

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 10, 2022

Концепция испытательного стенда криогенного замедлителя компактного источника нейтронов <i>М. В. Булавин, А. В. Галушко, В. А. Скуратов, К. А. Мухин, А. Ыскаков</i>	3
Многослойный высокоэффективный сцинтилляционный счетчик нейтронов на основе SiPM и органического световода <i>Д. Н. Трунов, В. Н. Марин, Р. А. Садыков, С. Н. Аксенов, Е. В. Алтынбаев, В. С. Литвин</i>	10
Строительство установки спин-эхо малоуглового рассеяния нейтронов для реактора ПИК <i>Ю. О. Четвериков, Л. А. Аксельрод, С. В. Григорьев, В. Краан, А. А. Сумбатян, А. В. Нагорный, В. В. Тарнавич</i>	16
Исследование гелимагнетизма в сверхрешетке Dy/No методом нейтронной рефлектометрии <i>Д. И. Девятериков, Е. А. Кравцов, В. В. Пролядо, В. Д. Жакетов, Ю. В. Никитенко</i>	24
Формирование микроструктур с заданным 3D-профилем на основе эпитаксиальных пленок редкоземельных феррит-гранатов методом ионного травления <i>О. А. Томилина, А. А. Сыров, С. В. Томилин, В. Н. Бержанский</i>	29
Особенности упорядочения Ni/Co в кристаллической структуре $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) <i>Н. В. Урусова, М. А. Сёмкин, А. Носер, А. Н. Пирогов</i>	34
Структурные особенности механически деформированных ядер HeLa, наблюдаемые методом атомно-силовой микроскопии <i>В. Ю. Байрамуков, М. В. Филатов, Р. А. Ковалев, Р. А. Пантина, С. В. Григорьев, Е. Ю. Варфоломеева</i>	42
Изучение состава неконтролируемых примесей и профилей их распределения на границе раздела Ni–CdS <i>А. А. Абдувайитов, Х. Х. Болтаев, Г. А. Розиков</i>	48
Влияние ионной стимуляции на формирование композитных углеродных покрытий с серебряными включениями, получаемых методом импульсно-плазменного осаждения <i>И. А. Завидовский, О. А. Стрелецкий, О. Ю. Нищак</i>	52
Термостимулированная десорбция водорода из титана, сплава циркония Zr–1% Nb и тонкопленочной системы Ti/Zr–1% Nb <i>В. С. Сыпченко, Н. Н. Никитенков, Ю. И. Тюрин</i>	59
Модификация поверхности пленок теллурида свинца–олова ионами аргона с низкой энергией <i>С. П. Зимин, И. И. Амиров, В. В. Наумов, Я. Д. Белов, Е. Abramof, Р. Н. О. Rappi</i>	66
Особенности окисления GaAs, облученного ионами Ar^+ <i>А. П. Солоницына, Е. А. Макаревская, Д. А. Новиков, В. М. Микушкин</i>	75
p – n -Структура, создаваемая на поверхности n -GaAs низкоэнергетическими ионами Ar^+ <i>Е. А. Макаревская, Д. А. Новиков, В. М. Микушкин, В. С. Калиновский, Е. В. Контрош, И. А. Толкачев, К. К. Прудченко</i>	81
О моделировании и качественном анализе процессов диффузии, обусловленной широкими электронными пучками в однородных полупроводниковых мишенях <i>М. А. Степович, Д. В. Туртин, В. В. Калманович</i>	88
Применение методов машинного обучения для аппроксимации энергии взаимодействия молекул со с поверхностью наночастиц Pd <i>А. А. Терещенко, Д. М. Пашков, А. А. Гуда, С. А. Гуда, Ю. В. Русалев, А. В. Солдатов</i>	93
Аналитическая оценка соотношения потоков атомарного и молекулярного водорода с поверхности вольфрама <i>В. В. Кулагин, А. Ю. Хомяков, Ю. М. Гаспарян</i>	102
Классическое и квантовое описания эффекта каналирования как взаимно дополняющие приближения <i>Н. П. Калашников, А. С. Ольчак</i>	107

Contents

No. 10, 2022

Concept of a Test Bench for a Cryogenic Moderator of a Compact Neutron Source <i>M. V. Bulavin, A. V. Galushko, V. A. Skuratov, K. A. Mukhin, A. Yskakov</i>	3
Multilayer High-Performance Scintillation Neutron Counter Based on SiPM and Organic Light Guide <i>D. N. Trunov, V. N. Marin, R. A. Sadykov, S. N. Aksenov, E. V. Altynbaev, V. S. Litvin</i>	10
Construction of a Spin-Echo Small-Angle Neutron Scattering Instrument for the PIK Reactor <i>Yu. O. Chetverikov, L. A. Akselrod, S. V. Grigoriev, V. Kraan, A. A. Sumbatyan, A. V. Nagorny, V. V. Tarnavich</i>	16
Study of Helimagnetism in Dy/Ho Superlattice by Neutron Reflectometry <i>D. I. Devyaterikov, E. A. Kravtsov, V. V. Proglyado, V. D. Zhaketov, Yu. V. Nikitenko</i>	24
The Formation of Microstructures with Given 3D-Profile Based on Epitaxial Films of Rare-Earth Iron-Garnet Using the Method of Ionic Etching <i>O. A. Tomilina, A. A. Syrov, S. V. Tomilin, V. N. Berzhansky</i>	29
Features of Ni/Co Ordering in the Crystal Structure $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) <i>N. V. Urusova, M. A. Semkin, A. Hoser, A. N. Pirogov</i>	34
Structural Peculiarities of Mechanically Deformed HeLa Nuclei Observed by Atomic Force Microscopy <i>V. Yu. Bairamukov, M. V. Filatov, R. A. Kovalev, R. A. Pantina, S. V. Grigoriev, E. Yu. Varfolomeeva</i>	42
Study of the Composition of Uncontrolled Impurities and the Profiles of Their Distribution at the Boundary of the Ni–CdS Section <i>A. A. Abduvayitov, Kh. Kh. Boltaev, G. A. Rozikov</i>	48
Ion Assistance Impact on the Formation of Composite Carbon–Silver Coatings Obtained by Pulse-Plasma Deposition <i>I. A. Zavidovskiy, O. A. Streletskiy, O. Yu. Nishchak</i>	52
Thermal Desorption of Hydrogen from Titanium, Zirconium Alloy Zr–1% Nb, and Thin Film System Ti/Zr–1% Nb <i>V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenko, Yu. I. Tyurin</i>	59
Modification of the Surface of Lead-Tin Telluride Films by Low-Energy Argon Ions <i>S. P. Zimin, I. I. Amirov, V. V. Naumov, Ya. D. Belov, E. Abramof, P. H. O. Rappl</i>	66
Oxidation Specific of the GaAs Irradiated by Ar^+ Ions <i>A. P. Solonitsyna, E. A. Makarevskaya, D. A. Novikov, V. M. Mikoushkin</i>	75
p – n -Structure Formed on the n -GaAs Surface by Low-Energy Ar^+ Ions <i>E. A. Makarevskaya, D. A. Novikov, V. M. Mikoushkin, V. S. Kalinovskii, E. V. Kontrosh, I. A. Tolkachev, K. K. Prudchenko</i>	81
On Simulation and Qualitative Analysis of Diffusion Processes Due to Wide Electron Beams in Homogeneous Semiconductor Targets <i>M. A. Stepovich, D. V. Turtin, V. V. Kalmanovich</i>	88
Application of Machine Learning Methods to Approximate the Binding Energy of CO Molecules on the Surface of Pd Nanoparticles <i>A. A. Tereshchenko, D. M. Pashkov, A. A. Guda, S. A. Guda, Yu. V. Rusalev, A. V. Soldatov</i>	93
Analytical Estimation of the Atomic and Molecular Flux Ratio from the Tungsten Surface <i>V. V. Kulagin, A. Yu. Khomyakov, Yu. M. Gasparyan</i>	102
Classical and Quantum Interpretations of the Channeling Effect as Mutually Amending Approximations <i>N. P. Kalashnikov, A. S. Olchak</i>	107

УДК 54.062:54.084:543.544.33:544.541

КОНЦЕПЦИЯ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО СТЕНДА КРИОГЕННОГО ЗАМЕДЛИТЕЛЯ КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ

© 2022 г. М. В. Булавин^{a, b, *}, А. В. Галушко^a, В. А. Скуратов^a,
К. А. Мухин^{a, b}, А. Ыскаков^{a, c}

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Московская область, Дубна, 141980 Россия

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

^cИнститут ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан

*e-mail: bulavin85@inbox.ru

Поступила в редакцию 09.01.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 17.03.2022 г.

Рассмотрена концепция испытательного стенда криогенного замедлителя на основе твердого мезитилена для компактного источника нейтронов. Приведены технологические схемы, описан принцип работы, а также программа управления и контроля основными системами испытательного стенда криогенного замедлителя. Детально описаны основные параметры, которые должны быть определены на испытательном стенде после проведения экспериментов по охлаждению до температуры 20 К.

Ключевые слова: компактный нейтронный источник, криогенный замедлитель нейтронов, электроника управления и контроля, технологическая схема.

