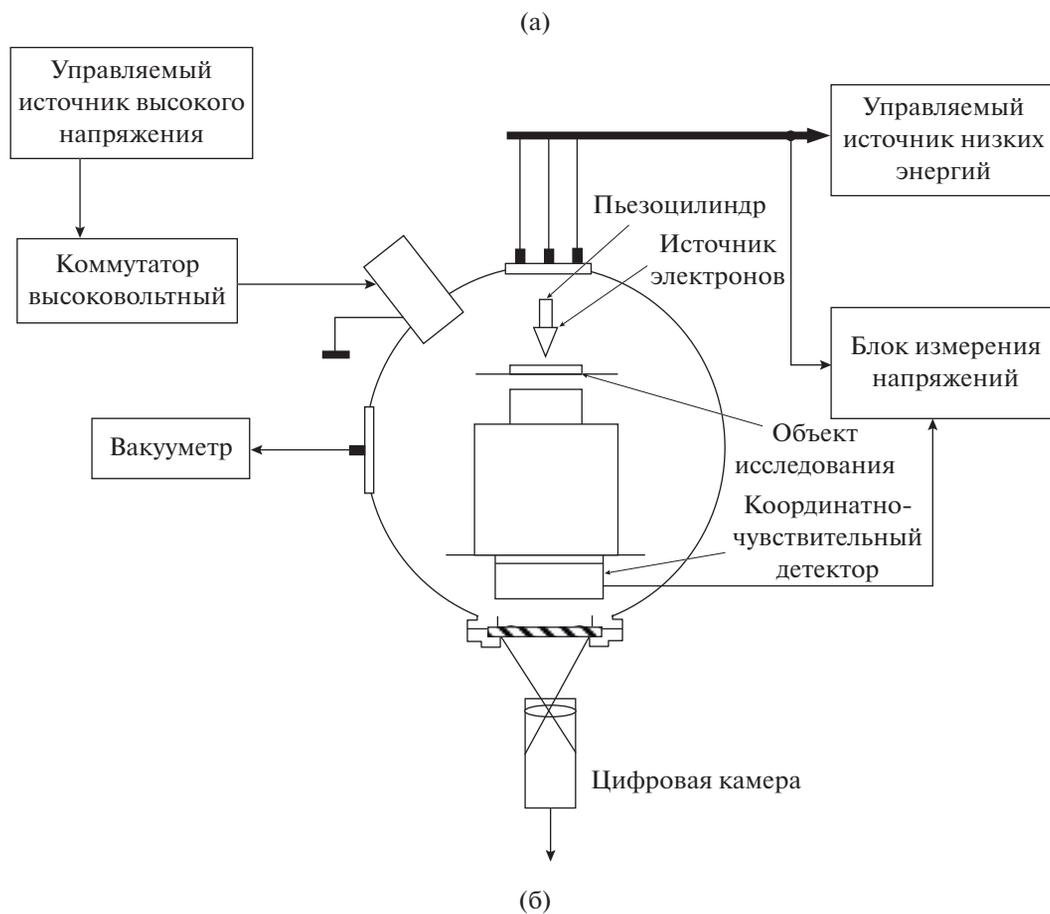


Рис. 3. Экспериментальная установка для получения дифракционных картин. (а) – структура экспериментальной установки, (б) – общий вид экспериментальной установки.

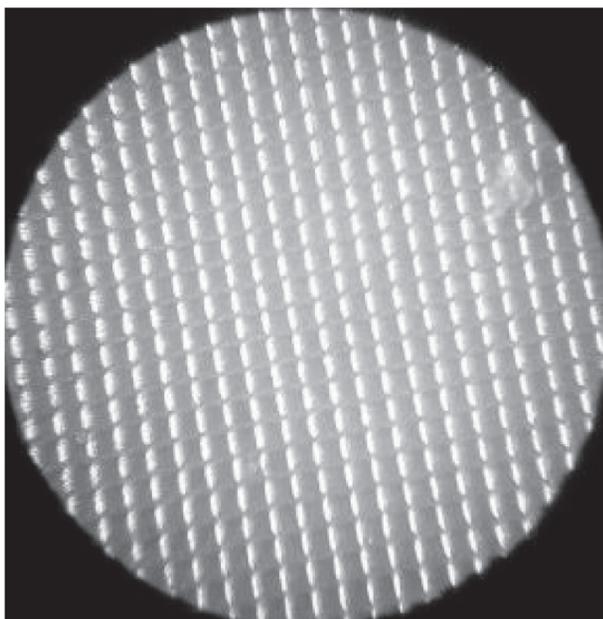


Рис. 4. Изображение сетки с напыленным Al, полученное в оптическом микроскопе МБУ-4.

ниченного пространственного разрешения, времени задержки при регистрации и разрешения детектора, спектры на дифракционной картине еще не могут быть полностью убраны, что исключает последующее применение алгоритма восстановления.

Однако представленная экспериментальная схема, методы подготовки образцов и успешная

регистрация изображений (электронограмм) с помощью электронов низких энергий представляют собой важный шаг на пути к новому инструменту для визуализации отдельных структур молекул.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Резюмируя сказанное, перечислим основные результаты проведенного исследования:

1. Установлено, что контроль позиционирования катод-объект исследования можно эффективно проводить с помощью контроля тока подложки.
2. Проведенные расчеты позволяют утверждать, что при малых расстояниях между катодом и исследуемым объектом и малых напряжениях ток эмиссии является автоэмиссионным, как и для случая высоких напряжений.
3. Рассчитана разрешающая способность координатно-чувствительного детектора: 400–0.4 нм области объекта исследования.
4. В результате тестовых исследований получены изображения тонких пленок Al:

– изображение на рис. 5б показывает эффективность системы для получения информативных дифракционных картин, причем очевидна необходимость моделирования дифракционных картин для учета инструментальных особенностей исследовательской установки;

– восстановление трехмерной структуры исследуемого объекта по дифракционным изобра-

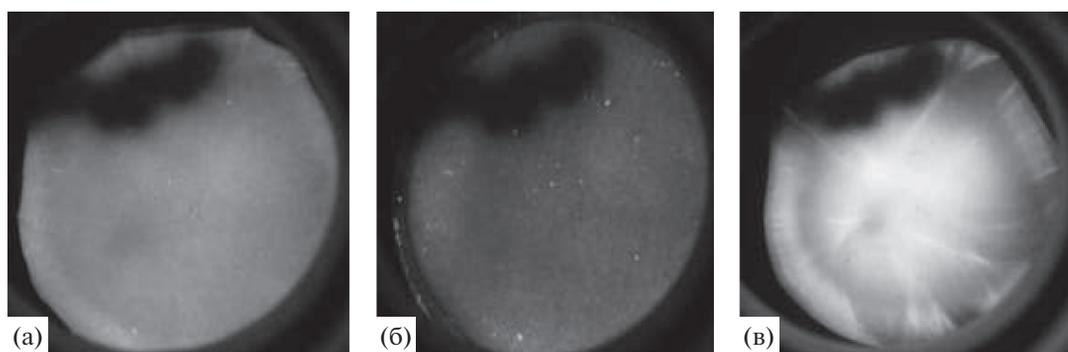


Рис. 5. Электронограммы тонкой пленки Al получены при напряжениях: 80 (а), 60 (б) и 20 В (в).

Таблица 1. Параметры системы

Наименование	Напряжение, В	Ток, мкА	Примечание
Вход МКП	0	–	
Выход МКП	1100	1.4	–
Экран	3400	2	–
Катод	20–320	0.1–5	Предварительное обезгаживание и прогрев катода не проводились

жениям требует разработки средств моделирования дифракционных картин;

– изображение на рис. 5в показывает, что необходим непрерывный контроль условий экспериментального исследования для получения информативного изображения, так как каждый исследуемый объект является по существу уникальным;

– представленная система теоретической и экспериментальной оценки изображений, получаемых в голографическом микроскопе, может быть непосредственно использована для диагностики промышленных изделий в ходе технологического процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gabor D.* // Nature. 1948. V. 161(4098). P. 777.
2. *Егоров Н.В., Карпов А.Г., Антонова Л.И. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 10. С. 83.
3. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* / Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Изд-во Дом “Интеллект”, 2011. С. 34.
4. *Егоров Н.В., Трофимов В.В., Антонов С.Р. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 8. С. 14.
5. *Добрецов Л.М., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1966. 564 с.
6. *Егоров Н.В., Гилева А.Ю., Антонова Л.И., Трофимов В.В., Карпов А.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 71.
7. *Egorov N.V., Sheshin E.P.* // *Field Emission Electronics.* Springer Series in Advanced Microelectronics, Switzerland, 2017. P. 568.
8. *Spence J.C.H., Weierstall U., Howells M.* // *Ultramicroscopy.* 2004. V. 101. 149.

Theoretical and Experimental Evaluation of the Electrical Parameters of a Holographic Microscope

N. V. Egorov^{1,*}, L. I. Antonova¹, A. G. Karpov¹, V. V. Trofimov¹, A. G. Fedorov^{1,2}

¹*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia*

²*North-Eastern Federal University, Yakutsk, 677016 Russia*

**e-mail: n.v.egorov@spbu.ru*

The presented system of theoretical and experimental evaluation of images obtained in a holographic microscope can be directly used to diagnose industrial products during the technological process. It was found that the control of the “cathode-object of research” positioning in a holographic microscope can be effectively carried out by monitoring the substrate current. The resolution of the microscope coordinate-sensitive detector was calculated, it was 400–0.4 nm. It was shown that continuous monitoring of experimental research conditions is necessary to obtain an informative image, since each object under study is essentially unique. Test studies of thin aluminum films were performed.

Keywords: electron in-line holography, holographic microscope, the researching of three-dimensional atomic structure, the researching of thin films.

УДК 537.533

СТРУКТУРА ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ $MeSi$ (Me : Li, Rb, K и Cs) ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2020 г. М. Т. Нормурадов^b, А. С. Рысбаев^{a, *}, Ж. Б. Хужаниёзов^a, Д. А. Нормурадов^{b, **}

^aТашкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан

^bКаршинский государственный университет,
Карши, 180103 Узбекистан

*e-mail: rysbaev@mail.ru

**e-mail: normurodovd1989@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 28.02.2020 г.

Методами электронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и дифракции медленных электронов исследован процесс формирования тонких наноразмерных пленок силицидов металлов $MeSi$ (Me : Li, Rb, K и Cs). В результате имплантации большой дозы (10^{17} см⁻²) низкоэнергетических (5 кэВ) ионов Li, Rb, K и Cs в монокристаллы Si(111) и Si(100) и кратковременного термического отжига в приповерхностной области кремния созданы монокристаллические силицидные пленки LiSi, RbSi, CsSi, KSi. Определены оптимальные режимы ионной имплантации и отжига для формирования тонких монокристаллических пленок силицидов металлов. Показано, что толщина силицидных пленок растет с увеличением энергии имплантируемых ионов и при фиксированной энергии пропорциональна квадратному корню из дозы ионов.

Ключевые слова: монокристаллы кремния, имплантация больших доз низкоэнергетических ионов, концентрационные профили распределения атомов, термический отжиг, образование пленок щелочных металлов, структура и состав наноразмерных пленок.

DOI: 10.31857/S1028096020100155

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к получению тонких пленок силицидов металлов на поверхности Si и исследованию электронной и кристаллической структуры обусловлен перспективой их использования в качестве материала низкоомных контактов [1], термоэлектрических материалов [2, 3], p – n -переходов, элементов кремниевых интегральных схем и эффективных геттеров [3, 4]. Сведения о способах получения и свойствах массивных силицидов различных элементов содержатся в [5]. В последние годы в качестве перспективных материалов чаще всего упоминают силицидные пленочные материалы ($CoSi_2$, $CrSi$, $FeSi_2$, $NiSi_2$ и другие), что обусловлено возможностью их практического использования в качестве геттероструктурных, термоэлектрических и других приборных элементов [6]. О поведении в кремнии и германии щелочных элементов тяжелее лития впервые сообщалось в [7]. Авторы отмечают, что все они характеризуются медленной диффузией и не создают электронных уровней вблизи границ запре-

щенной зоны. В случае германия хорошо изученным щелочным элементом является только литий, который ведет себя как подвижный мелкий донор. Благодаря этому свойству он нашел применение в производстве германиевых детекторов ядерных излучений. В [8] впервые получены доказательства проявления донорных свойств ионов натрия, имплантированных в германий. Установлены дозы и температуры отжига, при которых термозонд регистрирует n -тип проводимости на поверхности легированного слоя. Ранее [9, 10] исследованы поверхности Si(111) и Si(100), имплантированные ионами Na и Ba. Было обнаружено, что при имплантации в кремний большой дозы ионов Na и Ba с низкой энергией в приповерхностной области формируются тонкие пленки силицида натрия и бария. Отсутствие подобных сведений о поведении других щелочных элементов в Si послужило поводом для проведения настоящей работы.

Целью работы было исследование влияния имплантации различных доз низкоэнергетиче-

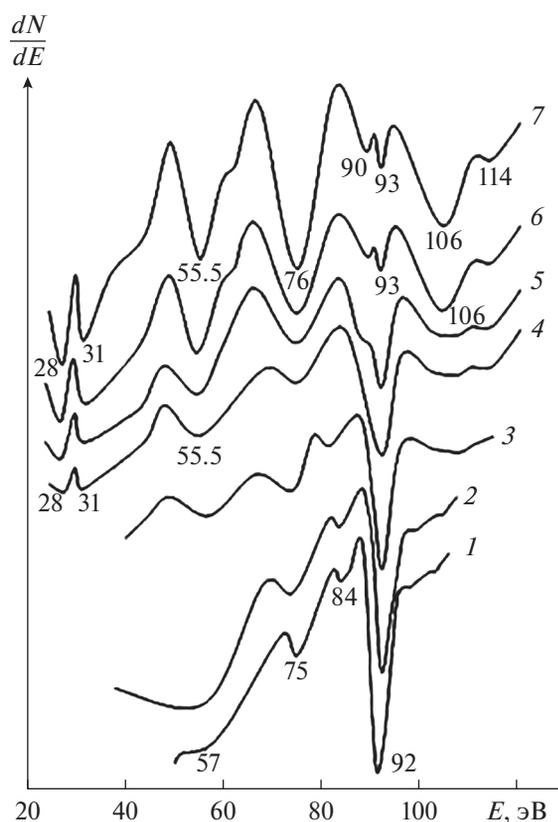


Рис. 1. Оже-спектр Si(111) при имплантации ионов Rb^+ с $E_0 = 1$ кэВ, доза облучения D : 0 (1); 5×10^{13} (2); 5×10^{14} (3); 5×10^{15} (4); 5×10^{16} (5); 8×10^{16} (6); 2×10^{17} cm^{-2} (7).

ских ионов Li^+ , Rb^+ , K^+ и Cs^+ на элементный, химический состав и кристаллическую структуру поверхности Si(111) и Si(100), установление оптимальных режимов имплантации и отжига для формирования на поверхности кремния монокристаллической пленки силицида металла.

МЕТОДИКА

В работе исследована электронная и кристаллическая структура тонких наноразмерных пленок силицидов $MeSi$ (Me : Na, Rb, Cs, Li). Экспериментальные измерения проводили на приборе с анализатором типа сферического зеркала с тормозящим полем, позволяющим исследовать поверхность методами электронной оже-спектроскопии, спектроскопии упруго рассеянных электронов, фотоэлектронной спектроскопии и дифракции медленных электронов при давлении остаточных газов не более 10^{-7} Па [11]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы Si(111), Si(100) n - и p -типа с удельным сопротивлением 6 $k\Omega \cdot cm$. В технологической камере проводили обработку поверхности исследуемых

материалов термическим прогревом, электронной бомбардировкой, ионным травлением, а также проводили имплантацию ионов Ba и щелочных элементов с энергией 0.5–5 кэВ дозой от 10^{13} до 2×10^{17} cm^{-2} . Образцы Si очищали путем традиционного отжига в два этапа: длительно при температуре 1200 К в течение 60 мин и кратковременно при 1500 К в течение 1 мин. Также применяли разработанный авторами новый способ очистки поверхности монокристаллов Si, который заключается в предварительной имплантации большой дозы ионов Ba или щелочных элементов с низкой энергией в очищенный традиционным способом кремний и в последующем кратковременном отжиге при 1550 К [11]. В результате внедренные атомы щелочных металлов удаляются из приповерхностной области Si, образуя соединения с атомами Si, C, O, S, и тем самым приводят к дополнительной очистке Si. Морфологию, микроструктуру и химический состав образцов исследовали методами растровой электронной спектроскопии (РЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с использованием микроскопа Quanta 200 3D при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ в режимах детектирования вторичных и обратно рассеянных электронов.

Для установления типа кристаллической структуры поверхности наноразмерных пленок силицидов после проведения кратковременного (в течение 1–2 мин) при соответствующих температурах отжига ионно-имплантированных образцов Si снимали картины дифракции медленных электронов. Изменения элементного и химического состава приповерхностной области Si при имплантации щелочных элементов исследовали методом электронной оже-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены оже-спектры кремния, имплантированного различной дозой ионов Rb с $E_0 = 1$ кэВ. Как показывают спектры, при имплантации до дозы 10^{15} cm^{-2} пики, характерные для Rb, практически отсутствуют. Вероятно, это связано с глубоким проникновением ионов Rb^+ при малых дозах облучения вследствие каналирования. Начиная с дозы 5×10^{15} cm^{-2} (кривая 4) в спектре появляются оже-пики, характерные для Rb – при 28, 31, 57, 76, 106 и 114 эВ, также присутствует основной низкоэнергетический пик кремния $Si_{L_{2,3VV}}$ при 92 эВ. С увеличением дозы ионов Rb^+ , при $D > 10^{16}$ cm^{-2} , в спектре наблюдается трансформация оже-пика $Si_{L_{2,3VV}}$ из синглетной формы в дублетную (рис. 1, спектры 5–7). При этом сохраняются оже-пики Rb при 28, 31, 55.5 и 76 эВ.

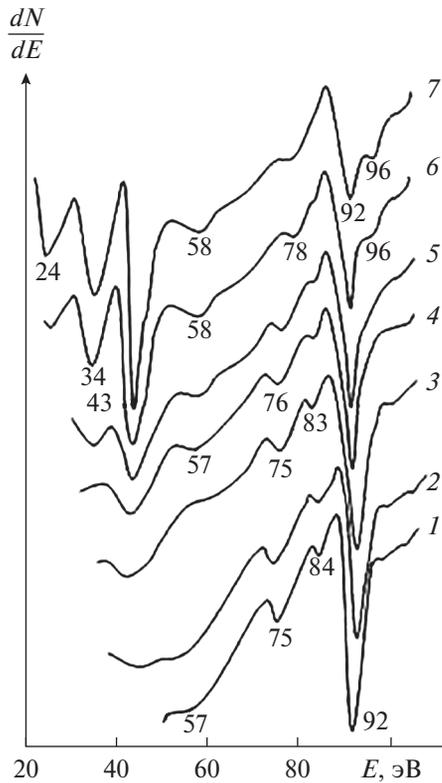


Рис. 2. Оже-спектры чистого Si(111) (1) и Si, имплантированного ионами Li^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозе облучения D : 5×10^{13} (2); 5×10^{14} (3); 5×10^{15} (4); 10^{16} (5); 10^{17} (6); 5×10^{17} ; $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжиг при 1000 К в течение 1 мин (7).

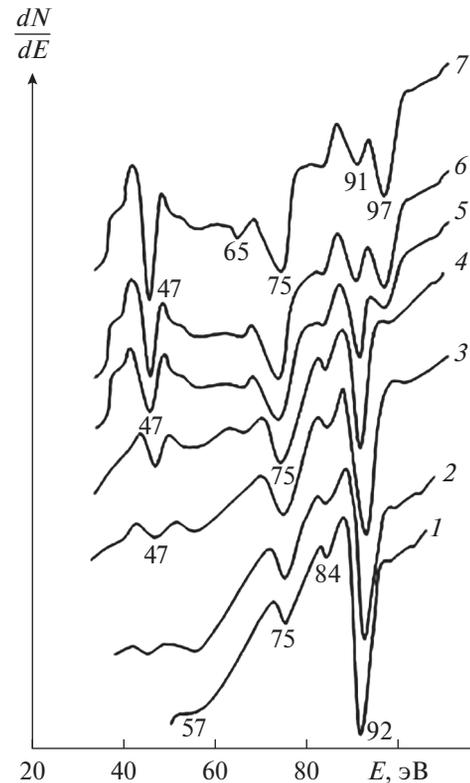


Рис. 3. Оже-спектр кремния при имплантации ионов Cs^+ с $E_0 = 1$ кэВ, доза облучения D : 0 (1); 5×10^{13} (2); 5×10^{14} (3); 5×10^{15} (4); 10^{16} (5); 8×10^{16} (6); $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (7).

Такое изменение формы оже-пика кремния при 92 эВ, вероятно, связано с образованием химического соединения между атомами Rb и Si. Связь осуществляют sp^3 -гибридизированные электроны Si и s -электроны Rb [5]. Отметим, что подобная картина наблюдалась в [12] при имплантации ионов Cr^+ и N^+ в кремний. Авторами получены пленки силицида хрома Cr_2Si и нитрида кремния Si_3N_4 . Аналогичное раздвоение оже-пика кремния $\text{Si}_{L_{2,3VV}}$ наблюдалось также при имплантации ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ и Ba^+ . В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены оже-спектры Si(111), имплантированного ионами Li^+ и Cs^+ с энергией $E_0 = 1$ кэВ при различной дозе облучения.

Согласно [5] в кристаллических структурах силицидов щелочных металлов (NaSi , KSi , RbSi , CsSi) атомы кремния образуют тетраэдрические изолированные группировки с электронной конфигурацией sp^3 , представляющие $(\text{Si}_4)^4$ -полианионы, окруженные 16 атомами щелочного металла. То есть в данном случае наблюдается сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атома-

ми Si. Таким образом, трансформация оже-пика $\text{Si}_{L_{2,3VV}}$ из синглетной формы в дублетную при имплантации больших доз ионов щелочных элементов в Si, вероятно, связана с образованием химического соединения между атомами Si и внедренной примеси. Типы образующихся химических соединений определяли из профилей распределения концентрации атомов в ионно-имплантированном слое кремния по интенсивности низкоэнергетических пиков Si и внедренной примеси. Профили распределения атомов по глубине получали методом количественной электронной оже-спектроскопии при послойном травлении пучком ионов Ag^+ с энергией 1.5–3 кэВ, падающими под углом 15° к поверхности. Скорость травления составляла $3\text{--}4 \text{ \AA} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Концентрации имплантированных атомов в кремнии рассчитывали с помощью введения факторов обратной элементной оже-чувствительности с матричными поправками [13]. На рис. 4 приведены концентрационные профили распределения атомов Rb в Si(111), имплантированном ионами с $E_0 = 1$ кэВ при различных дозах облучения, полученные расчетным способом по отме-

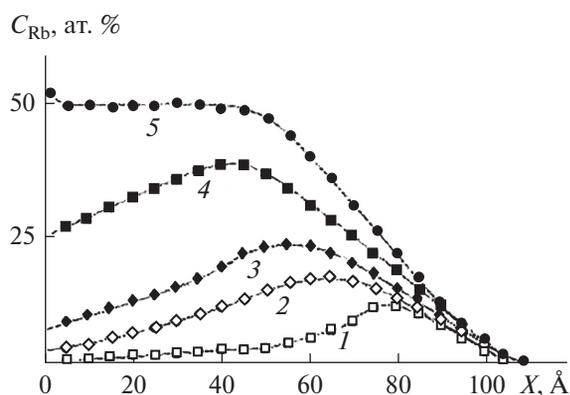


Рис. 4. Концентрационные профили распределения атомов Rb, имплантированных в Si(111) с энергией $E_0 = 1$ кэВ, доза облучения D : 5×10^{13} (1); 5×10^{14} (2); 5×10^{15} (3); 8×10^{16} (4); 2×10^{17} см $^{-2}$ (5).

ченной выше методике. Видно, что при дозах имплантации до 5×10^{15} (кривая 3) форма профилей распределения атомов Rb по глубине близка к гауссовской, с увеличением дозы ионов максимум распределения смещается к поверхности. Максимальная глубина проникновения Rb составляет 110 Å. При дозе имплантации 2×10^{17} см $^{-2}$ максимум распределения наблюдается на поверхности. Образуется практически ступенчатый профиль распределения с концентрацией Rb примерно 50 ат. % на глубине 40 Å. Учитывая характер изменения пика $Si_{L_{2,3VV}}$, можно предположить, что в этой области образуется моносилицид рубидия RbSi. Другой особенностью экспериментальных профилей является то, что глубина проникновения ионов оказывается несколько больше, чем в случае профилей, полученных компьютерным моделированием. Данное расхождение может быть обусловлено вбиванием атомов Rb ионами Ag^+ при травлении, проявлением эффекта каналирования ионов, особенно в начале ионной имплантации, поскольку диаметр атома рубидия меньше межатомного расстояния в плоскости Si(111). Небольшой хвост в распределении атомов вблизи поверхности образца при больших дозах облучения $D = 2 \times 10^{17}$ см $^{-2}$, очевидно, обусловлен избыточными несвязанными атомами Rb, частично осажденными из ионного пучка в процессе имплантации. Аналогичные закономерности наблюдались для концентрационных профилей распределения ионов Li^+ (рис. 5). Из сравнения профилей следует, что ионы Li проникают в Si(111) гораздо глубже, чем другие ионы. Глубина проникновения Li с энергией 1 кэВ при имплантации составляет 150 Å. Это связано с тем, что ковалентный радиус атомов Li наименьший и составляет 1,23 Å, что значительно меньше межатомного расстояния атомов Si на грани (111). Для

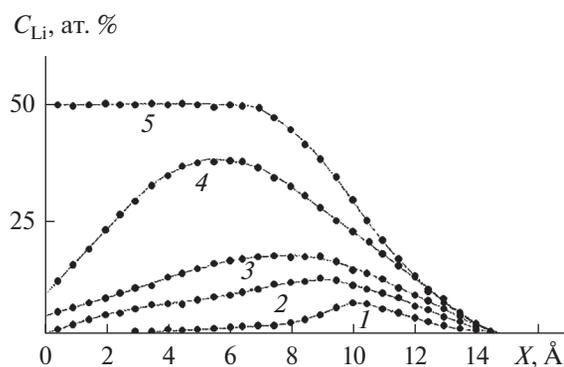


Рис. 5. Концентрационные профили распределения атомов Li, имплантированных в Si(111) с энергией $E_0 = 1$ кэВ, доза облучения D : 2×10^{13} (1); 2×10^{14} (2); 2×10^{15} (3); 5×10^{16} (4); 5×10^{17} см $^{-2}$ и отжиг при $T = 1000$ К (5).

доведения концентрации Li в приповерхностной области Si до 50 ат. % после имплантации дозы ионов Li 5×10^{17} см $^{-2}$ необходим отжиг при $T = 1000$ К в течение 1 мин. За счет диффузии атомов Li к поверхности в приповерхностном слое толщиной 60 Å образуется моносилицид лития. При измерении профилей распределения атомов щелочных элементов в Si(100) было установлено, что глубина проникновения ионов при одинаковых условиях имплантации больше, чем в Si(111). Это, очевидно, связано с тем, что грань (111) кремния наиболее плотно упакованная, а (100) наименее плотная. Экспериментально установлено также, что кратковременный отжиг имплантированных большой дозой ионов образцов Si в течение 2–10 мин при температуре $T = 700$ – 1000 К приводит к десорбции несвязанных атомов примеси и к полному соединению оставшихся атомов с атомами Si.

На рис. 6 приведены РЭМ-изображения поверхности, полученные на разных стадиях формирования пленки силицида рубидия. Из рисунка видно, что при имплантации дозы ионов Rb^+ 10^{15} см $^{-2}$ (рис. 6а) формируются отдельные мелкие островки силицида рубидия с размерами 10–30 нм. С увеличением дозы до 10^{16} см $^{-2}$ они сливаются в более крупные островки округлой формы размером от 30 до 100 нм (рис. 6б). Наличие огранки свидетельствует об их монокристаллической структуре [14]. Однако между крупными островками наблюдаются неограниченные мелкие островки с аморфной структурой. Дальнейшие увеличения дозы имплантации ионов Rb до 2×10^{17} см $^{-2}$ приводит к росту плотности островков, но их размеры заметно не меняются (рис. 6в). После проведения последующего кратковременного отжига при $T = 900$ К в течение 1 мин происходит полное слияние островков и формирование

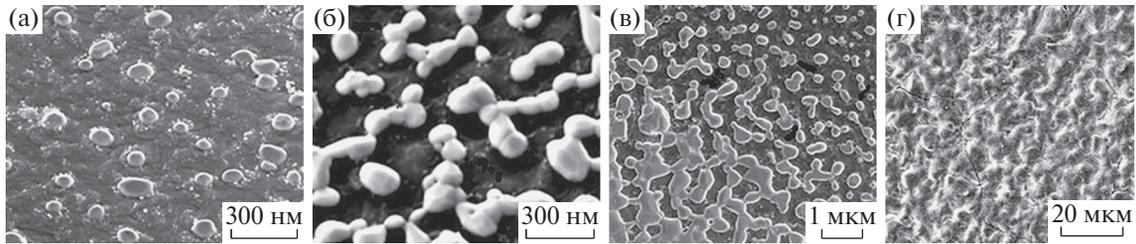


Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности Si(111), имплантированной ионами Rb^+ с $E_0 = 1$ кэВ при $T = 300$ К, доза облучения: а – 10^{15} ; б – 10^{16} ; в – 2×10^{17} ; г – 2×10^{17} $см^{-2}$ и отжиг при $T = 900$ К в течение 1 мин.

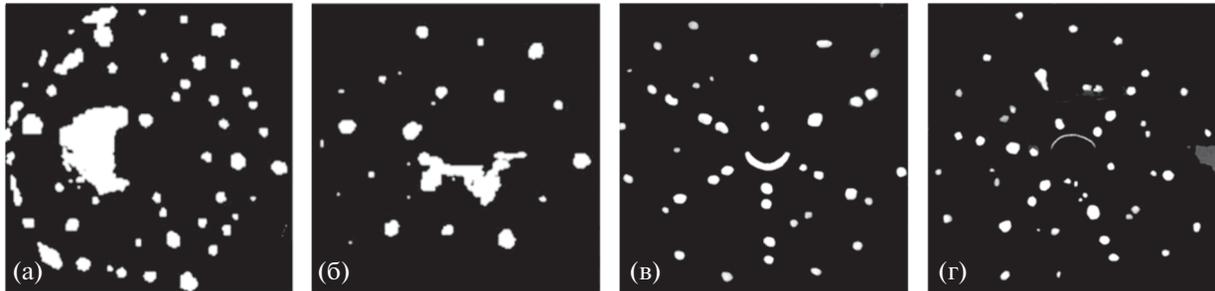


Рис. 7. Картины дифракции медленных электронов для поверхности Si(111), имплантированной ионами Li, Rb, K и Cs с $E_0 = 1$ кэВ, после отжига в течение 1 мин при $T = 900$ (а), 800 (б, в), 500 К (г), образование сверхструктур: а – Si(111)–(4 × 4)Li; б – Si(111)–(2 × 2)Rb; в – Si(111)–(4 × 4)K; г – Si(111)–(4 × 4)Cs.