DOI: 10.31857/S1028096022100053

ВВЕДЕНИЕ

Полномасштабные экспериментальные испытательные стенды шариковых криогенных замедлителей на основе твердого мезитилена импульсного быстрого реактора ИБР-2 создаются в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка с 2010 г. [1–5]. Основной целью испытательного стенда является отработка технологии загрузки твердого вещества (мезитилена) в виде замороженных шариков в камеру криогенного замедлителя (вблизи активной зоны реактора) при очень низких (20–100 К) температурах, а также проверка работоспособности системы его управления и контроля [6–9].

Шариковый способ загрузки камеры замедлителя [10] позволяет легко снимать энерговыделение при замедлении быстрых нейтронов, а также оперативно производить загрузку и выгрузку вещества замедлителя, что делает ресурс работы замедлителя практически неограниченным. Важно и то, что шариковая структура в отличие от цельного замороженного куска материала позволяет образующемуся в результате облучения радиолитическому водороду беспрепятственно покидать камеру замедлителя, не создавая в ней избыточного давления. К основному недостатку шариковой загрузки можно отнести сложность реализа-

ции и обеспечения работоспособности данной технологии [11–13].

Шариковый криогенный замедлитель сохраняет свою работоспособность без смены рабочего вещества – мезитилена – в течение одной кампании (10–12 сут) вплоть до суммарной поглощенной дозы нейтронов и гамма-квантов порядка 100–120 МГр. Такие значения поглощенной дозы обычно характерны для нейтронных источников малой и средней интенсивности (мощностью до 5 МВт) [14–20].

В связи с нарастающим в мире “нейтронным голодом” (спрос на проведение экспериментов с использованием нейтронов сильно превышает предложение, т.е. количество нейтронных источников) большую популярность набирают так называемые компактные источники нейтронов (DARIA (Россия), CANS, INPC (Китай), NOVA ERA (Германия), RANS (Япония)) на основе ускорителя частиц с мишенью из неделящегося материала (Be, W). Преимущество компактных нейтронных источников по сравнению с действующими классическими источниками нейтронов заключается в их относительной дешевизне и возможности “массового” использования при не критическом проигрыше в величине нейтронного потока. Максимальная поглощенная доза в криогенном замедлителе компактного нейтрон-

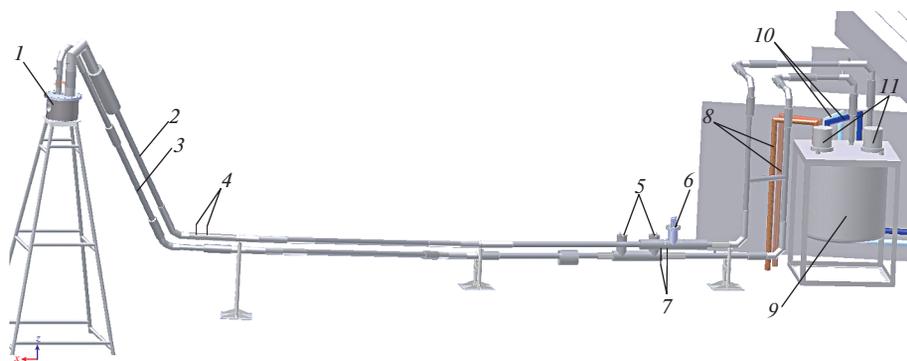


Рис. 1. 3D модель испытательного стенда компактного источника нейтронов: 1 – камера с мезитиленом в вакуумном цилиндрическом кожухе; 2 – трубопровод для подвода мезитилена с гелием к камере; 3 – трубопровод для отвода гелия от камеры; 4, 7 – выходы для датчиков дифференциального давления, отслеживающих движение шариков в трубопроводе; 5 – трубки Пито; 6 – дозирующее устройство; 8 – трубопроводы криогенной гелиевой установки для подвода и отвода гелия; 9 – криостат с теплообменником; 10 – трубопроводы для подвода и отвода гелия в шариковом криогенном замедлителе; 11 – гелиевые газодувки.

ного источника за одну кампанию (10–12 сут) не превышает 10–15 МГр, что без проблем позволяет использовать цельный замороженный кусок мезитилена.

Для таких поглощенных доз использование сложной технологии шариковой загрузки уже не требуется, мезитилен загружают в камеру криогенного замедлителя в жидком виде при комнатной температуре, а охлаждение до твердого агрегатного состояния происходит при помощи независимого внешнего контура и криогенной гелиевой установки заданной мощности. Тем не менее, несмотря на кажущуюся простоту технологии, она также требует отработки и проверки ее работоспособности на полномасштабном испытательном стенде, как и более сложная технология шариковой загрузки.

Цель работы состояла в том, чтобы, используя имеющийся опыт и методику проведения экспериментов на полномасштабных испытательных стендах комплекса криогенных замедлителей реактора ИБР-2, разработать концепцию полномасштабного испытательного стенда криогенного замедлителя на основе твердого мезитилена для компактного источника нейтронов с системой управления и контроля.

КОНЦЕПЦИЯ ПОЛНОМАСШТАБНОГО И КРИОГЕННОГО ЗАМЕДЛИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО МЕЗИТИЛЕНА ДЛЯ КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ С СИСТЕМОЙ УПРАВЛЕНИЯ И КОНТРОЛЯ

3D модель испытательного стенда криогенного замедлителя приведена на рис. 1, технологическая схема стенда и шарикового криогенного замедлителя – на рис. 2. Испытательный стенд име-

ет особенность – сложный участок подъема на угол 50° и высоту 4 м, что связано с особенностями работы шарикового криогенного замедлителя.

Испытательный стенд имеет с шариковым криогенным замедлителем общий теплообменник, расположенный в криостате с двумя газодувками, обеспечивающими циркуляцию гелия для охлаждения трубопроводов для подвода/отвода мезитилена к камерам. Трубопроводы подвода мезитилена с гелием к камере и отвода от камеры испытательного стенда и замедлителя не соединены между собой и являются отдельными самостоятельными узлами. Охлаждение камеры стенда и замедлителя осуществляется при помощи криогенной гелиевой установки мощностью 1200 Вт, которая производит гелий (температура 10–12 К) и подает его в теплообменник криостата. Также через теплообменник криостата циркулирует гелий в трубопроводах подвода/отвода испытательного стенда и шарикового криогенного замедлителя. Режим работы криогенной гелиевой установки предусматривает как одновременное охлаждение камер стенда и замедлителя, так и их охлаждение по отдельности.

Основным отличием принципа работы испытательного стенда для компактного источника нейтронов от принципа работы шарикового криогенного замедлителя является система подвода мезитилена с гелием и система охлаждения. Если в замедлителе трубопровод, подводящий мезитилен к камере, одновременно является и трубопроводом для охлаждения, то в стенде эти трубопроводы представляют собой независимые контуры (рис. 2, 3).

Принцип работы испытательного стенда заключается в следующем. Определенный объем жидкого мезитилена из специальной емкости и гелий из газгольдера при определенном расходе