сплошной пленки силицида рубидия (рис. 6г). На картине дифракции медленных электронов в пленке силицида рубидия наблюдается сверхструктура Si(111)–(2 × 2)Rb. Аналогичные результаты также наблюдались при имплантации в Si ионов других щелочных элементов [15]. На рис. 7 приведены картины дифракции медленных электронов на поверхности Si(111), имплантированных ионами Li, Rb, K и Cs с энергией 1 кэВ, полученные после кратковременного отжига при различных температурах. На дифракционной картине Si(111)–(4 × 4)Li (рис. 7а) кроме основных рефлексов наблюдаются двойниковые рефлексы – дублеты. Наличие дублетов свидетель-

ствует о доменном характере пленки лития, образованной на кремнии. Двойниковые или дробные рефлексы также наблюдаются на дифракционной картине Si(111)–(4 × 4)K (рис. 4в) и Si(111)–(4 × 4)Cs (рис. 4г). Имеют место три системы дополнительных рефлексов, которые отвечают трем плоскостям, ограничившим появившиеся фасетки. Поскольку с увеличением энергии первичных электронов E_p дополнительные рефлексы, возникающие из двумерного рефлекса 00, смещались в направлении $\langle 10 \rangle$, можно предположить, что гранями фасетки являются плоскости типа (110). При отжиге образцов Si(100), имплантированных ионами Li^+ , Rb^+ , K^+ и Cs^+ с $E_0 = 1$ кэВ, обнаружены следую-

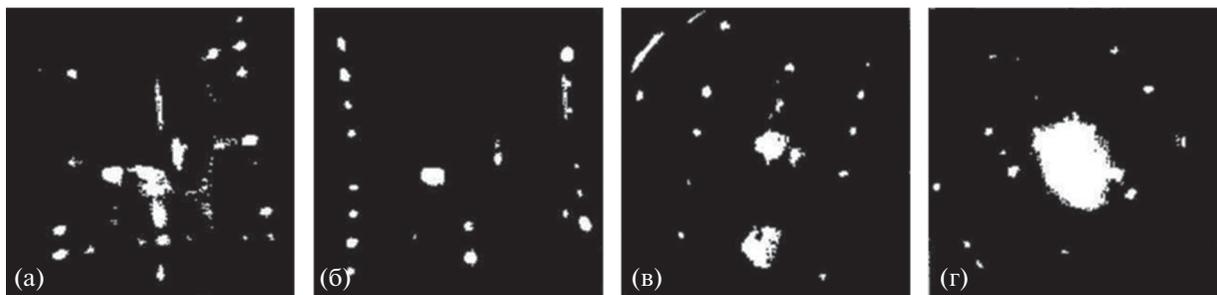


Рис. 8. Картины дифракции медленных электронов для поверхности Si(100), имплантированной ионами Li, Rb, K и Cs с $E_0 = 1$ кэВ, после отжига в течение 1 мин при $T = 900$ (а), 800 (б, в), 500 К (г), образование сверхструктур: а – Si(100)–(2 × 1)Li; б – Si(100)–(2 × 4)Rb; в – Si(100)–(2 × 1)K; г – Si(100)–(2 × 8)Cs.

Таблица 1. Оптимальные режимы формирования тонких наноразмерных пленок силицидов бария и щелочных элементов

Тип силицида	LiSi	KSi	RbSi	CsSi
Параметры				
Структура исходного Si	100 111	100 111	100 111	100 111
Энергия ионов, кэВ	0.5–5	0.5–5	0.5–5	0.5–5
T отжига, К	900–1000	800–850	800–850	500–600
Толщина силицида, Å	50–110	35–95	30–90	40–90
Тип сверхструктуры	2×1 4×4	2×1 4×4	2×4 2×2	2×8 4×4
Энергия электронов E_p , эВ	42	49	35 42	39 30
T восстановления исходной структуры, К	1400	1200	1200	1000

щие поверхностные сверхструктуры (рис. 8): Si(100)–(2×1)Li, Si(100)–(2×4)Rb, Si(100)–(2×1)K, Si(100)–(2×8)Cs.

В табл. 1 приведены режимы формирования (структура исходного Si, энергия ионов, температура последующего отжига) и типы поверхностных сверхструктур силицидов щелочных элементов, образующихся при отжиге ионно-имплантированных образцов кремния, а также толщина силицидной пленки и температура восстановления исходной структуры кремния. Отметим, что указанные поверхностные сверхструктуры наблюдались и при отжиге образцов, имплантированных ионами с большой энергией ($E_0 = 2–5$ кэВ). Различие заключалось лишь в том, что для формирования поверхностных структур требовался более длительный (тем больше, чем больше энергия иона) отжиг при соответствующих температурах. В зависимости от вида исходной грани поверхности кремния и типа имплантируемых ионов щелочных элементов образуются поверхностные сверхструктуры различных типов.

Ранее [15] было показано, что в результате имплантации большой дозы ионов щелочных элементов в Si в приповерхностной области преимущественно образуется химическое соединение, состоящее из внедренных атомов и атомов кремния. Последующий кратковременный отжиг приводит к формированию пленок силицидов и десорбции излишних щелочных атомов. Как показали концентрационные профили распределения атомов, измеренные при послыжном травливании поверхности, в приповерхностной области формируются пленки моносилицидов щелочных элементов толщиной от 30 до 110 Å при увеличении энергии ионов от 0.5 до 5 кэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что имплантация ионов щелочных элементов в Si(111) и Si(100) при больших дозах ($10^{16}–10^{17}$ см $^{-2}$) приводит к частичному образованию силицидов металлов и после кратковременного отжига при соответствующих температурах образуются пленки моносилицидов Li, Na, K, Rb, Cs и Ba. Установлено, что при дозах до 5×10^{15} форма профилей распределения имплантированных атомов по глубине близка к гауссовской, с увеличением дозы ионов максимум распределения смещается к поверхности. При высоких дозах $\sim 2 \times 10^{17}$ см $^{-2}$ максимум распределения наблюдается непосредственно на поверхности. Образуется практически ступенчатый профиль распределения. В ходе исследований методом РЭМ высокого разрешения установлено, что при имплантации дозы ионов Rb $^+$ 10^{15} см $^{-2}$ формируются отдельные мелкие островки силицида рубидия с размерами 10–30 нм. С увеличением дозы имплантации они сливаются в более крупные (размером 30–100 нм) монокристаллические островки округлой формы. Между крупными островками наблюдаются неограниченные мелкие островки с аморфной структурой. При дозе 6×10^{16} см $^{-2}$ и отжиге при $T = 900$ К происходит полное слияние островков и формирование сплошной пленки силицида рубидия. Определены оптимальные режимы формирования тонких наноразмерных пленок силицидов бария и щелочных элементов. Показано, что толщина пленок силицидов металлов линейно растет с увеличением энергии имплантируемых ионов и при фиксированной энергии увеличивается с ростом дозы как $D^{1/2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nolph C.A., Vescovo E., Reinke P.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 7642.
2. *Schmitt A.L., Higgins J.M., Szczech J.R., Jin S.* // J. Mater. Chem. 2009. V. 20. P. 223.
3. *Орехов А.С., Камилов Т.С., Ибрагимова Б.В. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 6. С. 740.
4. *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
5. *Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.А.* Силициды. М.: Металлургия, 1979. 270 с.
6. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B. et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 141.
7. *Баграев П.Т., Буравлев А.Д., Клячкин Л.Е. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. С. 462.
8. *Король В.М., Кудрявцев Ю.* // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. Вып. 2. С. 268.
9. *Rysbaev A.S., Khujaniyozov J.B., Rakhimov A.M., Bekpulatov I.R.* // Tech. Phys. 2014. V. 59. № 10. P. 1526.
10. *Rysbaev A.S., Khujaniyozov J.B., Normuradov M.T. et al.* // Tech. Phys. 2014. V. 59. № 11. P. 1705.
11. *Рысбаев А.С., Хужаниёзов Ж.Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р.* Способ дополнительной очистки поверхности монокристаллов кремния. Патент № IAP 05720. 30.11.2018.
12. *Иваненко Л.И.* Формирование полупроводниковых силицидов методом ионно-лучевого синтеза // Матер. IV междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". Минск, 2001. С. 22.
13. *Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A. et al.* Surface Science an Introduction. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2006. 490 p.
14. *Уанг Ж.Л., Борисевич А., Джианнуцци А.Л. и др.* Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение. М.: Лаборатория знаний, 2015. 601 с.
15. *Рысбаев А.С., Нормуратов М.Т., Насриддинов С.С., Адамбаев К.А.* // Радиотехника и электроника. 1997. Т. 42. № 1. С. 125.

Structure of *MeSi* Silicide Films (*Me*: Li, Rb, K and Cs) according to Electron Microscopy Data and Diffraction of Slow Electrons

M. T. Normuradov², A. S. Risbaev^{1,*}, J. B. Khujaniyozov¹, D. A. Normuradov^{2,**}

¹Tashkent State Technical University named after I.A. Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Karshi State University, Karshi, 180103 Uzbekistan

*e-mail: rysbaev@mail.ru

**e-mail: normurodovd1989@mail.ru

The formation of thin nanosized films of metal silicides *MeSi* (*Me*: Li, Rb, K and Cs) was studied by electron spectroscopy techniques, scanning electron microscopy, and slow electron diffraction. As a result of high dose (10^{17} cm⁻²) implantation of low-energy (5 keV) Li, Rb, K and Cs ions into Si(111) and Si(100) single crystals and short-term thermal annealing, single-crystal silicide films LiSi, RbSi, CsSi, KSi were created in the near-surface silicon region. The optimal modes of ion implantation and annealing were determined for the formation of thin single-crystal films of metal silicides. The thickness of silicide films was shown to increase with increasing energy of implanted ions and at a fixed energy to be proportion to the square root of the ion dose.

Keywords: silicon single crystals, implantation with high doses of low-energy ions, concentration profiles of atom distribution, thermal annealing, formation of alkali metal films, structure and composition of nanoscale films.

УДК 548.4

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В КВАРЦЕ, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ЦИНКОМ И ОТОЖЖЕННОМ В КИСЛОРОДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2020 г. В. В. Привезенцев^{a, b, *}, А. Н. Палагушкин^b, В. С. Куликаускас^c,
О. С. Зилова^d, А. А. Бурмистров^d, Д. А. Киселев^e, Т. С. Ильина^e,
А. Н. Терещенко^f, А. В. Голубкин^g, А. Ю. Трифонов^h

^a «Научно-исследовательский институт системных исследований РАН», Москва, 117218 Россия

^b Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, 117218 Россия

^c Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^d Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, 111250 Россия

^e Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049 Россия

^f Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^g Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Москва, 105005 Россия

^h Научно-исследовательский институт физических проблем, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2019 г.

После доработки 08.02.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Представлены результаты синтеза наночастиц металлического цинка и его оксида в аморфном кварце, имплантированном ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с дозой $5 \times 10^{16}/\text{см}^2$ и энергией 50 кэВ и отожженном в кислороде с шагом 100°C в течение 1 ч на каждом шаге в диапазоне температур $400\text{--}900^\circ\text{C}$. Для исследования использовались методы электронной растровой и просвечивающей микроскопии в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией и электронной дифракцией, а также атомно-силовая микроскопия, оптическое пропускание и фотолюминесценция. Обнаружено, что после имплантации на поверхности кварца зафиксированы отдельные Zn-содержащие наночастицы размером менее 100 нм, а внутри образцов – наночастицы металлического Zn размером около 3 нм. Установлено, что по мере отжига имплантированный образец просветляется, поскольку происходит постоянный переход от непрозрачной фазы металлического Zn к прозрачным фазам его оксида и силицида. После отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ поверхность кварца становится очень развитой и на ней зафиксированы многочисленные Zn-содержащие наночастицы и кратеры, а в глубине образца формируются наночастицы оксида цинка размером 4.5 нм. При этом на спектре фотолюминесценции образуется пик в форме дублета на длине волны 370 нм, обусловленный фазой ZnO. После отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ происходит деградация оксида цинка и образование фазы силицида цинка (виллемит) Zn_2SiO_4 .

Ключевые слова: кварц, имплантация, отжиг, наночастицы, цинк, оксид цинка.

DOI: 10.31857/S1028096020100167

ВВЕДЕНИЕ

Работы по исследованию оксида цинка проводятся сравнительно давно [1]. Однако наночастицы материалов (в том числе и оксида цинка), синтезированные в различных матрицах, вызывают растущий интерес из-за их специфических физических свойств, значительно отличающихся от свойств объемных материалов. Так, наночастицы металлического Zn могут быть использованы в детекторах УФ-излучения [2]. Наночастицы ок-

сида цинка также играют важную роль, поскольку ZnO является прямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ и большой энергией связи между электроном и дыркой в экситоне порядка 60 мэВ. Поэтому такие наночастицы могут использоваться в источниках УФ-излучения [3] и электролюминесцентных дисплеях [4], которые могут работать до температуры 350°C . В соответствии с другими уникальными свойствами ZnO, например, эффектом адсорбции [5], пьезоэлек-

Таблица 1. Элементный состав образца после имплантации, полученный при обработке спектра, показанного на рис. 1

Элементный состав образца	ат. %	масс. %
SiK _{α1}	20.36	27.87
OK _{α1}	56.71	50.51
ZnK _{α1}	3.06	8.93
СК _{α1}	19.87	12.69
Итого	100.00	100.00

тричеством [6], ферромагнетизмом при комнатной температуре [7] и др., наночастицы ZnO, помещенные в различные матрицы, например, Si, кварц, пленка SiO₂ на Si-подложке, пленка Si₃N₄ на Si-подложке, сапфир, смогут найти применение в различных микроэлектронных устройствах [3]. Ранее наночастицы металлического Zn и ZnO были созданы в кварце, имплантированном Zn с последующим отжигом, как термическим, так и фотонным. Отжиг мог быть проведен как в окислительной среде, так и в вакууме [9–12] при дополнительной имплантации кислорода. Метод имплантации был выбран потому, что он является одним из наиболее чистых и гибких технологических способов и позволяет получать концентрации Zn, которые гораздо выше его предельной равновесной растворимости в различных подложках. Это способствует выпадению цинка в преципитаты после имплантации.

В данной работе приведены исследования структуры и свойств кварца, имплантированного цинком, в процессе формирования наночастиц при высокотемпературном отжиге в кварцевой трубе в потоке кислорода.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокочистые аморфные кварцевые стекла оптического класса толщиной 0.3 мм были имплантированы ионами ⁶⁴Zn⁺ с энергией 50 кэВ и дозой 5 × 10¹⁶/см². Во время имплантации плотность ионного тока была меньше 0.55 мкА/см², чтобы избежать заметного нагрева кварцевой подложки. Затем образцы были подвергнуты последовательному изохронному отжигу в кислороде (скорость потока составляла 250 л/ч) в температурном диапазоне 400–900°C в течение 1 ч с шагом 100°C на каждом шаге.

Образование и структурную эволюцию образцов в процессе термических отжигов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) MIRA3 (TESCAN) в режимах вторичной эмиссии (ВЭ) электронов и обратно рассеянных электронов (ОРЭ), при этом также использова-

лась энерго-дисперсионная спектроскопия (ЭДС). Изучение топологии поверхности образцов проводилось в полуконтактной моде (AC Air Topography) на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) MFP-3D (Asylum Research) с применением кантилевера марки NSG01 (TipsNano) с жесткостью 5.1 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 150 кГц. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программы Gwyddion [13]. Визуализация и идентификация наночастиц осуществлялась путем изучения поперечных сечений образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Tecnai G2 20 S-Twin (FEI) при ускоряющем напряжении 200 кэВ, оснащенного приставкой для регистрации дифракции электронов (ДЭ) и детектором EDAX для использования ЭДС-микроанализа. Прибор был снабжен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF) для работы в сканирующем ПЭМ (СПЭМ) режиме. В этом режиме исследовались ЭДС-карты распределения элементов и определялись размеры наночастиц. С помощью спектрометра Lambda-14 (Perkin Elmer) в диапазоне 200–900 нм были исследованы спектры оптического пропускания (ОП) имплантированного и отожженных образцов. Дополнительная идентификация фаз, полученных при отжигах имплантированных образцов, проводилась с помощью метода фотолюминесценции (ФЛ) при 300 и 10 К в диапазоне 350–800 нм с использованием накачки He–Cd лазером с длиной волны 325 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РЭМ и ЭДС-исследования

На рис. 1 представлены РЭМ-ВЭ (топологический контраст) (рис. 1а) и РЭМ-ОРЭ изображение (так называемый Z-контраст) (рис. 1б). На рис. 1а на поверхности образца кварца наблюдаются отдельные яркие частицы (бугорки) с размером до 100 нм. На рис. 1б те же частицы имеют более светлый оттенок по сравнению с окружающим фоном. Это означает, что в их состав входят элементы более тяжелые, чем элементы матрицы кварца, т.е. Si и O, которые дают более высокую эмиссию электронов по сравнению с фоном. На рис. 2 представлен ЭДС-спектр по кадру, из которого следует, что приповерхностный слой образца после имплантации состоит из нескольких элементов: элементов матрицы Si и O, имплантированного Zn и загрязнений углеводородами C. Содержание этих элементов в атомных и массовых процентах приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что кроме элементов матрицы кварца Si и O, а также имплантированного Zn, дополнительно зафиксировано загрязнение образца углеводородными соединениями C. По-

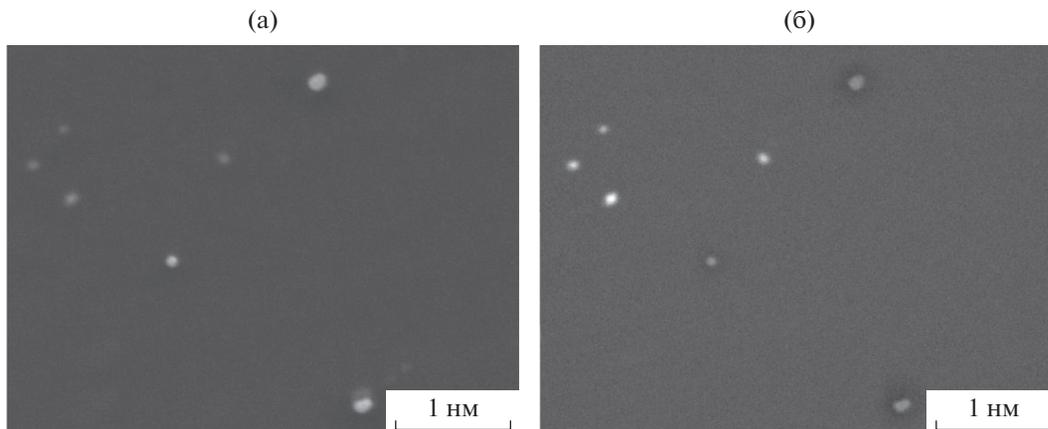


Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности образца кварца после имплантации Zn.

следнее связано с недостаточной очисткой атмосферы вакуумной камеры от паров масла, так как при имплантации мы используем масляную откачку. Из представленных выше результатов следует, что яркие частицы (бугорки) на поверхности кремния после имплантации цинка на рис. 1 содержат Zn. Это могут быть как частицы самого Zn (наиболее вероятно, так как температура имплантации была не выше 70°C), так и его оксида ZnO (что менее вероятно). Возможно также, что наблюдаемая частица представляет их смесь, т.е. на изображении приведена Zn-содержащая частица типа $Zn \cdot ZnO$.

После отжига металлическая фаза цинка переходит в видимом диапазоне света в его прозрачные диэлектрические оксидную и силицидную фазы. Поэтому при РЭМ-исследовании образец сильно заряжается и получить корректные РЭМ-изображения не представляется возможным.

АСМ-исследования

На рис. 3 представлены 2D (рис. 3а) и 3D (рис. 3б) АСМ-изображения поверхности кварца после имплантации Zn. После имплантации поверхность несколько сглаживается за счет распыления, что является общеизвестным фактом. Как видно из этих изображений, поверхность кварца после имплантации цинком достаточно однородна по шероховатости, которая характеризуется следующими параметрами: $R_{ms} = 0.18$ нм, $R_a = 0.14$ нм. Однако на поверхности различаются и отдельные бугорки (светлые пятна на рис. 3а – 2D АСМ-изображение). Эти бугорки можно различить и на 3D АСМ-изображении (рис. 3б).

На рис. 4 представлены 2D (рис. 4а) и 3D (рис. 4б) АСМ-изображения поверхности кварца после отжига в кислороде при температуре 700°C в течение 1 ч. Поверхность характеризуется следующими параметрами: средние значения шероховато-

сти составляют $R_a = 0.25$ нм, $R_{ms} = 0.36$ нм. Из этого следует, что шероховатость поверхности кварца несколько уменьшилась после отжига. Однако, как следует из самих изображений, представленных на рис. 4, несмотря на уменьшение шероховатости в плоскости поверхность структурируется: на ней появляются бугорки и впадины больших по площади размеров, чем после имплантации. Такое структурирование поверхности мы связываем с образованием при отжиге в приповерхностном слое, в частности, вблизи поверхности образца кварца, наночастиц оксида цинка. При этом возможна также диффузия Zn к поверхности образца с образованием его скоплений вблизи поверхности, создающих неровности на самой поверхности. Также возможен вылет цинка в окружающую атмосферу с образованием поверхностных кратеров с размером до 100 нм. Приведенные на вставке к рис. 4 гистограммы распре-

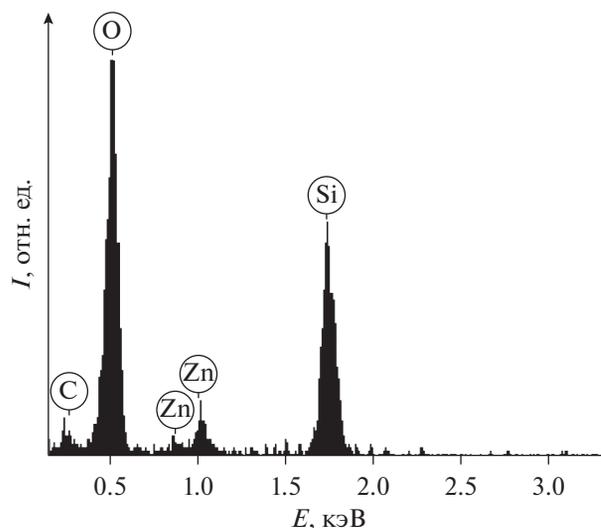


Рис. 2. ЭДС-спектр по кадру на рис. 1.

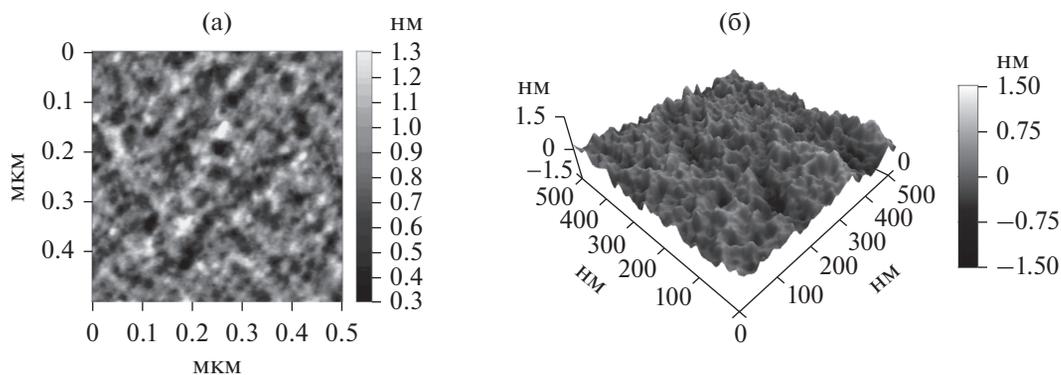


Рис. 3. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения поверхности кварца после имплантации Zn.

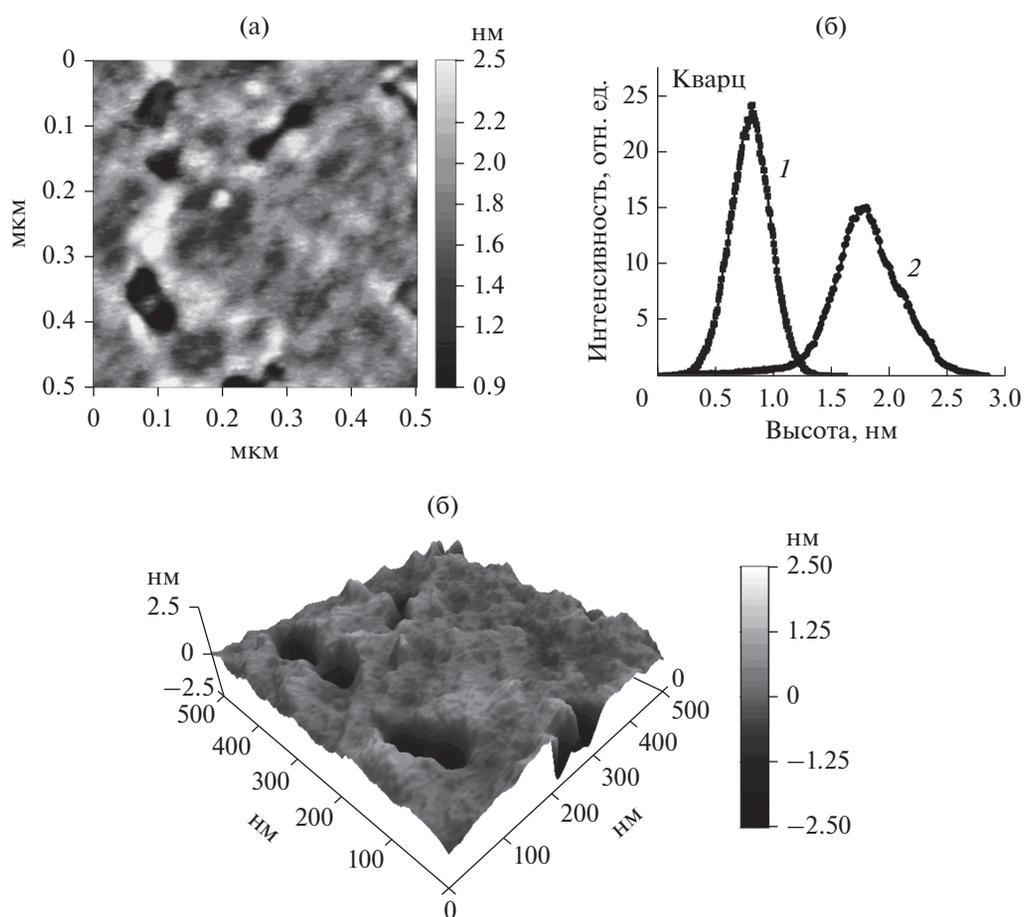


Рис. 4. 2D (а) и 3D (б) АСМ-изображения кварца после отжига в кислороде при 700°C. На вставке представлены высота рельефа после имплантации (1) и после отжига при 700°C (2).

ления высоты рельефа для двух образцов (после имплантации Zn и после отжига при 700°C) подтверждают ранее сделанное заявление об уменьшении общей шероховатости после отжигов.

На рис. 5 приведены топографическое АСМ-изображение и изображение сигнала поверхностного потенциала, полученные в Кельвин-мод

для образца кварца после имплантации цинка при температуре $T = 20-70^\circ\text{C}$. Из полученных изображений следует, что распределение шероховатости на большем кадре (рис. 5а) дает значения $R_{ms} = 0.23 \text{ нм}$, $R_a = 0.18 \text{ нм}$, которые изменились по сравнению с рис. 3а незначительно. Изменение распределения потенциала (рис. 5б), хотя оно

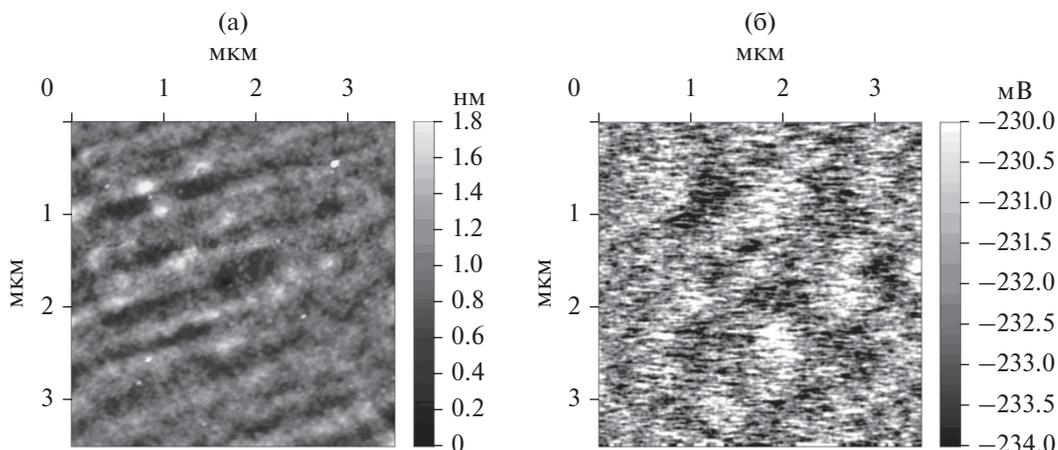


Рис. 5. АСМ 2D-изображения для образца после имплантации Zn, полученные в Кельвин-мод: топографический контраст (а) и распределение поверхностного потенциала (б).

в нашем случае и имеет незначительное (единицы мВ) изменение по кадру, может подтверждать скопление металлических конгломератов Zn после имплантации в приповерхностном слое кварца на глубинах от 20 до 50 нм, что согласуется с моделированием по программе SRIM [14].

Оптическое пропускание

На рис. 6 представлены спектры ОП от УФ-области до края видимой области как для имплантированного, так и для отожженных образцов. В результате имплантации цинка в спектре поглощения создается сильная и широкая полоса (от длины волны около 260 нм до практически ближней инфракрасной области) через всю видимую область, которая приписывается металлической фазе Zn. После отжига при температуре 600°C наблюдается значительно увеличение ОП во всей наблюдаемой области. Небольшой изгиб кривой ОП, наблюдаемый в диапазоне 330–380 нм, при котором ОП снижает скорость роста по всему спектру, приписывается пику поглощения экситонов, связанному с прорастанием в кварце фазы ZnO. После отжига в кислороде при $T = 800^\circ\text{C}$ в спектре ОП сформировался резкий интервал 320–380 нм с постоянным пропусканием, то есть край поглощения исчез из-за полного образования фазы ZnO. Поскольку поглощение в видимой области за счет металлической фазы Zn полностью исчезает, металлические фазы Zn преобразовались в прозрачные фазы ZnO и Zn_2SiO_4 на поверхности образца и внутри него, а в спектре ОП можно увидеть почти постоянную величину в направлении максимума 100%.

Фотолюминесценция

На рис. 7 представлены спектры ФЛ имплантированного (рис. 7а) и отожженного в кислороде образцов (рис. 7б) в температурном диапазоне 400–900°C с шагом 100°C. На вставке изображения можно видеть в имплантированном состоянии очень слабый центр тяжести сигнала ФЛ при 420 нм из-за образования радиационных точечных дефектов и их кластеров как в кварцевой подложке, так и в аморфных металлических наночастицах Zn (гало на электронограмме на вставке к рис. 8б). После первого термического отжига при 400°C сигнал ФЛ несколько возрос, но его максимум несколько сдвинулся со своего места из-за образования ФЛ-полосы, обусловленный дефектами в оксиде цинка (междоузельные атомы цин-

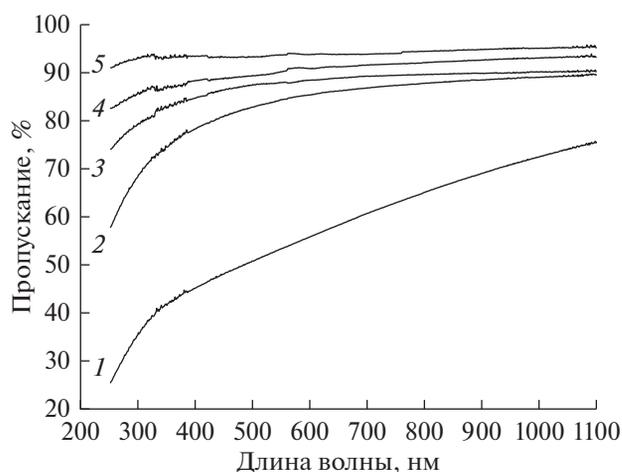


Рис. 6. Спектры оптического пропускания в образцах: после имплантации – 1; после отжигов в течение 1 ч в кислороде при температуре (2), 400, (3) 600, (4) 800°C.

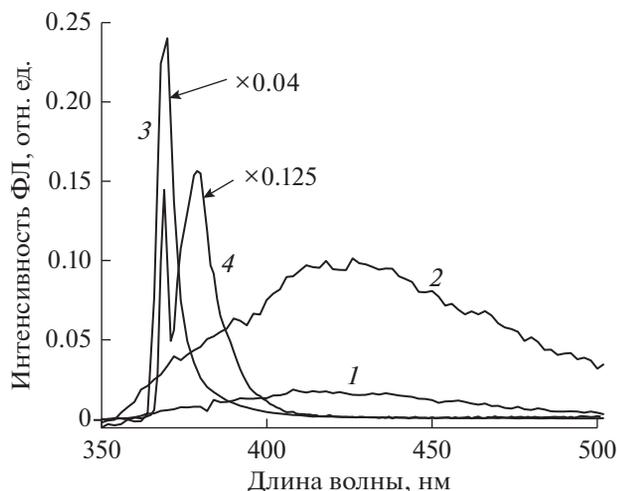


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции для имплантированного Zn и для отожженных в кислороде образцов: после имплантации – 1, после отжига при температуре 400°C – 2, 600°C – 3, 800°C – 4.

ка и кислородные вакансии [2]). Однако после окисления при $T = 600^\circ\text{C}$ был достигнут гигантский максимум ФЛ на длине волны 370 нм, что естественно связано с экситонной рекомбинацией в фазе ZnO.