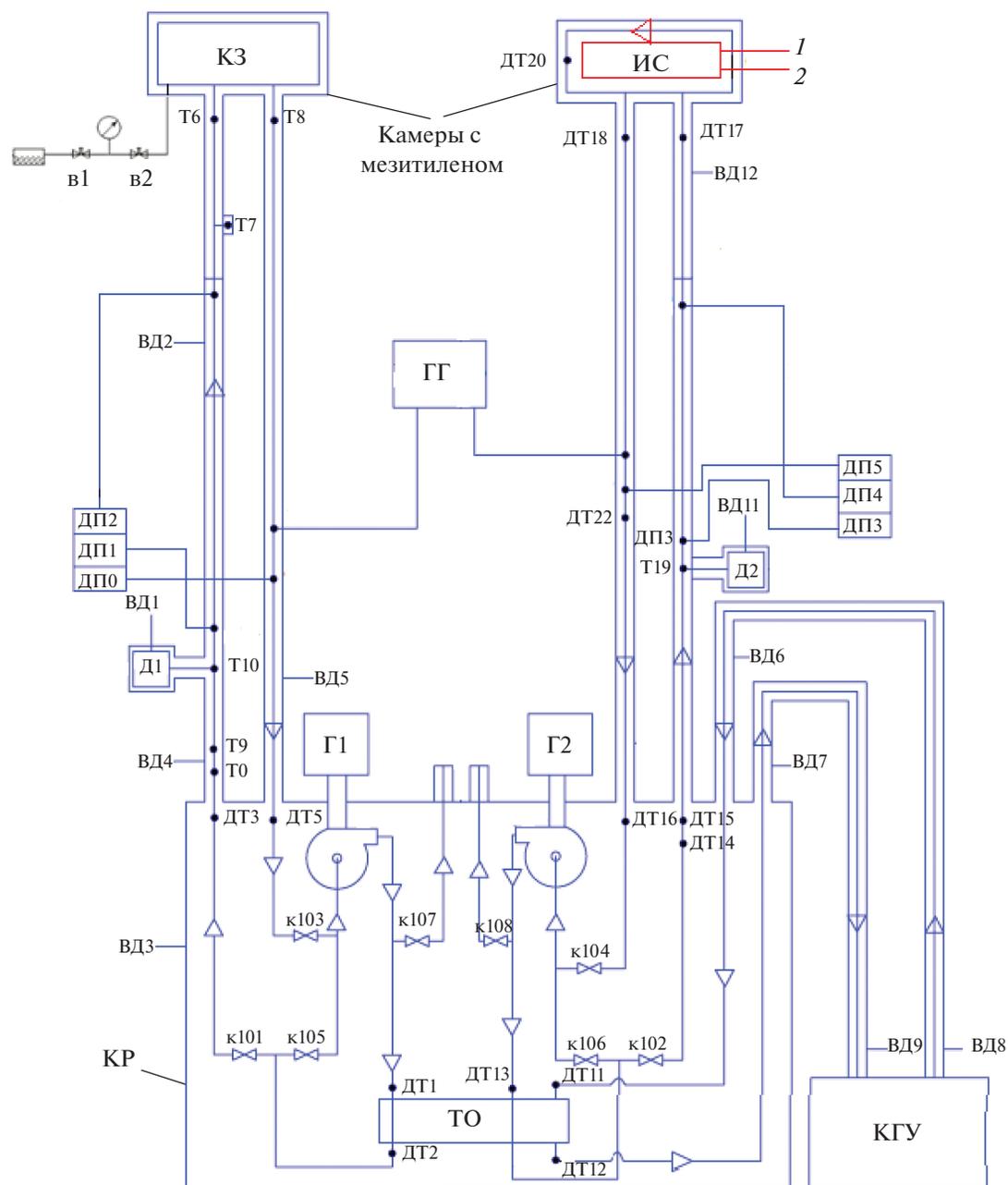


Рис. 2. Технологическая схема испытательного стенда и шарикового крио­генного замедлителя с двумя газодувками, общим теплообменником и крио­генной гелиевой установкой: 1 и 2 – трубопроводы подвода и отвода мезитилена с гелием в камеру, ИС – испытательный стенд; КЗ – камера замедлителя; ДТ – датчики температуры, термодiodы; Т – радиационно-стойкие термопары типа ТХА; ВД – вакуумные датчики; КГУ – крио­генная гелиевая установка; Г1 и Г2 – газодувки; Д1 и Д2 – дозирующие устройства; ДР – датчики дифференциального давления типа DXLdp; в1 и в2 – вентили для слива отработанной смеси мезитилена; к – клапаны криостата; ГГ – газгольдер; ТО – теплообменник; КР – криостат.

подают через вентили В1 и В2 в трубопровод под­вода, а затем в камеру. Предварительно в системе трубопровода подвода при помощи вакуумного насоса ВН1 создается форвакуум. После заполнения камеры мезитиленом начинается ее охлажде­ние гелием (до ~20 К), который циркулирует по

контуру со стороны внешней стенки камеры че­рез теплообменник криостата, также соединен­ный с трубопроводами крио­генной гелиевой установки. Нормальное атмосферное давление в камере во время охлаждения поддерживается за счет гелия из газгольдера. Удаление мезитилена

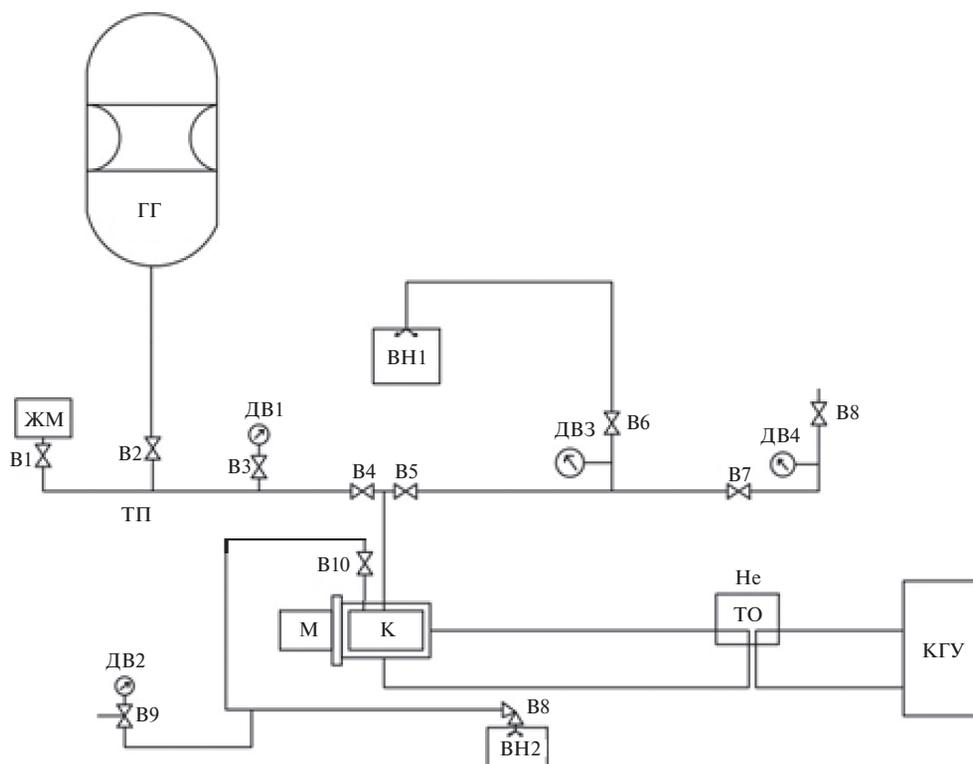


Рис. 3. Технологическая схема испытательного стенда компактного источника нейтронов: ЖМ – жидкий мезитилен; ГГ – газгольдер с гелием; ВН – вакуумный насос; К + М – камера, с возможностью установки бериллиевой мишени; ТО – теплообменник, КГУ – криогенная гелиевая установка; He – гелий, циркулирующий в системе охлаждения; В1–В10 – вентили вакуумные; ДВ1–ДВ4 – датчики вакуумные.

из камеры после окончания проведения экспериментов и отогрева происходит при помощи вакуумного насоса ВН2.

Трубопроводы подвода мезитилена с гелием к камере испытательного стенда компактного источника нейтронов должны иметь внутренний диаметр 16 мм и экранно-вакуумную изоляцию, обеспечивающую теплоприток не более 3 Вт/м при вакууме в изолирующей кожухе порядка 10^{-5} Торр. Давление контролируют при помощи вакуумных датчиков.

Гелиевая газодувка В2 обеспечивает максимальный расход гелия (температура 30 К) до 6 г/с при сопротивлении контура (трубопровода), вызывающем падение давления не выше 7 кПа. Температуры стенок труб, дозатора и камеры регистрируют с помощью термодиодов и термопар. Расход гелия измеряют трубкой Пито и преобразователями перепада низкого давления DXLdp.

Камера испытательного стенда с криогенными трубопроводами (рис. 4) образует первый контур охлаждения, а криогенная гелиевая установка с трубопроводами – второй. Охлаждение второго контура до низких температур обеспечивается циркуляцией гелия по трубопроводам от криогенной гелиевой установки к теплообменнику и

обратно. Охлаждение первого контура происходит за счет циркуляции в нем гелия и его прохождения через теплообменник, находящийся в криостате с вакуумной изоляцией. Постоянное давление внутри камеры с мезитиленом составляет 1.01 атм и поддерживается при помощи газгольдера.

Система управления и контроля, разработанная для шарикового криогенного замедлителя [10], основана на компьютерной программе Cold Moderator (СМ). Она разделена на три части, каждая из которых отвечает за прием и обработку информации, получаемой на криогенной гелиевой установке КГУ_Viewer (рис. 5), испытательном стенде (СМ_201) и шариковом криогенном замедлителе (СМ_202). Каждая программа имеет свой конфигурационный файл, определяющий, какую информацию о параметрах работы необходимо извлечь. Информация о параметрах криогенной гелиевой установки (программа КГУ_Viewer) отображается также и в программах СМ_201 и СМ_202.

Программа СМ_201 идентична программе СМ_202 и представляет собой мнемосхему (рис. 6) на основе технологической схемы. В ней представлена информация о давлении, температуре, расходе гелия, количестве гелия в газгольдере и

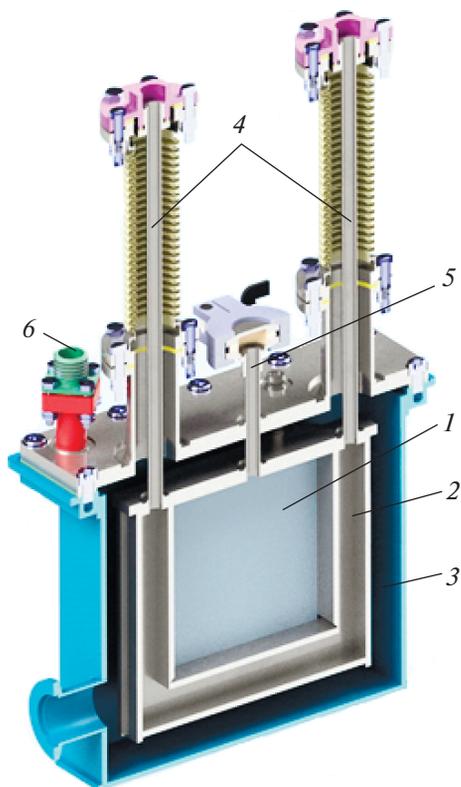


Рис. 4. Камера испытательного стенда компактного источника нейтронов: 1 – полость с мезитиленом и гелием; 2 – первый контур охлаждения; 3 – вакуумная полость; 4 – трубопроводы для отвода/подвода гелия в первом контуре охлаждения; 5 – трубка заполнения мезитилена с гелием; 6 – фланец вывода термодатчиков.

частоте вращения вала газодувки. Вся информация записывается в файлы для просмотра и анализа. Аварийные ситуации, такие как потеря расхода газа, рост температуры, изменение давления, сопровождаются светозвуковой сигнализацией.

ПАРАМЕТРЫ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ВО ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ЗАГРУЗКЕ КАМЕРЫ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО СТЕНДА КОМПАКТНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ

Для определения работоспособности криогенного замедлителя компактного источника нейтронов на основе твердого мезитилена необходимо провести эксперименты по исследованию возможности загрузки камеры испытательного стенда, а также определить оптимальные параметры во время загрузки: температуру криогенных трубопроводов, давление, массовый расход транспортируемого газа – гелия, скорость загрузки мезитилена из дозирующего устройства (как необлученного, так и облученного, с максимальной вязкостью 175 мПа · с), время загрузки камеры. Кроме того, необходимо определить оптимальный режим охлаждения испытательного стенда с криогенной гелиевой установкой мощностью 1200 Вт.

При проведении экспериментов по загрузке камеры испытательного стенда необходимо учитывать границы определяемых параметров, полученные в ходе экспериментов на испытательном стенде шарикового криогенного замедлителя.

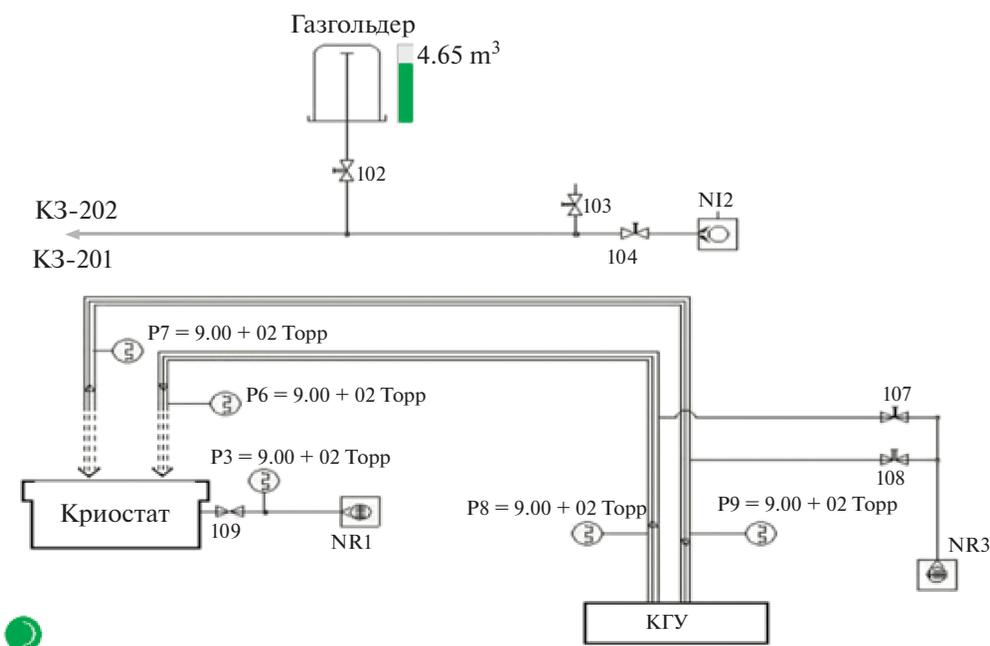


Рис. 5. Компьютерная программа KGU_Viewer испытательного стенда K3201.

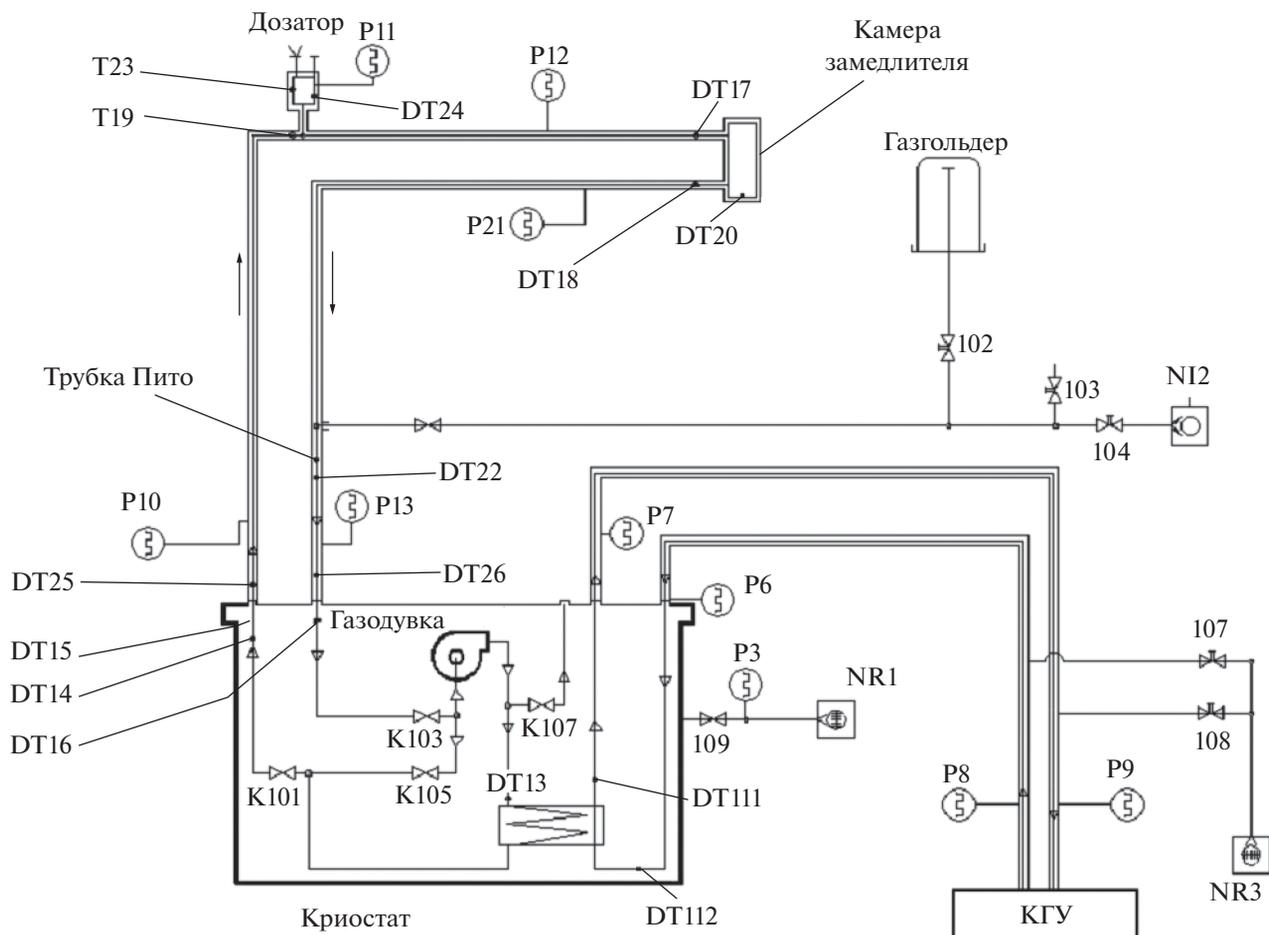


Рис. 6. Мнемосхема компьютерной программы SM_201 на основе технологической схемы испытательного стенда.

Температура внутри первого контура охлаждения стенда при загрузке шариков должна понижаться поэтапно, от 293 до 20 К. Режим низкой температуры в криогенном транспортном трубопроводе любого контура поддерживается за счет вакуума в изолирующем пространстве на уровне 10^{-5} торр.

Для стабильного охлаждения системы минимальный расход гелия в криогенном трубопроводе первого контура не должен быть меньше 2 г/с при частоте вращения вала газодувки 375 Гц. Установленный максимальный расход гелия составляет 6 г/с. Избыточное давление в трубопроводе при данном расходе не должно превышать 900 торр.