Таким образом, после отжига в кислороде при этой температуре в течение 1 ч, появляется устойчивая фаза ZnO в кварцевой матрице. После следующего отжига в кислороде в течение 1 ч при температуре 800°C максимум на спектре ФЛ несколько уменьшается, но появляется пик на длине 384 нм – это вторые фоновые реплики. В длинноволновой области после этой стадии отжига

появляется слабый максимум при 520 нм, что обычно связано со стехиометрическими дефектами в самих наночастицах ZnO, главными из которых являются кислородные вакансии и межузельные атомы цинка [2]. Соотношение интенсивности ФЛ между линией экситонной рекомбинации и зеленой полосой ФЛ, обусловленной дефектами, зависит от качества ZnO, и обычно эти две составляющие спектра ФЛ сосуществуют друг с другом. После отжига при $T = 800^\circ\text{C}$ зеленая полоса ФЛ, связанная с дефектами, становится несколько большей, а ее выход – немного меньше. Увеличение интенсивности зеленой полосы может быть связано не только с деградацией фазы ZnO, но и с превращением ее в фазу Zn_2SiO_4 .

Просвечивающая электронная микроскопия

На рис. 8 показаны панорамные изображения ПЭМ (рис. 8а) и ПЭМ ВР (рис. 8б) в середине слоя Zn в приповерхностном слое кварца после имплантации. Яркая светлая полоса на рис. 8а является артефактом, связанным с получением экспериментальных образцов с помощью фокусированных ионных пучков (ФИПов). Область, соответствующая имплантированному цинку, находится ниже и отчетливо видна в середине рисунка (рис. 8а). Согласно расчетным данным по программе SRIM, распределение Zn является нормальным и имеет максимальную концентрацию на глубине проективного пробега $R_p = 40$ нм при страгглинге 15 нм [14]. Область наночастиц Zn хорошо различима и на ПЭМ ВР изображении (рис. 8б), причем аморфное состояние металлических наночастиц Zn подтверждается этим изображением, на котором следы кристаллических

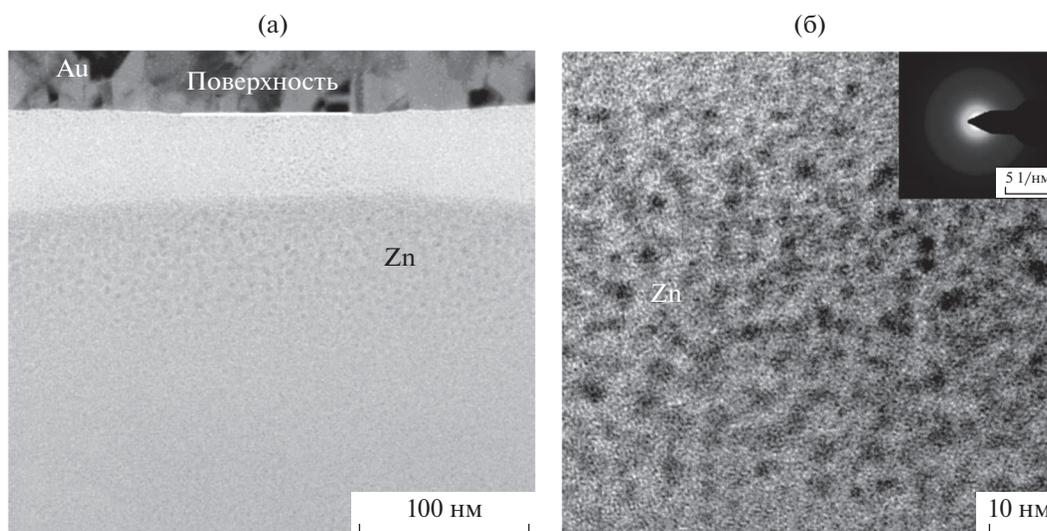


Рис. 8. Панорамное ПЭМ-изображение (а) и ПЭМ- ВР-изображение (б) для имплантированного образца с центром на глубине около 40 нм. На вставке показан образ Фурье для этого изображения.

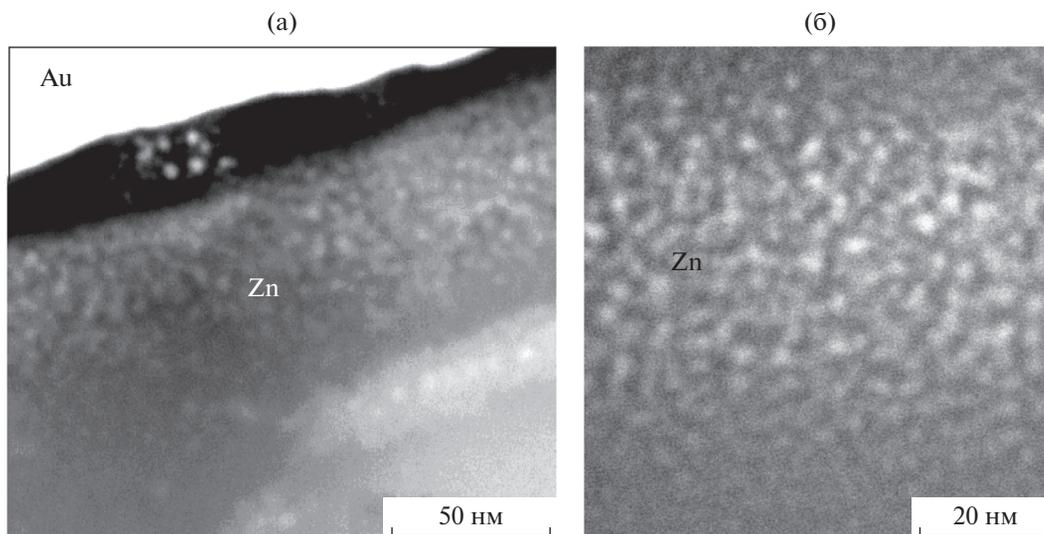


Рис. 9. Панорамное СПЭМ-изображение (а) и СПЭМ- ВР-изображение (б) для имплантированного образца с центром на глубине около 40 нм.

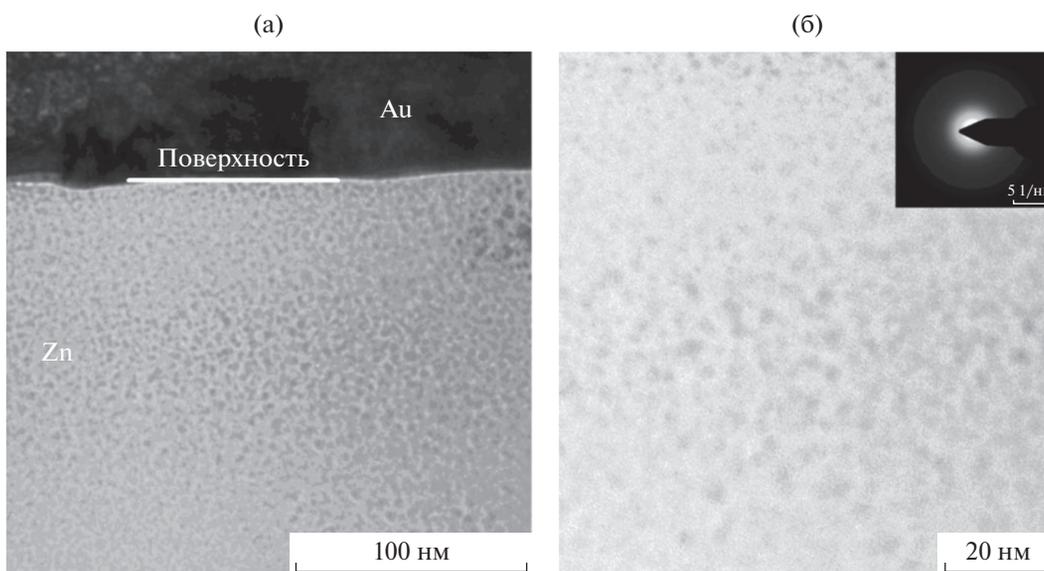


Рис. 10. Панорамное ПЭМ-изображение (а) и ПЭМ- ВР-изображение (б) для слоя с наночастицами цинка в образце, отожженном при 800°С.

плоскостей Zn не просматриваются, а электронограмма соответствующего слоя представляет из себя гало (вставка на рис. 8б).

На рис. 9 показаны панорамное сканирующее ПЭМ (СПЭМ) изображение (рис. 9а) и СПЭМ ВР изображение (рис. 9б) в середине слоя Zn после имплантации. Присутствие Zn в форме наночастиц установлено по изменению контраста на сканирующем ПЭМ (СПЭМ) изображении (рис. 9). Распределение диаметров наночастиц цинка является нормальным и среднее значение диаметра составляет около 3 нм. Это определено на СПЭМ

ВР изображении (рис. 9б) с использованием программы STIMAN 3D [15].

На рис. 10 представлены изображения ПЭМ (рис. 10а) и ПЭМ ВР (рис. 10б) в центре слоя, содержащего Zn, для образца после отжига в кислороде при 700°С в течение 1 ч. На рис. 10а хорошо различимы Zn-содержащие наночастицы. На рис. 10б видно, что эти наночастицы являются аморфными, так как атомные плоскости не просматриваются, а электронная дифракционная картина на вставке рис. 10б представляет собой гало.

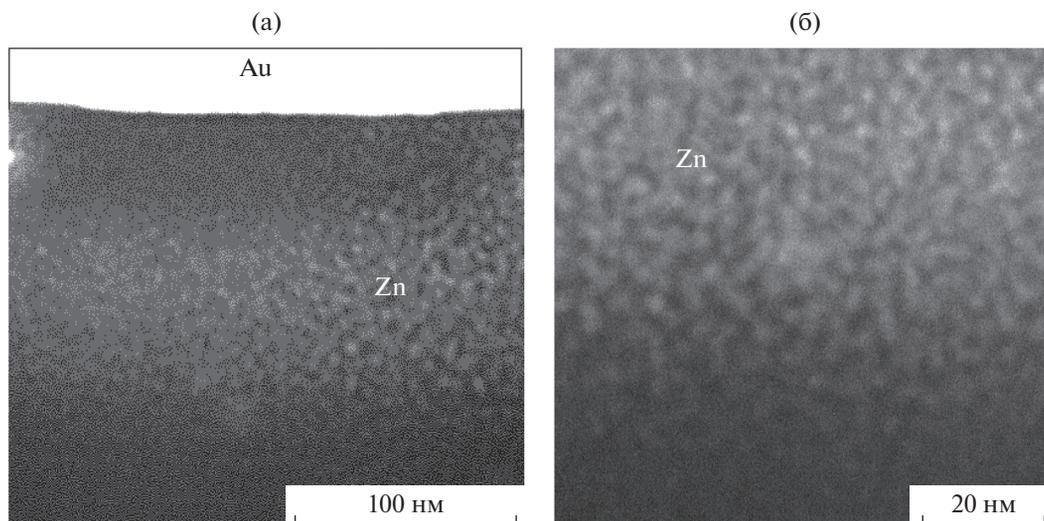


Рис. 11. Панорамное СПЭМ-изображение (а) и СПЭМ- ВР-изображение (б) для слоя с наночастиц цинка в образце, отожженном при 800°С.

На рис. 11 представлены обзорное СПЭМ (рис. 11а) изображение и СПЭМ ВР изображение (рис. 11б) в середине слоя Zn для образца после отжига в кислороде при 800°С в течение 1 ч. Изменение контраста на СПЭМ-изображении свидетельствует о наличии Zn-содержащих наночастицы (рис. 11а) Распределение диаметров Zn-содержащих наночастиц является нормальным и среднее значение диаметра Zn-содержащих наночастиц, определенное по изображению на рис. 11б с использованием программы STIMAN 3D [15], составляет 4.5 нм.

На рис. 12 показан ЭДС-спектр в середине слоя Zn на расстоянии 30 нм от поверхности для образца, отожженного при 700°С в течение 1 ч. На этом спектре мы видим пики $ZnL_{\alpha 1}$ и $ZnL_{\alpha 2}$ при 1.0117 и 1.0347 кэВ, $ZnK_{\alpha 1}$ и $ZnK_{\alpha 2}$ при 8.63886 и 8.61578 кэВ, соответственно, и, наконец, пик

$ZnK_{\beta 1}$ при 9.5720 кэВ. Полученные результаты являются наглядным подтверждением наличия Zn в отожженном образце. Кроме того, на ЭДС-спектре присутствуют пики элементов матрицы кварца, а, именно, Si и O, а также загрязнения углеводородами C. Следует отметить, что примесь меди, входящая в состав оснастки используемого исследовательского оборудования, часто соседствует с цинком, поэтому ее появление на спектре не удивительно.

Наблюдаемые на ПЭМ и СПЭМ после отжига при $T = 700^{\circ}\text{C}$ наночастицы состоят из фазы ZnO. При более высоких температурах отжига (800°С и выше) могут появляться другие силикатные и силицидные фазы цинка, например, $ZnSiO_3$, или $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, или предпочтительнее самая высокотемпературная фаза: виллемит $Zn_2\text{SiO}_4$. Очевидно, что атомы Zn во время высокотемпературного ступенчатого отжига перемещаются из своего положения после имплантации (максимум на глубине $R_p = 40\text{ нм}$) в основном к поверхности, которая является для них неограниченным стоком.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После имплантации кварца ионами $^{64}\text{Zn}^+$ с энергией 50 кэВ и дозой $5 \times 10^{16}/\text{см}^2$ на глубине около $R_p = 40\text{ нм}$ были синтезированы наночастицы аморфного металлического Zn со средним диаметром около 3 нм.

В процессе последовательных изохронных ступенчатых отжигов в кислороде в течение 1 ч на каждом шаге в 100°С в температурном диапазоне от 400 до 900°С происходило просветление образцов, связанное с фазовым превращением металлического Zn в его прозрачную диэлектрическую

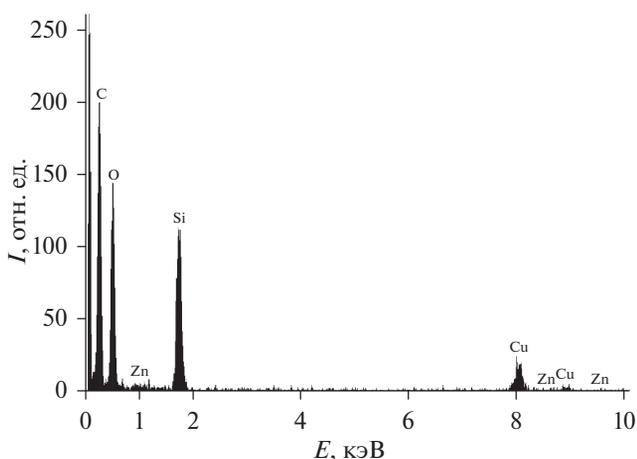


Рис. 12. ЭДС-спектр для образца после отжига при $T = 700^{\circ}\text{C}$.

оксидную (ZnO) и силицидную фазы ($ZnSiO_3$, β - Zn_2SiO_4 и Zn_2SiO_4).

После отжига при $T = 700^\circ C$ Zn-содержащие наночастицы состояли преимущественно из фазы ZnO , имели аморфную структуру и средний размер 4.5 нм.

После отжига при $T = 800^\circ C$ и выше наночастицы состоят преимущественно из фазы Zn_2SiO_4 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНЦ ФГУ “НИИСИ РАН” № 0065-2019-(AAA-A19-119011590090-2). Работа частично финансировалась в рамках госзадания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН и ИФТТ РАН, а также Минобрнаукой РФ для НИТУ “МИСиС” по проекту № 11.9706.2017/7.8. Выражаем благодарность В.Н. Соколову и О.В. Разгулиной за помощь в определении размеров НЧ по программе STIMAN 3D.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка. Получение и свойства, М.: Наука, 1984. 165 с.
2. Özgür Ü., Alivov Ya.I., C. Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
3. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Application. Chichester: Wiley, 2011. 386 p.
4. Amekura H., Kishimoto N. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology / Ed. Zhiming M. Wang. 2009. V. 5. P. 23.
5. Liu Y.X., Y.C. Liu Y.C., Shen D. et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 240. P. 152.
6. Zatsepin D., Zatsepin A., Boukhvalov D.W. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 432. P. 183.
7. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206.
8. Smestad G.P., Gratzel M. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 752.
9. Jiang C.Y., Sun X.W., Lo G.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 263501.
10. Li C., Yang Y., Sun X.W. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 135604.
11. Chu S., Olmedo M., Yang Zh. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 181106.
12. Privezentsev V.V., Makunin A.V., Batrakov A.A. et al. // Semiconds., 2018. V. 52. P. 645.
13. <http://www.gwyddion>.
14. Ziegler J.F., Biersack J.P. SRIM 2008 (<http://www.srim.org>).
15. Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н. // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. С. 1332.