Режим загрузки мезитилена в камеру испытательного стенда должен быть подобран таким образом, чтобы, с одной стороны, время заполнения камеры было минимальным, а с другой стороны, ее объем был целиком заполнен мезитиленом перед началом охлаждения. Планируемое время загрузки жидкого мезитилена в камеру до начала охлаждения 2 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная концепция испытательного стенда компактного источника нейтронов с системой управления и контроля может быть реализована на базе испытательного стенда шарикового криогенного замедлителя, расположенного в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований. Имеющийся опыт по разработке, пусконаладочным работам, эксплуатации и проведению большого количества экспериментов по загрузке камер испытательного стенда шарикового криогенного замедлителя реактора ИБР-2 позволят разработать проект испытательного стенда компактного источника нейтронов, реализовать его технически, а также провести целый ряд экспериментов по загрузке камеры. Успешная реализация концептуального проекта криогенного замедлителя компактного источника нейтронов позволит с высокой долей вероятности реализовать проект первого в России компактного источника нейтронов DARIA.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulavin M., Verhogyadov A., Kulagin E., Kulikov S., Shabalin D., Shabalin E.* Recent Progress in Development of the Pelletized Cold Neutron Moderators for the IBR-2M Reactor // 19th Meeting on Collaboration of Advanced Neutron Sources. Grindelwald, 2010. P. 1.
2. *Kulikov S., Ananiev V., Belyakov A. et al.* // JPS Conf. Proc. 2018. V. 22. P. 011001.
3. *Anan'ev V.D., Belyakov A.A., Bogdzal' A.A. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2013. V. 56. P. 116. <https://doi.org/10.1134/S0020441213010016>
4. *Beliakov A., Bulavin M., Verhogyadov A., Kulikov S., Mukhin K., Shabalin E.* // Phys. Particles Nucl. Lett. 2013. V. 10. № 2. P. 230.
5. *Ананьев В.Д., Беляков А.А., Булавин М.В., Верхоглядов А.Е., Куликов С.А., Мухин К.А., Шабалин Е.П.* // Журн. техн. физики. 2014. Т. 8. Вып. 2. С. 131.
6. *Bulavin M., Verkhogliadov A., Kulikov S., Shabalin E.* // Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B. 2014. V. 320. P. 70.
7. *Belyakov A.A., Bulavin M.V., Verkhoglyadov A.E. et al.* // Phys. Particles Nucl. Lett. 2015. V. 12. № 6. P. 773.
8. *Bulavin M.V., Belyakov A.A., Verkhoglyadov A.E. et al.* // Phys. Particles Nucl. Lett. 2016. V. 13. № 6. P. 774.
9. *Булавин М.В.* Шариковый холодный замедлитель реактора ИБР-2: некоторые аспекты создания и применения: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. Дубна: ОИЯИ, 2017. 149 с.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ № 2020612304 (РФ). Система контроля криогенного замедлителя реактора ИБР-2 / ОИЯИ. *Петухова Т.Б.* // Заявка № 2020611345. 19.02.2020. С. 2.
11. *Bulavin M.V., Yskakov A., Mukhin K.A.* // RAD Conf. Proc. 2020. V. 4. P. 81. <https://doi.org/10.21175/RadProc.2020.17>
12. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al.* // Rad. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 315.
13. *Bulavin M.V., Mukhin K.A., Yskakov A. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. № 1. P. 1.
14. *Булавин М.В., Кожевников С.В., Жакетов В.Д., Петренко А.В., Верхоглядов А.Е., Куликов С.А., Шабалин Е.П.* // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2016. № 1. С. 5.
15. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 215. Iss. 1–2. P. 181.
16. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. Et al.* Solid Methane Cold Moderator at the IBR-2 Reactor: Test Operation at 2 MW // 2nd Int. Meeting on Pulsed Advanced Neutron Sources. Dubna, 1994. P. 217
17. *Bulavin M., Belyakov A., Verkhoglyadov A., Mukhin K., Kulikov S.* // J. Surf. Invest.: X-ray Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 3. P. 434. <https://doi.org/10.1134/S1027451020030040>
18. *Ananiev V., Beliakov A., Bulavin M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. № 746. P. 012031.
19. *Ананьев В.Д., Беляков А.А., Богдзель А.А. и др.* Первый в мире шариковый холодный замедлитель нейтронов. Сообщение ОИЯИ Р13-2012-113. Дубна, 2012. 14 с.
20. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al.* Solid Methane Cold Moderator for the IBR-2 Reactor // Int. Workshop on Cold Moderators for Pulsed Neutron Sources. Argonne, 1997. P. 73.

Concept of a Test Bench for a Cryogenic Moderator of a Compact Neutron Source

M. V. Bulavin^{1, 2, *}, A. V. Galushko¹, V. A. Skuratov¹, K. A. Mukhin^{1, 2}, A. Yskakov^{1, 3}

¹Joint Institute for Nuclear Research, Moscow oblast, Dubna, 141980 Russia

²Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia

³Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan

*e-mail: bulavin85@inbox.ru

The concept of a test bench for a cryogenic moderator based on solid mesitylene for a compact neutron source is considered. Technological schemes are given; the operation principle is described, as well as a control and monitoring for the main systems of the cryogenic moderator test bench. The main parameters are described in detail, which should be determined on the test bench after the experiments on cooling to a temperature of 20 K.

Keywords: compact neutron source, cryogenic neutron moderator, control and monitoring electronics, technological scheme.

УДК 538.915

МНОГОСЛОЙНЫЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ СЧЕТЧИК НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ SiPM И ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕТОВОДА

© 2022 г. Д. Н. Трунов^{a, b, *}, В. Н. Марин^{a, b}, Р. А. Садыков^b,
С. Н. Аксенов^b, Е. В. Алтынбаев^a, В. С. Литвин^b

^aНаучно-исследовательский центр “Курчатовский институт” – ПИЯФ,
Гатчина, 188300 Россия

^bИнститут ядерных исследований Российской академии наук,
Москва, 117312 Россия

*e-mail: dtrunov@inr.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 08.03.2022 г.

Принята к публикации 08.03.2022 г.

Описаны новые созданные сцинтилляционные детекторы нейтронов на основе кремниевых фотоумножителей и световодов из органического стекла. Такой тип детектора может стать альтернативой газонаполненным детекторам, в которых средой является дорогостоящий ^3He . В настоящей работе качестве сцинтиллятора использован $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ с расчетной эффективностью 42% для тепловых нейтронов. В качестве световода использован оптически прозрачный пластик. Размеры готового детектора составили $60 \times 5 \times 5$ мм. Толщина слоев сцинтиллятора была фиксированной и равнялась 0.5 мм. Толщину световода варьировали в диапазоне от 0.3 до 1.8 мм в зависимости от количества слоев сцинтиллятора, она ограничена общей толщиной детектора. Описан метод изготовления и склейки таких сцинтилляционных детекторов. Приведены первые результаты тестирования счетчиков нейтронов с различным количеством слоев сцинтиллятора. При использовании двух слоев сцинтиллятора эффективность такого типа детектора нейтронов составила 42%. При увеличении количества слоев сцинтиллятора до пяти эффективность возросла до 90%.

Ключевые слова: нейтроны, детекторы, кремниевые фотоумножители, сцинтиллятор, гейгеровские лавинные фотодиоды, многослойный детектор, сцинтилляционный детектор, органический световод.

DOI: 10.31857/S1028096022100168

ВВЕДЕНИЕ

С 2012 г. в лаборатории нейтронных исследований ИЯИ РАН ведут разработку сцинтилляционных детекторов нейтронов на основе $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ (сульфид цинка, активированный серебром с добавкой фтористого лития, обогащенного до 90% изотопом ^6Li) и кремниевых фотоумножителей (SiPM). Первые результаты были опубликованы в 2015 г. [1]. Детекторы в первую очередь разрабатывали для замены пропорциональных гелиевых счетчиков основной недостаток которых это высокая текучесть ^3He . Также в настоящее время существует дефицит изотопа гелия, и во всем мире ведут различные исследования по поиску и созданию альтернативных типов детекторов нейтронов без использования ^3He [2]. Одним из таких вариантов замещения гелиевых счетчиков является создание твердотельных счетчиков нейтронов на основе различных сцинтилляторов [2–4].

Сцинтиллятор $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ является перспективным материалом для применения в таких детекторах, благодаря его большому световыходу (1.6×10^5 фотонов/нейтрон), достаточному для достоверной регистрации события, нечувствительности к гамма-излучению и относительной дешевизне. В то же время непрозрачность в видимом диапазоне $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ [5] делает проблематичным получение сигнала от сцинтиллятора. Появление новых фотодетекторов – гейгеровских лавинных фотодиодов или, иначе, кремниевых фотоумножителей (SiPM) – открывает новые возможности развития сцинтилляционных нейтронных детекторов [6]. Они имеют достаточно компактный размер и достаточно высокую квантовую эффективность регистрации фотонов [7]. Также, в отличие от ставшей уже классической схемы, получение сигнала с помощью фотоэлектронных умножителей не требует высокого на-

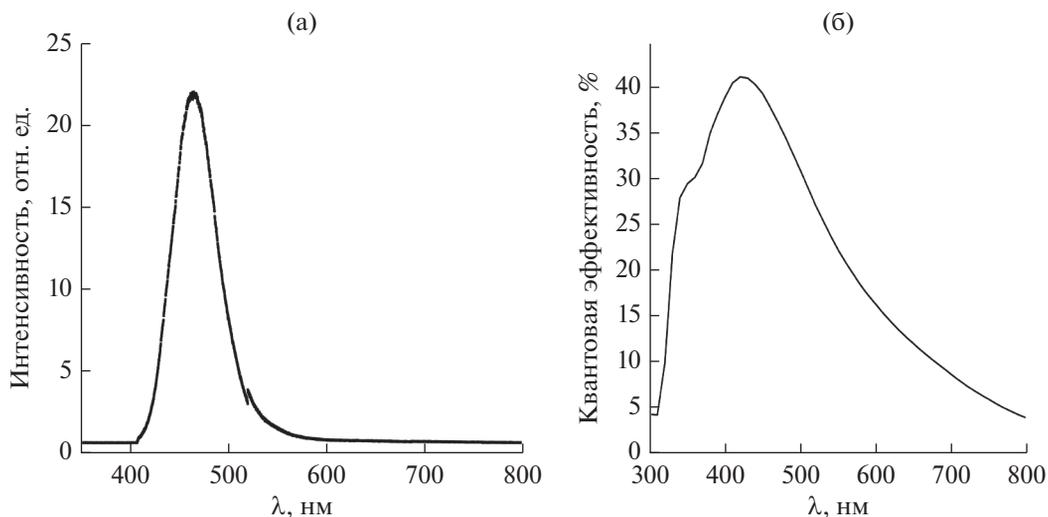


Рис. 1. Оптические параметры сцинтиллятора и кремниевого фотоумножителя, а – световыход сцинтиллятора [11]; б – квантовая эффективность кремниевого фотоумножителя [8].