Nanoparticle Formation in Zinc Ion Implanted Quartz during Oxidation at Elevated Temperatures

V. V. Privezentsev^{1, 2, *}, A. N. Palagushkin², V. S. Kulikauskas³, O. S. Zilova⁴, A. A. Burmistrov⁴, D. A. Kiselev⁵, T. S. Ilina⁵, A. N. Tereshchenko⁶, A. V. Golubkin⁷, A. Yu. Trifonov⁸

¹Federal State Institution, Federal Research Center “Scientific Research Institute of System Analysis of the RAS”, Moscow 117218 Russia

²Valiev Institute of Physics and Technology of the RAS, Moscow 117218 Russia

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

⁴National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Moscow, 111250 Russia

⁵National Research Technological University “MISiS”, Moscow, 119049 Russia

⁶Institute of Solid-State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow Region 142432 Russia

⁷Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia

⁸Scientific Research Institute of Physical Problems, Zelenograd, Moscow, 124498 Russia

*e-mail: v.privezentsev@mail.ru

The results of the synthesis of metallic zinc nanoparticles and its oxide in amorphous quartz implanted with $^{64}Zn^+$ ions with an energy 50 keV and a dose of $5 \times 10^{16}/cm^2$ and isochronous annealed in oxygen with a step of $100^\circ C$ for 1 hour at each step in the temperature range of $400-900^\circ C$ are presented. For the study we used the methods of electron scanning and transmission microscopy in combination with energy-dispersive spectroscopy and electron diffraction, as well as atomic force microscopy, optical transmission and photoluminescence. It was found that after implantation, a few Zn-containing NPs with a size of less than 100 nm were fixed on the quartz surface, and metal Zn NPs with a size of about 3nm were fixed inside the sample body. It was established that during the annealing proceeds, the implanted sample becomes more transparent as a constant transition from the opaque phase of metallic Zn to the transparent phases of its oxide and silicide occurs. After annealing at $700^\circ C$, the quartz surface becomes very developed and numerous Zn-containing NPs and craters are fixed on it; zinc oxide nanoparticles with a size of 4.5 nm are formed in the sample body. In this case, a photoluminescence peak in the form of a doublet at a wavelength of 370 nm due to the ZnO phase is formed on the spectrum. After annealing at $900^\circ C$, zinc oxide phase degrades and a willemite phase of Zn_2SiO_4 is formed.

Keywords: quartz, implantation, annealing, nanoparticles, zinc, zinc oxide.

УДК 53.091

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ УСТАЛОСТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА Ti–6Al–4V МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

© 2020 г. М. С. Калиенко^{a, b, *}, А. В. Желнина^a, А. В. Волков^a

^aПАО «Корпорация ВСПО-АВИСМА», Верхняя Салда, 624760 Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: kama@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Усталостная прочность материала при испытании зависит от большого числа параметров, в частности от состояния поверхности. В представленной работе были исследованы образцы из титанового сплава Ti–6Al–4V после механической обработки. Проведена оценка распределения плотности дислокаций и остаточных напряжений методами рентгеноструктурного анализа. Установлено, что поверхностный пластически деформированный слой после точения новым инструментом составляет 30 мкм и увеличивается до 40 мкм при использовании инструмента, имеющего износ. Остаточные напряжения на поверхности составляют –190 МПа и достигают максимального значения –220 МПа в подповерхностном слое после точения усталостного образца изношенным инструментом. Данное распределение остаточных напряжений с пиком на некотором расстоянии от поверхности и дальнейшем снижении до нуля характерно для точеных образцов.

Ключевые слова: титановый сплав, механическая обработка, поверхности, остаточные напряжения, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096020080099

ВВЕДЕНИЕ

Титановый сплав Ti–6Al–4V имеет высокую удельную прочность, хорошее сопротивление коррозии, высокую вязкость разрушения и обладает совместимостью с композитами. Благодаря данным свойствам он широко используется в авиастроении для изготовления различных деталей – от компонентов фюзеляжа до лопаток турбореактивного двигателя. [1]. Большое количество деталей работает при циклических нагрузках, поэтому усталостное разрушение может быть наиболее вероятным. В связи с этим всестороннее изучение вопросов, связанных с усталостным разрушением и испытаниями является важной научно-технической задачей.

Patric J. Golden и др. [2] провели исследование с целью определить влияние подготовки поверхности на вариабельность усталостной жизни сплава Ti–6Al–4V. Усталостная прочность металла была исследована на 122 круглых образцах с различным качеством поверхности при четырех фиксированных нагрузках. Образцы были изготовленные по двум схемам: 1) образцы со сжимающими остаточными напряжениями на поверхности (–200...–250 МПа) после точения и меха-

нической продольной полировки камнем; 2) часть образцов изготовленных по первой схеме были термически обработаны в вакууме при температуре 704°C в течение 1 ч, после чего была проведена электрополировка со съемом 50 мкм с поверхности (образцы без остаточных напряжений на поверхности). В результате работы были сделаны следующие выводы: в ходе повторных испытаний материала в одном структурном состоянии при одной нагрузке наблюдается разброс полученного количества циклов, которой не имеет ни нормального не логнормального распределения вероятности; наблюдается сложная зависимость вероятности разрушения от приложенного напряжения – двойное распределение; разброс значений у образцов после электрополировки в области малоциклового усталости менее чувствителен к прикладываемому напряжению и на количество циклов при испытании, прежде всего, оказывает период до зарождения трещины, который из-за наличия остаточных напряжений больше у механически полированных образцов. В дальнейшем продолжении данной работы [3], было показано, что образование и ориентация усталостной фасетки разрушения влияет на за-

рождение трещины в исследованном двухфазном сплаве. Данное исследование показывает, что на вариативность усталостной жизни сплава Ti–6Al–4V оказывает влияние структура металла и качество поверхности усталостных образцов.

В литературе имеется большое количество работ по исследованию взаимосвязей между механической обработкой и целостностью поверхности [4–8], но работ касающихся вопросов механической обработки при изготовлении усталостных образцов крайне мало. Поэтому целью представленной работы было исследовать качество поверхности усталостных образцов после точения. Эта информация необходима для разработки технологии изготовления усталостных образцов, а именно для определения глубины снимаемого материала при финишной полировке, которая проводится с целью получения требуемой шероховатости поверхности и удаления пластически деформированного слоя, образующегося при точении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проведено на материале прутка из сплава Ti–6Al–4V производства ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА». Круглые усталостные образцы были изготовлены из прутка при использовании новой и изношенной токарной пластины при одинаковых параметрах резания. Механическая обточка образцов проводилась на машине TRAUB model TNA300 с использованием охлаждающей жидкости.

Профиль распределения плотности дислокаций и остаточных напряжений исследован при послойном химическом травлении образцов с последующим исследованием методами рентгеноструктурного анализа [9]. Оценку остаточных напряжений проводили вдоль оси образцов на дифрактометре Bruker D8 Advance методом $\sin^2\psi$, используя дифракционный пик α -фазы титана (21.3), программный пакет Leptos 5.04. Распределение остаточных напряжений представлено без коррекции на релаксацию напряжений и градиент. Рентгеноструктурный анализ профиля дифракционных линий проводили, используя программный пакет TOPAS [10]. Распределение дислокаций на поверхности образцов после точения оценивали посредством измерения ширины на половине высоты (FWHM) дифракционного пика α -фазы титана (21.3).

Исследование поверхности образцов проводили на электронном сканирующем микроскопе FEI Quanta 3D FEG и на оптическом бинокулярном микроскопе Leica MZ12.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новая и использованная ранее токарные пластины представлены на рис. 1. На режущих кром-

ках использованной ранее пластины наблюдается формирование кратеров и характерный налип металла. При точении заготовки происходит изменение геометрии режущих кромок токарной пластины вследствие чего изменяется качество поверхности. На износ инструмента оказывают влияние различные параметры, такие как, геометрия инструмента, материал инструмента и заготовки, их физические, механические и химические свойства, а также параметры среды и резания [11].

Микроструктура исследованных образцов глобулярно-пластинчатого типа, представлена на рис. 2а. На рис. 2б представлены усталостные образцы и их рабочая поверхность, очевидно, что износ инструмента повлиял на топографию поверхности. На точеной поверхности можно видеть регулярные пики и углубления, которые при небольшом увеличении схожи у обоих образцов, рис. 2б, 2г. Период расстояния между протяженными линиями на снимках образцов приблизительно одинаковый и характеризует подачу инструмента. Поперечные риски более выражены на образце точеном новой пластиной, чем после пластины с износом, рис. 2в, 2д. После точения новой пластиной продольная шероховатость Ra составила 0.46 мкм, а после пластины с износом 0.56 мкм, что свидетельствует, что шероховатость увеличилась с износом инструмента. Perez J.I. и др. [12] исследовали влияние износа инструмента на шероховатость и обнаружили, что при увеличении скорости резания шероховатость поверхности сначала растет, а затем снижается с износом инструмента при использовании твердосплавных фрез. Che-Nagon и Jawaid [13] наблюдали похожее поведение, что с износом инструмента поверхность становится более гладкой при точении образцов сплава Ti–6Al–4V.

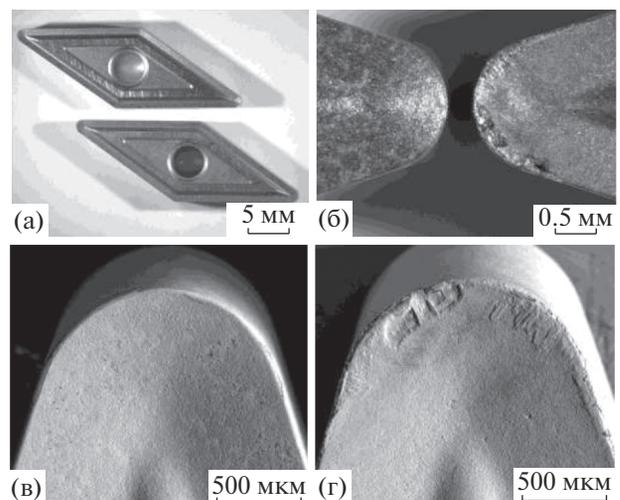


Рис. 1. Снимки токарных пластин с оптического бинокулярного микроскопа (а, б) и снимки, полученные на растровом электронном микроскопе (в, г).

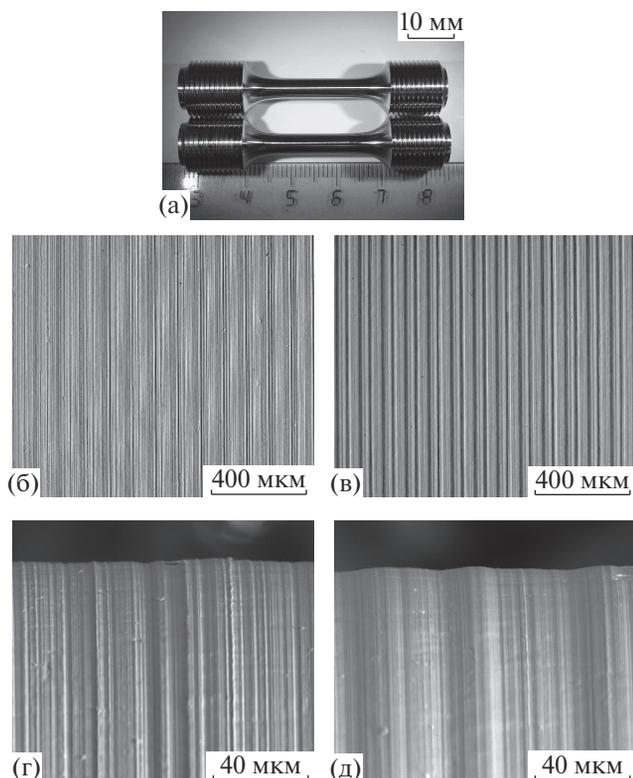


Рис. 2. Точеные усталостные образцы (а) и поверхность после точения: б, в – новой токарной пластиной; г, д – токарной пластиной с износом.

На поверхности точеных усталостных образцов наблюдается повышенная плотность дислокаций, с максимумом на поверхности и снижающаяся вглубь металла, рис. 3а. Плотность дислокаций на поверхности исследованных образцов существенно не отличается, однако, как можно видеть глубина наклепанного слоя на образце возрастает с 30 мкм после точения новой пластиной до 40 мкм на образце, изготовленном токарной пластиной с износом.

При точении усталостных образцов на их поверхности формируются остаточные сжимающие напряжения, уровень напряжений зависит от режима резания и износа инструмента. Для корректной оценки усталостной прочности уровень остаточных напряжений на поверхности усталостных образцов перед испытанием регламентируется в соответствии с требованиями стандартов, предъявляемых заказчиками к материалу. В связи с этим необходимо оценивать распределение остаточных напряжений и профиль плотности дислокаций, формирующихся в поверхностном наклепанном слое для установления толщины снимаемого слоя при финишной полировке. В настоящее время для этих целей широко используется метод рентгеновской дифракции. Однако необходимо правильно интерпретировать полученные результаты и учитывать влияние различных факторов для корректной оценки напряжений [14].

Распределение остаточных напряжений на исследованных образцах представлено на рис. 3б. В поверхностном слое исследованных образцов остаточные напряжения сжимающие. Средний уровень остаточных сжимающих напряжений существенно выше после точения пластиной с износом и имеет значение в пике –220 МПа на расстоянии 5 мкм от поверхности. На глубине порядка 30 мкм остаточные напряжения снижаются до уровня основного металла на обоих образцах. Данная глубина совпадает с глубиной наклепанного слоя на образце, изготовленном новой пластиной и несколько ниже глубины наклепанного слоя после точения пластиной с износом.

Как было установлено в работе [2] средняя продолжительность усталостной жизни меньше у образцов с элетрополированной поверхностью, чем у образцов после механической полировки и наличием сжимающих напряжений. Наблюдаемое отличие максимально в области малоциклового усталости. Однако, в одном из ранних исследований, проведенных L. Wagner и др. [15] было

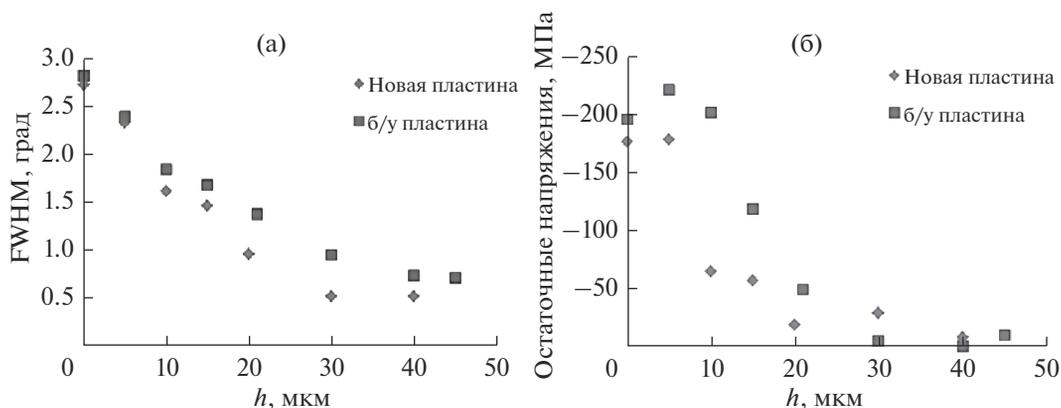


Рис. 3. Распределение плотности дислокаций (а) и остаточных напряжений (б) на поверхности точеных усталостных образцов.

получены результаты свидетельствующие, что усталостная прочность образцов с наклепанным слоем и остаточными сжимающими напряжениями значительно больше, чем у электрополированных образцов, прежде всего, в области многоциклового усталости, что является предметом для научной дискуссии в данной области. Так или иначе, полученные в настоящей работе результаты позволяют обоснованно подойти к выбору технологии изготовления усталостных образцов с требуемым качеством поверхности (целевым уровнем остаточных напряжений и шероховатости поверхности), что обеспечивает получение корректных данных при усталостных испытаниях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование качества поверхности усталостных образцов из сплава Ti–6Al–4V после механической обработки точением методом рентгеноструктурного анализа. После обточки новой токарной пластиной и с износом на поверхности образцов обнаружен наклепанный слой с различным распределением плотности дислокаций и остаточных напряжений. Наблюдается увеличение величины остаточных сжимающих напряжений вблизи поверхности при использовании токарной пластины с износом в сравнении с новой пластиной, соответственно –220 и –190 МПа. Установлено, что поверхностный пластически деформированный слой на образце после точения новым инструментом составляет 30 мкм и увеличивается до 40 мкм при использовании изношенного инструмента. В связи с этим установление взаимосвязи износа инструмента при механической обработке с целостностью поверхности является необходимым для правильной оценки глубины снимаемого слоя при финишном механическом полировании усталостных образцов.