пряжения, что упрощает проектирование детекторов и электроники.

Преимущество использования именно комбинации $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ и SiPM связано с тем, что наиболее высокая чувствительность SiPM приходится на длину волны около 465 нм [8], что соответствует длине волны испускаемых сцинтиллятором фотонов (рис. 1).

Органическое стекло было выбрано в качестве световода, т.к. у него отсутствуют потери на переизлучение фотонов в отличие от так называемых спектросмещающих волокон [9, 10]. Также, что немаловажно, его достаточно легко обрабатывать и с ним появляется возможность использовать различные приемы сбора света по законам оптики, например создание линз для концентрации фотонов на чувствительной области SiPM. Еще одной особенностью SiPM является достаточно низкое максимальное напряжение питания (не более 40 В). В настоящее время стали доступны SiPM с различной чувствительной площадью: от 1×1 до 6×6 мм. Квантовая эффективность современных SiPM доходит до 45% [7]. Основным минус по сравнению с фотоэлектронными умножителями – это достаточно высокий “тепловой шум” (около 30 кГц/мм^2), который вызван тепловой генерацией электронов в активной области кремния [7], но с помощью различных особенностей электроники можно избавиться и от него. В частности, в разработанных нами приборах [1, 13, 14] применены два SiPM, схема совпадений и схема компенсации напряжения в зависимости от температуры для стабилизации “теплового шума”. Разработанная схема сбора излучения, включающая компаратор, позволила достичь уровня полезного сигнала в 5–7 раз превышающего

“тепловой”, что полностью устранило негативное влияние “теплового шума” SiPM, а также влияние гамма-излучения [11].

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ДЕТЕКТОРЫ

Настоящее исследование является продолжением работ, посвященных разработке и усовершенствованию твердотельных детекторов нейтронов. При создании новых высокоэффективных счетчиков использованы все полученные ранее данные [1, 13, 14].

Общий вид детектора представлен на рис. 2. Он состоит из 2 слоев сцинтиллятора $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ с эффективностью 42% фирмы Saint-Gobain [12]. Между слоями расположен световод из органического стекла Plexiglass и в нем вырезаны линзы типа “рыбий глаз” [13]. Излучение транспортируется световодом и регистрируется двумя SiPM фирмы Sensl типа C [8]. Детектор обернут лентой на основе фторопласта для более эффективного сбора света за счет диффузионного отражения. Эти детекторы уже достаточно хорошо себя зарекомендовали в нейтронографических установках [13, 14].

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Увеличение эффективности регистрации нейтронов твердотельными детекторами на основе сцинтилляторов возможно лишь двумя способами: за счет повышения эффективности самого сцинтиллятора и увеличением количества слоев сцинтиллятора.

Первое невозможно без увеличения толщины, а, однако так растет и поглощение самим сцин-

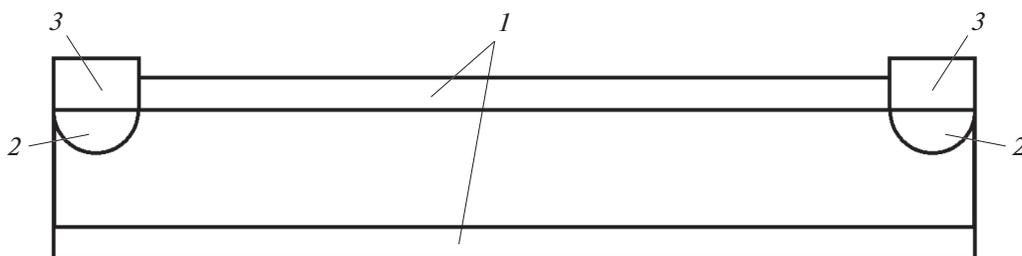


Рис. 2. Общий вид детектора: 1 – сцинтиллятор; 2 – линза типа “рыбий глаз”; 3 – кремниевый фотоумножитель (SiPM).

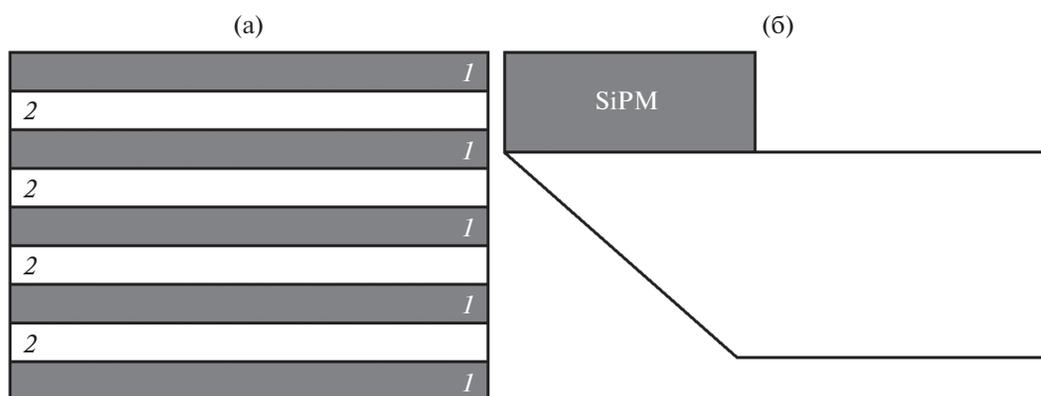


Рис. 3. Схема твердотельного детектора нейтронов. На виде сверху (а) показано расположение слоев: 1 – сцинтиллятор; 2 – световод. На виде сбоку (б) показан срез на границе, заменяющий линзу типа “рыбий глаз”.

тиллятором (так, оптимальной толщиной для создания нейтронных детекторов является 0.5 мм). Максимально доступная на сегодняшний момент эффективность регистрации нейтронов среди производимых сцинтилляторов $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ – 48% (Eljen Technology) [15].

В отличие от первого подхода, изготовление многослойных детекторов намного проще в реализации, и для разработки новых высокоэффективных детекторов настоящей работе использовали именно его. При создании детекторов за основу был взят сцинтиллятор $\text{ZnS:}^6\text{LiF(Ag)}$ фирмы Saint-Gobain эффективностью 42% (для нейтронов с энергией, которая соответствует длине волны 1.9 Å) [12]. В качестве детектора света использовали кремниевые фотоумножители SensI типа C с чувствительной площадью 3×3 мм.

Общий принцип создания детектора показан на рис. 3а. Слои детектора расположены поочередно, сцинтилляторы перемежаются световодами. В новой версии детектора было принято решение отказаться от линзы типа “рыбий глаз” и заменить ее срезом края световода на угол близкий к 45° и длиной 3 мм (рис. 3б). В качестве световода для детектора был применен пластик ПТЕ-А. Но можно использовать абсолютно любой пластик, обладающий достаточной оптиче-

ской прозрачностью (не менее 92%). Внешний вид детектора представлен на рис. 4.

ТЕСТОВЫЕ ОБРАЗЦЫ

В качестве тестовых образцов было создано 5 детекторов с различным количеством слоев сцинтиллятора от 1 до 5. Резку сцинтиллятора и

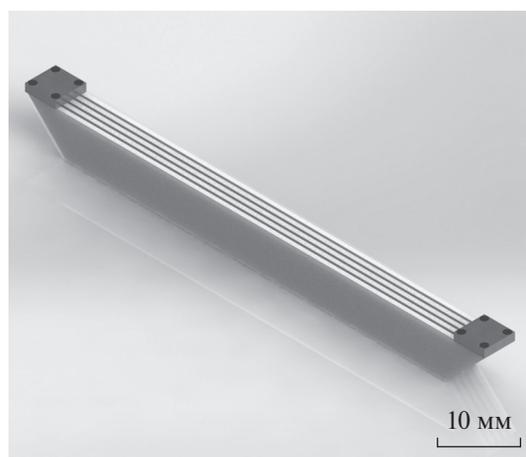


Рис. 4. Модель разработанного детектора.

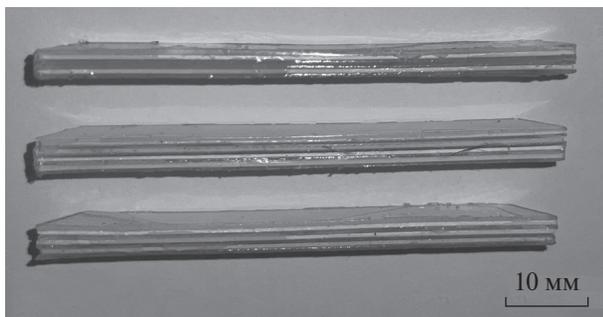


Рис. 5. Внешний вид образцов тестовых детекторов, содержащих различное количество слоев сцинтиллятора.