Для рассмотренной в работе технологической схемы изготовления усталостных образцов, рекомендованный режим полировки после точения включает сьем металла 40 мкм с поверхности образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А., Польшкин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран. М.: ВИЛС, 2000. 316 с.
2. Golden P.J., Reji J., Porter W.J. // *Procedia Eng.* 2010. V. 2. P. 1839.
3. Jha S.K., Szczepanski C.J., Golden P.J. et al. // *Int. J. Fatigue.* 2012. V. 42. P. 248.
4. Machado A.R., Wallbank J.J. // *J. Eng. Manuf.* 1990. № 204. P. 53.
5. Nabhani F. // *Rob. Comput. Integr. Manuf.* 2001. V. 17. P. 99.
6. Astakhov V. P. // *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2004. V. 44. P. 637.
7. Klocke F., Soo S., Karpuschewski B. et al. // *CIRP Ann.* 2015. V. 64. P. 581.
8. Wang B., Liu Z. // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2018. V. 98. P. 1925.
9. Cullity B.D., Stuart R. *Elements of X-Ray Diffraction.* New Jersey: Prentice Hall. 2001. 664 p.
10. *TOPAS V4.2, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data – User's Manual.* Karlsruhe, Germany: Bruker AXS. 2008. 68 p.
11. Ezugwu E.O., Da Silva R.B., Sales W.F. et al. // *Encyclopedia of Sustainable Technologies.* 2017. V. 2. P. 487.
12. Perez J.I., Llorente J.I., Sanchez J.A. et al. // *J. Mater. Process. Technol.* 2000. V. 100. P. 1.
13. Che-Haron C.H., Jawaid A.J. // *J. Mater. Process. Technol.* 2005. V. 166. P. 188.
14. Moussaoui K., Segonds S., Rubio W. et al. // *Mat. Sci. Eng. A.* 2016. V. 667. P. 340.
15. Wagner L., Luetjering G., Gerdes C. // *Proceedings of Titanium: Science and Technology.* 1985. P. 2147.

XRD Study of Surface Integrity of Fatigue Specimens Ti–6Al–4V Alloy

M. S. Kalienko^{1,2,*}, A. V. Zhelnina¹, A. V. Volkov¹

¹*PSC VSMPO-AVISMA Corporation, Verkhnyaya Salda, Sverdlovsk region, 624760 Russia*

²*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

*e-mail: kamak@yandex.ru

The fatigue strength of the material depends on a large number of parameters, in particular on the surface integrity. In the present work, specimens of Ti–6Al–4V titanium alloy after machining were investigated. The distribution of dislocation density and residual stresses was estimated by X-ray analysis. The results showed that the depth of plastically deformed layer increased from about 30 μm for a new tool to about 40 μm for a worn tool. It was found that the compressive residual stress at the surface is –190 MPa and the highest value is –220 MPa in subsurface of specimen machined by a worn tool. This distribution of residual stresses, which increases to a peak value from surface to some depth and then decreases, complies with the characteristic curve of residual stress field.

Keywords: titanium alloy, machining, residual stress, cutting tool, X-ray analysis.

УДК 548.31

АВТОМАТИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИИ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2020 г. О. И. Васин^а, В. В. Новикова^б, А. К. Кулыгин^{б, *}, А. С. Авилов^{б, **}

^аКраснодарское высшее военное училище им. генерала армии С.М. Штеменко,
Краснодар, 350063 Россия

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

*e-mail: kuligin57@gmail.com

**e-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 04.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

В работе использована предложенная ранее авторами идея о независимости первого координационного числа в структуре аморфного вещества от амплитуды тепловых колебаний атомов около положения равновесия. Разработан соответствующий алгоритм и создана программа, позволяющая вычислять в автоматическом режиме функцию радиального распределения (ФРР) атомов. Программа рассчитывает коэффициент нормировки интерференционной функции, вычитает фон некогерентного рассеяния. Тестирование и отладка программы и алгоритмов осуществлялись методом электронографии на тонких пленках хорошо изученного аморфного германия. В качестве исследуемого вещества были взяты тонкие пленки триоксида вольфрама, полученные пиролизом. Результаты построения ФРР показали необходимость корректирования атомной модели WO_3 . Экспериментальные кривые интенсивностей для обоих веществ получены с помощью, развитой авторами прецизионной системы измерения электронограмм в электронографе ЭМР-102. Развитые алгоритмы и методы расчета не зависят от типа излучения (дифракция электронов, нейтронов или рентгеновских лучей) и позволяют рассчитывать первое координационное число с точностью до нескольких процентов.

Ключевые слова: аморфные материалы, электронография, электронный дифрактометр, функция радиального распределения, ближний порядок.

DOI: 10.31857/S1028096020090204

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные материалы представляют большой научный и практический интерес. Это связано с большим набором их физико-химических свойств и связанных с ним практических применений, а также с особенностями технологий их изготовления, часто более дешевых и простых по сравнению с изготовлением кристаллических объектов. Безусловный научный интерес представляет объяснение реальных физических свойств, напрямую зависящих от атомной и микроструктуры аморфных материалов.

Атомная структура аморфных материалов характеризуется так называемым “ближним порядком”, с которым связана и специфическая дифракционная картина, состоящая из широких

максимумов (гало). Отсутствие узких (как в случае кристаллов) дифракционных максимумов свидетельствует об отсутствии или незначительном проявлении в исследуемой структуре дальнего порядка.

Для кристаллов информацию о структуре дальнего порядка можно получить по дифракционной картине, измеренной даже с очень низкой точностью, например, зарегистрированной на фотопластинке с незначительным динамическим диапазоном и большой нелинейностью (как это было до появления электронных систем регистрации). Это связано с большой избыточностью информации, содержащейся в интенсивности независимых рефлексов, что дает возможность провести уточнение по массиву интенсивности ре-

флексов, выявить и скомпенсировать неточности определения координат и интенсивностей отдельных рефлексов по остальному массиву данных, отбраковать часть рефлексов ввиду низкой точности измерения.

С аморфными структурами ситуация принципиально иная. Здесь для получения значимой информации важен каждый отдельный участок дифракционной картины, и возможность отбраковки части экспериментальных данных и сравнительного анализа дублирующейся информации фактически отсутствует. В этом случае также затруднен анализ и сопоставление разных данных, т.к. структура аморфного вещества (в отличие от кристаллического) с одним и тем же стехиометрическим составом может значительно зависеть от условий получения и после этого изменяться со временем в зависимости от условий хранения. Это делает затруднительным точное воспроизведение условий эксперимента и получаемых результатов даже в рамках одной лаборатории, не говоря уже о сравнении результатов разных авторов. Важной составной частью дифракционного эксперимента является точность измерения дифракционных картин, от которой зависит не только надежность получаемой информации о структуре, но и возможность построения детальной модели (включая дефекты, включения и т.п.) и построения теоретических моделей связи атомной структуры с физическими свойствами.

Теоретические основы анализа дифракционных картин аморфных материалов разработаны давно, однако получаемые экспериментальные данные (межатомные расстояния, координационные числа, тепловые параметры, химический и фазовый состав) имели невысокую точность и большой разброс в разных экспериментах [1–11]. Обычный путь структурного анализа аморфных материалов: получение дифракционных картин (с помощью дифракции электронов, рентгеновских лучей или нейтронов), построение с помощью преобразования Фурье функции радиального распределения (ФРР) или парных корреляционных функций (ПКФ) и построение модели структуры на основе представлений о “ближнем порядке”.

Ранее авторами был предложен метод, позволяющий более точно вычитать некогерентный фон из экспериментальной кривой интенсивности и вычислять коэффициент нормировки при построении ФРР [12, 13]. В данной работе развит новый алгоритм построения ФРР, позволяющий автоматически в процессе одного вычисления вычесть фон, вызванный неупругим рассеянием, всегда присутствующим на дифрактограммах,

уточнить коэффициент нормировки и автоматически вычислять первые координационные числа (число ближайших соседей в первой координационной сфере и межатомные расстояния в ней). Алгоритм не зависит от типа излучения и в этом смысле является общим, теоретически позволяя получать данные о межатомных расстояниях и координационных числах не только в электронографических экспериментах, но и в рентгеновских, нейтронных и др. Это дает возможность сравнить данные между собой и на фоне общих данных выявить тонкую структуру рассеивающей материи, характерную для каждого типа излучения (в частности, распределения электростатического потенциала для электронно-дифракционных данных или электронной плотности для рентгеновских).

Авторами ранее [14, 15] описана разработанная новая система измерения интенсивностей методом электронной дифракции на базе электронографа ЭМР-102, позволяющая существенно повысить статистическую точность измерения и на два порядка по сравнению, например, с Imaging plates (изображающими пластинами) или ПЗС-матрицами (ПЗС – прибор с зарядовой связью) повысить пространственное (угловое) разрешение при измерении. В данной работе развита идея прецизионного построения ФРР и использована новая система измерения для создания автоматизированного метода построения ФРР.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основное уравнение, по которому рассчитывается ФРР аморфных веществ $\rho(r)$ (например, [4, 6]), имеет следующий вид:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_{s_1}^{s_2} s i(s) \exp(-bs^2) \sin(sr) ds. \quad (1)$$

Здесь r – расстояние между атомами, $\rho(r)$ и ρ_0 – радиальная и средняя атомные плотности; $\rho_0 = d/(Mm_0)$, где d – массовая плотность, m_0 – масса атома водорода, M – относительная молекулярная масса вещества; $s = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ – угловой множитель, где 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения, $\exp(-bs^2)$ – температурный множитель, b – температурный коэффициент, характеризующий тепловое движение и среднеквадратическое смещение атомов около положения равновесия, $i(s)$ – нормированная интерфе-

ренционная функция, определяемая из дифракционного эксперимента:

$$i(s) = \alpha_0 \frac{I_{\text{Э}}(s) - I_{\text{С}}(s)}{\sum f^2(s)}, \quad (2)$$

где $I_{\text{Э}}(s)$ — экспериментально измеренная дифракционная кривая, $I_{\text{С}}(s)$ — результат усреднения (сглаживания) кривой $I_{\text{Э}}(s)$ с помощью специально подобранного алгоритма, $f(s)$ — амплитуда атомного рассеяния, а $f^2(s)$ — интенсивность атомного рассеяния или сумма интенсивностей рассеяния входящих в структуру атомов разного сорта в соответствии с известным или предполагаемым (уточняемым) стехиометрическим составом исследуемого вещества, α_0 — коэффициент нормировки, зависящий от условий эксперимента и шкалы представления исходных данных (дробь в правой части формулы фактически представляет собой ненормированную интерференционную функцию). В расчетах используется алгоритм сглаживания, который адаптируется под конкретные параметры системы измерения, тестируется на известных структурах и затем применяется к неизвестным.

Пределы интегрирования s_1 и s_2 определяются условиями эксперимента и соответствуют границам измерения дифракционных интенсивностей. От этих значений зависит качество построения ФРР. Параметр s_1 определяет нижнюю границу измерений и влияет на форму и положение координационных максимумов на ФРР. В то же время значения s_2 значительно влияют на появление и величину ложных максимумов, а также на площадь под координационными пиками. Границу s_2 используют для выявления положения “ложных” максимумов, которые возникают из-за так называемого “эффекта обрыва” и неточностей экспериментальных измерений распределений интенсивностей на дифрактограммах.

Для вычисления интеграла в (1) необходимо определить экспериментальную кривую рассеяния $I_{\text{Э}}(s)$ и предельно точно оценить вклад фона, связанного с некогерентным рассеянием. Средняя кривая $I_{\text{С}}(s)$ включает в себя как фон, вызванный неупругим рассеянием, так и суммарное молекулярное рассеяние, определяемое суммой рассеяния отдельных атомов $f^2(s)$ в соответствии с формулой молекулы. Прием с проведением средней линии использовался в большом количестве структурных исследований аморфных объектов [6–8]. Однако плохое согласие координационных чисел, полученных разными авторами для одного и того же вещества, несмотря на то что положения максимумов на кривых ФРР хорошо совпадают (например, табл. 1 в [7]), свидетельствует об

отсутствии надежного способа нормировки интенсивности в методе ФРР. В [12] была высказана идея метода нахождения точного значения коэффициента нормировки $\alpha = \alpha_0$. При различных, но достаточно малых значениях температурного параметра b , кривые ФРР, рассчитанные по (1), должны давать одинаковые значения координационных чисел. Физически это означает, что структура аморфного или жидкого состояния стабильна в некотором температурном интервале, поскольку параметром b фактически задается приращение среднеквадратичного смещения атомов, а множителем $\exp(-bs^2)$ в (1) учитывается влияние изменения температуры на $I_{\text{Э}}(s)$ и, в конечном счете, на ФРР.

В работе [12] также проведена оценка допустимых границ вариации теплового параметра с использованием соотношений, полученных в [13] на основе теории Дебая–Уоллера. Так, верхняя граница параметра b зависит от характера тепловых колебаний атомов, температуры исследуемого образца T и определяется областью температурной стабильности фазы, которая может быть определена теоретически, если известна температура кристаллизации или структурной перестройки исследуемой фазы T^* .

В изотропном дебаевском приближении для твердого тела интенсивность дифракционных отражений пропорциональна множителю $\exp(-\langle \sigma^2 \rangle s^2)$, где $\langle \sigma^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение атома. Из условия стабильности фазы следует, что при увеличении теплового параметра b до некоторого большого значения, при котором возможен т. н. “перегрев фазы”, координационное число не изменяется. Это позволяет определить диапазон параметра b и координационное число, как показано в работе [12]. Расчеты, проведенные в [12], показали, что данный подход дает ошибку определения b не более 5%. Описанный алгоритм, в принципе, не зависит от типа излучения и, в этом смысле, является общим.

ТЕСТИРОВАНИЕ ПРОГРАММЫ

Алгоритм проверен на хорошо изученном аморфном веществе (аморфном германии) и использован при уточнении структуры ближнего порядка в аморфном триоксиде вольфрама WO_3 . Одновременно проверяли некоторые соотношения, связанные с процессом построения ФРР, необходимые при анализе качества построения. Дифракционные исследования проводили в электронографе ЭМР-102 при ускоряющих напряжениях 100 и 75 кВ с использованием модифицированных систем позиционирования, реги-

страции и обработки данных, разработанных в [14, 15]. В системе регистрации применен преобразователь напряжения измерительный E20-10 (производства ООО “Л Кард”) со специально разработанной для данной задачи прошивкой. Тонкие пленки аморфного германия были получены методом вакуумного ($\sim 10^{-5}$ Торр) распыления из вольфрамовой корзиночки на подложки из тонкой (~ 5 нм) пленки углерода, нанесенной на медные сеточки. Для угловой калибровки кривых интенсивностей германия были изготовлены калибровочные образцы BaF_2 по такой же методике. Все электронограммы измерены с помощью разработанной авторами системы [14] со статистической точностью не хуже 0.5% и разрешением примерно 0.6 угл. с. Фактически для каждой электронограммы было проведено несколько сотен независимых одномерных сканирований в течение 2–5 ч с автоматическим контролем воспроизводимости результатов. Интенсивность определяли путем подсчета единичных событий регистрации электронов фотоэлектронным умножителем (ФЭУ), что составляло от 10^9 до 10^{10} таких событий на одну электронограмму. Временное разрешение ФЭУ составило 18 нс. В процессе измерений опрос состояния ФЭУ проводился с частотой 60 МГц (т.е. с периодом 16.7 нс, что меньше 18 нс).

К полученным в результате измерения кривым $I_3(s)$ (уравнение (2)) применяли фильтрацию с целью устранения высокочастотных помех различного происхождения, влияющих на регистрируемые значения $I_3(s)$ и s . Использовался двусторонний фильтр Баттерворта (функция *filfilt* из пакета программ SciPy). Функция $I_C(s)$ включает в себя молекулярное рассеяние и некогерентный фон. Вокруг нее осциллирует $I_3(s)$, поэтому $I_3(s)$ рассчитывали путем многократного сглаживания экспериментальной кривой.

Как было сказано выше, суть метода и связанного с ним алгоритма заключается в том, что при точном значении коэффициента нормировки $\alpha = \alpha_0$ кривые ФРП, рассчитанные по (1), должны давать одинаковые координационные числа при различных, но малых значениях b . Значения b для пленок германия при уточнении коэффициента нормировки и первого координационного числа менялось от 0.0055 до 0.010 \AA^2 , т.е. в пределах, которые оценивались в соответствии с критериями, описанными выше. Для известной массовой плотности аморфного германия (5.46 г/см^3) были уточнены значения коэффициента нормировки (0.0153), число ближайших атомных соседей (3.89) и радиус первой координационной сферы (2.53 \AA), которые (с точностью до $\sim 3\%$) совпали с известными в литературе [5–8].