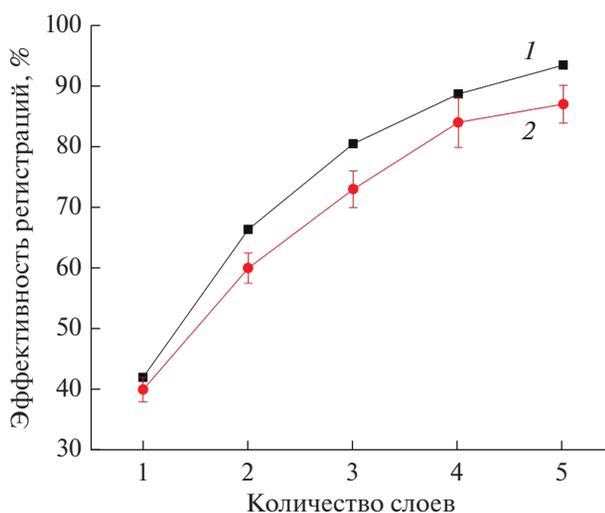


Рис. 6. Теоретически рассчитанная (1) и экспериментально измеренная (2) эффективность детекторов.

пластика осуществляли на станке для лазерной резки Raylogix 6040 v12, с трубкой Reci мощностью 100 Вт. Склейку осуществляли клеем типа “оптический цемент” с коэффициентом преломления 1.6 в сушильной камере с возможностью откачки воздуха. Это сделано для того, чтобы в клее не оставалось пузырьков воздуха, и клеевая прослойка была наиболее однородной. Сушку клея проводили в течение 24 ч. Внешний вид детекторов без покрытия изображен на рис. 5. Далее детекторы покрывали со всех сторон слоем из отражающего алюминия, в нашем случае это был Alanod Miro [16]. Можно использовать другие материалы и методы нанесения, в том числе и метод химического напыления, главное, чтобы покрытие обеспечивало максимальную отражающую способность.

ТЕСТИРОВАНИЕ ДЕТЕКТОРА

Для измерения параметров детектора использовали нейтронное излучение от источника ^{252}Cf .

Во время измерений, чтобы обеспечить радиационную защиту сцинтилляционного счетчика, был построен короб из свинцовых кирпичей толщиной не менее 10 см. Он полностью покрывал объем, в котором находился счетчик, и имел окно для пучка нейтронов размером 10×60 мм. Для термализации нейтронного потока от источника использовали слой полиэтилена толщиной 20 см, набранный из блоков NEUTROSTOP C0 фирмы ООО “Копос Электро” [17]. Детекторы размещали на расстоянии 150 см от источника. В качестве анализатора амплитуды использовали АЦП CAEN DT5720. Для подсчета количества импульсов применяли счетчик импульсов на основе ПЛИС Xilinx spartan-3. Было проведено по 5 измерений длительностью 100 с на источнике нейтронов, и такое же количество измерений без источника для определения “темнового шума” детекторов.

Эффективность детекторов определяли по следующей формуле:

$$\varepsilon = N / (\Phi S_d \cos \theta),$$

где N – количество зарегистрированных нейтронов (выше порога дискриминации) в единицу времени; S_d – площадь поверхности сцинтилляционного экрана; Φ – измеренная плотность потока нейтронов; $\cos \theta$ – средний косинус угла падения нейтронов на поверхность детектора (угол отсчитывали от нормали к поверхности) [18]. Величина плотности потока нейтронов взята из паспортных данных источника нейтронов, пересчитанных с учетом срока эксплуатации источника. Для учета термализации и рассеяния нейтронов на блоках NEUTROSTOP был использован сцинтилляционный счетчик с паспортной эффективностью сцинтиллятора $40 \pm 2\%$, изготовленный по технологии, описанной ранее [1]. Исходя из известной величины его эффективности, была рассчитана плотность потока нейтронов. В дальнейшем это значение и использовали для определения эффективности тестовых детекторов.

Для получения теоретической эффективности был применен метод, известный из других работ по созданию многослойных детекторов [19, 20]. В нем за основу взята эффективность регистрации сцинтиллятора равная 42%. Так первый слой сцинтиллятора задерживает 42% нейтронов, тогда на второй слой падает 58% от первоначального количества нейтронов. Второй слой также захватывает лишь 42% от падающих на него нейтронов, и так далее. По этому принципу были рассчитаны теоретические значения эффективности детекторов, состоящих из от 1 до 5 слоев сцинтиллятора.

На рис. 6 показаны полученная величина эффективности тестовых образцов в сравнении с

максимальным расчетным значением. К сожалению, во время измерений не представлялось возможным выделить именно тепловые нейтроны с энергией, которой соответствует длина волны 1.9 \AA , поэтому данные эффективности представлены для нейтронов всех энергий, падающих на тестовый счетчик. На зависимости видно, что экспериментальные данные об эффективности достаточно близки к теоретическим. Различия в значениях, видимо, связаны с особенностями производства или с тем, что первый и последний слои сцинтиллятора не покрыты световодами с двух сторон. В таком случае событие, которое происходит на поверхности сцинтиллятора без световода, может быть не зарегистрировано.

ВЫВОДЫ

Были разработаны и протестированы высокоэффективные твердотельные счетчики нейтронов. Показано, что многослойные сцинтилляционные детекторы возможно создать с использованием световодов из органического стекла. Была отработана технология подготовки и клеейки подобного типа детекторов. Максимальная достигнутая эффективность составила 90% (для детекторов, состоящих из 5 слоев сцинтиллятора). Простота изготовления данного вида счетчиков и возможность создания различных форм и размеров с достаточно высокой эффективностью позволяет создавать детекторы, максимально оптимизированные под конкретную установку или эксперимент.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н., Столяров А.А.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 18. С. 96.
2. *Stave S., Bliss M., Kouzes R., Lintereur A., Robinson S., Siciliano E., & Wood L.* // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 784. P. 208. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.039>
3. *Stoykov A., Mosset J.-B., Hildebrandt M.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 936. P. 34. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2018.10.183>
4. *Vacheret A., Scovell P.R., Haigh M., Shitov Y., Waldron A., Weber A., Giudicelli A., Fierfort A.* // IEEE Nuclear Sci. Symposium Conference Record. 2013. № 6829532. <https://www.doi.org/10.1109/NSSMIC.2013.6829532>
5. *Wu C., Tang B., Sun Z.J., Zhang Q., Yang Z., Zhang J., Yang Y.D., Liang J.C., Wu J.J.* // Radiation Measurements. 2013. V. 58. P. 128. <https://www.doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.04.004>
6. Каталог компании Азимут Фотоникс (2021) Азимут Фотоникс. <https://azimp.ru/catalogue/silicon-pm2/>. Дата обращения 15.10.2021.
7. Методика оценки и сравнения кремниевых фотомножителей (2021) Азимут Фотоникс. <https://azimp.ru/articles/tech/652/>. Дата обращения 15.10.2021.
8. Каталог компании Sensl (2021) SensL Technologies Ltd. <https://www.sensl.com/downloads/ds/TN%20-%20Intro%20to%20SPM%20Tech.pdf>. Дата обращения 15.10.2021.
9. *Харжеев Ю.Н.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2015. Т. 46. Вып. 4. С. 1227.
10. *Stoykov A., Mosset J.-B., Greuter U., Hildebrandt M., Schlumpf N.* // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A. 2015. V. 787. P. 361. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.076>
11. *Прохорец И.М., Прохорец С.И., Скрыпник А.И., Лукьянова В.П., Хажмурадов М.А.* // АСУ и приборы автоматики. 2010. № 150. С. 28.
12. Saint-Gobain Plastic Scintillator Packaging. 2021. Saint-Gobain. <https://www.crystals.saint-gobain.com/products/cast-sheet-assemblies>. Cited 15 october 2021.
13. *Литвин В.С., Марин В.Н., Караевский С.Х., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Столяров А.А., Садыков Р.А.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 115. <https://www.doi.org/10.7868/S0023476116010094>
14. *Марин В.Н., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Литвин В.С., Аксенов С.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 1. С. 5. <https://www.doi.org/10.7868/S003281621801007X>
15. Eljent thermal neutron detection ej-426 (2021). Eljen Technology. <https://eljenttechnology.com/products/neutron-detectors/ej-426>. Cited 15 october 2021.
16. Зеркальный анодированный алюминий ALANOD MIRO 4 4400GP (2021). ALANOD GmbH & Co. KG. <http://xn--80aam0alg.xn--plai/have/zerkalnyj-anodirovannyj-alyuminij-alanod-miro-4-4400gp/>. Дата обращения 16.10.2021.
17. Каталог компании “Копос Электро” (2021) Копос Электро. https://www.kopos.ru/sites/default/files/catalog/2017/10/neu_ru_stinici_tvarovky_neutrostop.pdf. Дата обращения 16.10.2021.
18. *Баранова А.А., Окочников А.П., Пустоваров В.А.*, Дозиметрия: учебно-методическое пособие. / Ред. Рябухин О.В. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2020. 112 с.
19. *Belian A.P., Dye H.R., Ensslin N., Geist W.H., Horley E.C., Ianakiev K.D., Kusner M.R., Mayo D.R., Russo P.A., Sweet M.R., Browne M.C.* / Prototype neutron-capture counter for fast-coincidence assay of plutonium in residues (LA-UR-01-2164), Institute of Nuclear Material Management 42 Annual Meeting Indian Wells, California July, 2001
20. *Setsuo Satoh* // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 551. P. 401. <https://www.doi.org/10.1016/j.physb.2018.03.011>

Multilayer High-Performance Scintillation Neutron Counter Based on SiPM and Organic Light Guide

D. N. Trunov^{1, 2, *}, V. N. Marin^{1, 2}, R. A. Sadykov², S. N. Aksenov², E. V. Altynbaev¹, V. S. Litvin²

¹*NRC "Kurchatov Institute" – PNPI, Gatchina, 188300 Russia*

²*NR RAS, Moscow, Troitsk, 117312 Russia*

**e-mail: dtrunov@inr.ru*

The new scintillation neutron detectors based on silicon photomultipliers and organic glass light guides have been described. This type of detectors can become an alternative to gas-filled detectors, in which the medium is expensive ^3He . In this work, ZnS:6LiF(Ag) was used as a scintillator with a calculated efficiency of 42% for thermal neutrons. An optically transparent plastic was used as a light guide. The dimensions of the finished detector are $60 \times 5 \times 5$ mm. The thickness of the scintillator layers was fixed and equal to 0.5 mm. The fiber thickness was varied in the range from 0.3 to 1.8 mm depending on the number of scintillator layers; it was limited by the total detector thickness. A method for manufacturing and gluing such scintillation detectors was described. The first results of testing neutron counters with different numbers of scintillator layers were presented. When using two scintillator layers, the efficiency of this neutron detector type was 42%. With an increase in the number of scintillator layers to five, the efficiency increased to 90%.