РАСЧЕТ ФРП ДЛЯ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ WO_3

Развитое для рассмотренного алгоритма программное обеспечение было использовано при уточнении атомной структуры аморфного триоксида вольфрама, интерес к которому связан с проявлением в нем электрохромного эффекта. Этот эффект проявляется и в аморфном состоянии. Структура аморфных пленок была изучена в [16]. В работе для аморфных пленок, приготовленных методом пиролиза, было получено первое координационное число, равное 5.5, т.е. несколько меньше по сравнению с кристаллическим состоянием (6).

В настоящей работе было принято решение: повторить структурные исследования аморфных пленок WO_3 , полученных в процессе пиролиза, с помощью развитой методики.

Известно, что в кристаллическом состоянии при комнатной температуре это соединение имеет моноклинную структуру. Аморфные пленки триоксида вольфрама были получены методом пиролиза карбонила вольфрама $\text{W}(\text{CO})_6$. В качестве подложек применяли свежие сколы NaCl. Полученные пленки отделяли в дистиллированной воде от подложек и наносили на медные сеточки. Дифрактограммы измеряли прецизионным методом [14]. Дальнейшая обработка осуществлялась по описанной выше методике. Типичная дифрактограмма тонкой пленки WO_3 приведена на рис. 1. Значения координационных чисел определялись как площадь под графиком в районе соответствующего максимума, ограниченная по горизонтальной оси соседними минимумами. На рис. 2, 3 приведены последовательные результаты построения ФРП с помощью разработанной программы. На рис. 3а ФРП показана изолиниями для соответствующих значений r и b , отложенных по координатным осям, для каждой изолинии указано значение $4\pi r^2 \rho(r, b)$ в единицах $1/\text{Å}$. Видно, что при изменении b меняется форма координационных пиков, но не их положение на ФРП по оси r . На рис. 3б для каждого пика (интервала между соседними минимумами) построена интегральная кривая (тонкая линия) и подписаны значения интегралов, соответствующие координационным числам. Пунктирной линией для сравнения показана “средняя” кривая радиального распределения $4\pi r^2 \rho_0$, соответствующая средней атомной плотности ρ_0 .

В отличие от результатов, полученных в работе [16], где первое координационное число составляет 5.5, в настоящем исследовании оно существенно ниже и равно 4.03, не смотря на то, что

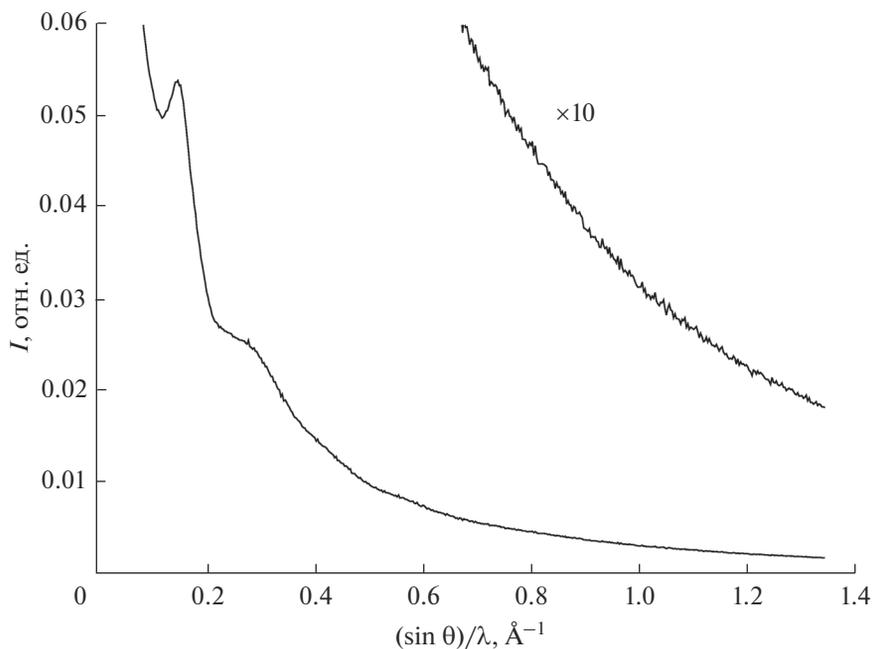


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пленки WO_3 , полученной методом пиролиза.

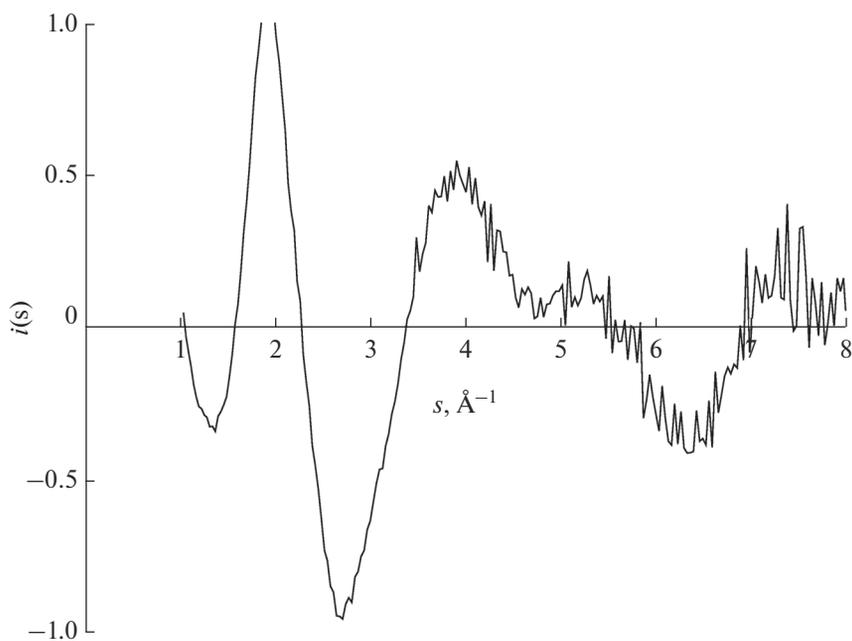


Рис. 2. Нормированная интерференционная функция $i(s)$, полученная в процессе уточнения для аморфной пленки WO_3 .

радиусы первой координационной сферы, соответствующие расстоянию между атомами вольфрама и кислорода (по результатам обеих работ) достаточно близки: 1.95 [16] и 1.79 \AA . Вторая координационная сфера по данным [16] имеет радиус

3.06 \AA (в настоящей работе 2.95 \AA), третье координационное расстояние в [16] равно 3.93 \AA (в настоящей работе 3.72 \AA). Последнее расстояние соответствует межатомному расстоянию атомов W. Известно, что кристаллическая структура

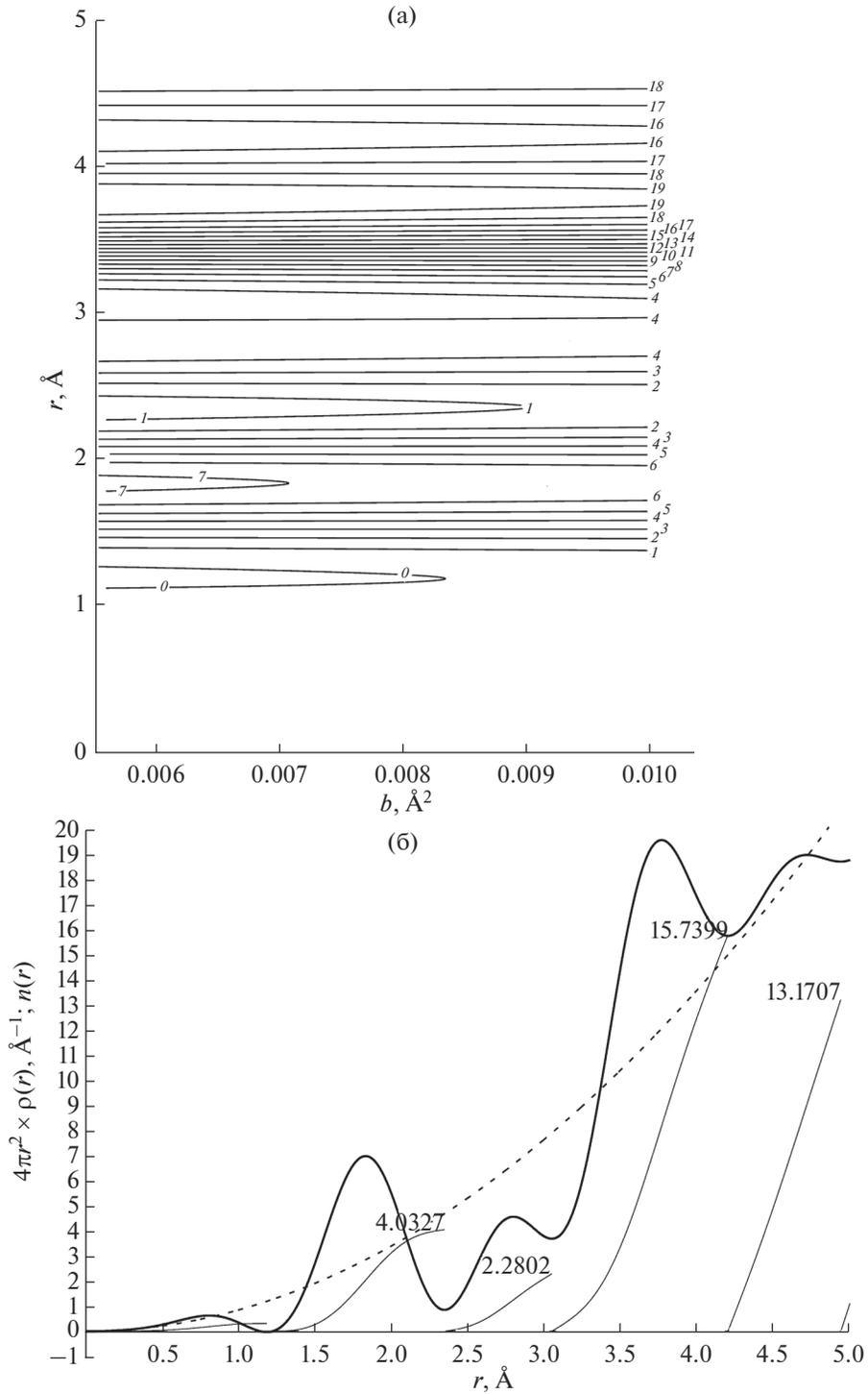


Рис. 3. Функция радиального распределения $\rho(r)$ для аморфной пленки WO_3 , полученной в процессе пиролиза: а – $\rho(r)$ в зависимости от теплового параметра b (числовые значения $\rho(r, b)$ показаны изолиниями, подписи к которым даны в единицах $4\pi r^2 \rho(r, b), \text{\AA}^{-1}$); б – $\rho(r)$ для значения теплового параметра $b = 0.007552 \text{\AA}^2$, ее интегральные кривые ($n(r)$, тонкие линии) и значения интегралов по пикам (равные координационным числам n_1, n_2, n_3, n_4 , значения которых подписаны рядом с интегральными кривыми), а также средняя кривая $4\pi r^2 \rho_0(r), \text{\AA}^{-1}$ – пунктир; масштабы n, r и ρ_0 выбраны так, чтобы числовые значения по оси ординат совпадали.

WO_3 построена из октаэдров WO_6 , соединенных между собой вершинами и образующих структуру типа ReO_3 . Небольшое уменьшение первого координационного числа 5.5 авторы [16] связывают с тем, что наиболее вероятный элемент структуры, построенный на основании ФРП, представляет собой линейную ассоциацию, состоящую из трех элементов: двух четырехугольных пирамид и одного октаэдра. В результате нарушения стехиометрии этого оксида образуются структуры сдвига, в которых помимо вершинных контактов октаэдров WO_6 появляются реберные контакты. По-видимому, результаты настоящего исследования позволяют уточнить структуру аморфного WO_3 , получаемого методом пиролиза, путем построения модели, включающей в себя изменения наиболее вероятного элемента структуры, полученного в [16] при сохранении стехиометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе использована предложенная ранее авторами идея о независимости первого координационного числа в структуре аморфного вещества от амплитуды тепловых колебаний атомов около положения равновесия. Разработан соответствующий алгоритм и создана программа, позволяющая вычислять в автоматическом режиме функцию радиального распределения атомов. Программа автоматически вычитает фон некогерентного рассеяния, рассчитывает коэффициент нормировки и первые координационные числа (число ближайших соседей и радиус первой координационной сферы). Тестирование и отладка программы и алгоритмов осуществлялись методом электронографии на тонких пленках хорошо изученного аморфного германия. В качестве исследуемого вещества были взяты тонкие пленки триоксида вольфрама, полученные пиролизом. Результаты построения ФРП показали необходимость корректирования атомной модели WO_3 . Экспериментальные кривые интенсивностей для обоих веществ получены с помощью развитой авторами прецизионной системы измерения электронограмм в электронографе ЭМР-102. Развитые алгоритмы и методы расчета не зависят от типа излучения (дифракция электронов, нейтронов или рентгеновских лучей) и позволяют рассчитывать первое координационное число с точностью до нескольких процентов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035). Авторы выражают также благодарность А.Л. Толстихиной за получение и предоставление образцов триоксида вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Warren B.E.* // Phys. Rev. B. 1934. V. 45. P. 657.
2. *Egami T., Billinge S.J.L.* Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. New York: Pergamon Press, Elsevier Ltd., 2003. 513 p.
3. *Petkov V.* // Mater. Today. 2008. № 11. P. 28.
4. *Вайнштейн Б.К.* // Кристаллография. 1957. Т. 2. Вып. 1. С. 29.
5. *Набитович И.Д., Стецев Я.И., Волощук Я.В.* // Кристаллография. 1967. Т. 12. Вып. 3. С. 584.
6. *Татарнинова Л.И.* Электронография аморфных веществ. М.: Наука, 1972. 104 с.
7. *Стецев Я.И.* // Кристаллография. 1973. Т. 8. Вып. 2. С. 257.
8. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980. 328 с.
9. *Kliava X. J.* // Phys. C: Solid State Phys. 1982. V. 15. P. 7017.
10. *Gurman S.J.* // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 1541.
11. *Захаров В.П., Герасименко В.С.* Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев: Наукова Думка, 1976. 280 с.
12. *Васин О.И., Гладышева Г.И., Дагман Э.И.* // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 446.
13. *Джэймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 572 с.
14. *Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 325.
15. *Кулыгин А.К., Кулыгин К.В., Авилов А.С.* // Труды двенадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара “Актуальные проблемы физики конденсированных сред”, 29–30 октября 2019 г. С. 63.
16. *Олевский С.С., Сергеев М.С., Толстихина А.Л. и др.* // ДАН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1.

Automation of Radial Distribution Function Construction Method for Investigation of Amorphous Substances Structure

O. I. Vasin¹, V. V. Novikova², A. K. Kulygin^{2, *}, A. S. Avilov^{2, **}

¹*Krasnodar Higher Military School named after Army General S.M. Stemenko, Krasnodar, 350063 Russia*

²*Institute of Crystallography named after A.V. Shubnikov FNIC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 111333 Russia*

**e-mail: kuligin57@gmail.com*

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

The work uses the idea proposed earlier by the authors about non-dependence of the first coordination number in the structure of amorphous substance on the amplitude of thermal oscillations of atoms near the equilibrium position. A corresponding algorithm has been developed and a program has been created, which allows to calculate in automatic mode the radial distribution function (RDF) of atoms. The program calculates the normalization coefficient of the interference function, subtracts the background of incoherent scattering. Testing and debugging of the program and algorithms were carried out by the method of electron diffraction structure analysis on thin films of well-studied amorphous germanium. As the studying substance, tungsten trioxide thin films obtained by pyrolysis were taken. The results of the RDF construction showed the need to correct the atomic WO₃ model. Experimental intensity curves for both substances are obtained using a precision system of measurement electron diffraction patterns developed by the authors of the electron diffractometer EMR-102. Developed algorithms and calculation methods do not depend on the type of radiation (diffraction of electrons, neutrons or X-rays) and allow to calculate the first coordination numbers with accuracy to several percent.

Keywords: amorphous substances, electron diffraction structure analysis, electron diffractometer, radial distribution function, short range order.