Keywords: neutrons, detectors, silicon photomultipliers, scintillator, Geiger avalanche photodiodes, multi-layer detector, scintillation detector, organic light guide.

УДК 52.084

СТРОИТЕЛЬСТВО УСТАНОВКИ СПИН-ЭХО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ РЕАКТОРА ПИК

© 2022 г. Ю. О. Четвериков^{a, *}, Л. А. Аксельрод^a, С. В. Григорьев^a, В. Краан^b, А. А. Сумбатян^a, А. В. Нагорный^{c, d, e}, В. В. Тарнавич^a

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

^bDelft Technical University, 2600 AA Delft, The Netherlands

^cОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^dКиевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, 03022 Украина

^eИнститут геохимии окружающей среды НАНУ, Киев, 02000 Украина

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

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 25.03.2022 г.

Описано современное состояние реализации проекта строительства установки спин-эхо малоуглового рассеяния нейтронов на реакторе ПИК Петербургского Института ядерной физики НИЦ “Курчатовский институт”. В ходе выполнения проекта были проведены работы по математическому моделированию, конструированию и изготовлению макетов узлов установки. Проведена оптимизация как оптических элементов установки, так и конструкции магнитов прецессии. Разработанная модель магнитов прецессии лежит в основе конструкции, переданной для изготовления. Выполнены испытания модели радиочастотного адиабатического флиппера. Результаты испытаний демонстрируют работоспособность флиппера в диапазоне полей с индукцией от 5 до 66 мТл.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, нейтронное спиновое эхо, субмикронная структура вещества.

DOI: 10.31857/S1028096022100065

ВВЕДЕНИЕ

Метод спин-эхо малоуглового рассеяния нейтронов (СЭМУРН) [1] существенно расширяет возможности традиционных методов малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния. За счет высокой светосилы установок СЭМУРН при исследовании структуры вещества на масштабах от 100 нм до 40 мкм время измерений сокращается в несколько раз.

С использованием метода СЭМУРН решено множество экспериментальных задач как изучения материалов в широком диапазоне структурных масштабов от нескольких нанометров до нескольких микрон (фрактальные объекты, упаковка хроматина в ядре биологической клетки) [2–5], так и повышения эффективности измерений ультрамалоуглового рассеяния объектами с крупномасштабными (более 100 нм) неоднородностями (магнитные домены, фотонные кристаллы, коллоидные растворы) [6–8].

ПРИНЦИП РАБОТЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТАНОВКИ СЭМУРН РЕАКТОРА ПИК

Работа установки СЭМУРН заключается в следующем. Нейтроны, произведенные и терма-

лизированные в реакторе, поступают по нейтронно-водной системе к установке. Нейтронный импульс формируется двухдисковым прерывателем и детектируется во временных каналах, заданных стартовым сигналом прерывателя. Поляризационные зеркала пропускают нейтроны с одним спиновым состоянием (вдоль магнитного поля поляризатора) и поглощают нейтроны с другим состоянием. Прецессия поляризованных нейтронов начинается с вращателя поляризации, который поворачивает магнитный момент нейтрона на $\pi/2$ относительно ведущего поля ($\pi/2$ -вращатель). Работа прецессионных полей установки СЭМУРН проиллюстрирована на рис. 1. Траектория нейтронов проходит через первый и второй магниты первого плеча прецессии. В магнитном поле первого плеча прецессии каждый нейтрон приобретает свою уникальную фазу, которая зависит как от длины волны (энергии) нейтрона, так и от траектории в магнитном поле. Направление поля во втором плече меняется на противоположное.

Смена знака происходит на токовом экране, который расположен на границе между плечами и создает магнитное поле с таким резким перехо-

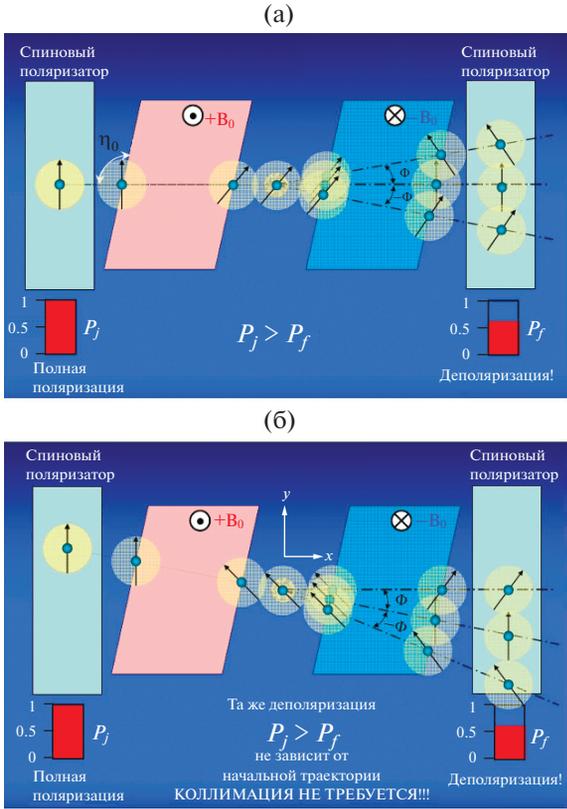


Рис. 1. Схема измерений СЭМУРН: а – изменение траектории нейтрона из-за рассеяния на образце приводит к деполяризации нейтронного пучка; б – деполяризация практически не зависит от коллимации нейтронного пучка.

дом, что нейтронная поляризация не следует за полем (не адиабатический переход). Во втором плече установки, идентичном первому, прецессия осуществляется в противоположном направлении.

Если в центре установки нет рассеивающего образца, то, пролетая во втором плече по траектории, аналогичной траектории в первом плече, нейтрон набирает ту же фазу прецессии, что и в первом плече. В конце второго плеча установлен $\pi/2$ -вращатель, после которого поляризация совпадает с начальной, и прецессия прекращается.

Изменение траектории нейтрона из-за рассеяния на образце приводит к тому, что траектории и фазы прецессии в первом и втором плечах установки становятся неэквивалентны, и фазовая неоднородность нейтронного пучка проявляется в деполяризации. Для того чтобы сигнал спин-эхо был максимально чувствителен к малым углам рассеяния на образце, конфигурация магнитного поля установки такова, что граница поля располагается под острым углом к падающему нейтронному пучку.

Параметры настройки совместно влияют на величину деполяризации и могут быть обобщены

параметром преобразования Фурье переданного импульса рассеяния – “длиной спинового эха” [1]:

$$\delta = \frac{m\gamma_n B L \lambda^2 \text{ctg}\theta_0}{2\pi h}, \quad (1)$$

где m и γ_n – масса и гиромангнитное отношение нейтрона; B – индукция магнитного поля магнита прецессии; L – протяженность области магнитного поля вдоль пучка; λ – длина волны нейтрона; θ_0 – угол наклона границы поля магнита относительно падающего пучка; h – постоянная Планка. Изменение поляризации, определяемое набором фаз прецессии рассеянных и нерассеянных нейтронов, выражается следующим образом [1]:

$$P'(\delta) = \frac{P_\delta}{P_0} = (1 - s) + s \langle P_{SC}(\delta) \rangle, \quad (2)$$

P_0 – поляризация прошедшего без рассеяния пучка, s – полное сечение рассеяния, $1 - s$ – доля нерассеянных нейтронов, $\langle P_{SC}(\delta) \rangle$ – средняя поляризация рассеянных нейтронов:

$$\langle P_{SC}(\delta) \rangle = \frac{1}{sk_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}) \cos(zQ_\delta) d^2Q, \quad (3)$$

$S(\mathbf{Q})d^2Q$ – доля нейтронов, рассеянных в интервале волновых векторов $d^2Q = dQ_y dQ_z$ (y – горизонтальное направление, перпендикулярно оси пучка; z – вертикальное направление).

Измеряемая методом спин-эхо зависимость $P_{SC}(\delta)$ содержит фурье-преобразование проекции рассеяния $S_\delta(\mathbf{Q})$, однозначно определяемой функцией рассеяния образца $S(\mathbf{Q})$. Преобразование Фурье $S_\delta(\mathbf{Q})$ переводит процесс рассеяния из обратного пространства в прямое, и для упругого рассеяния (процесс без изменения энергии нейтрона при рассеянии) получим:

$$G_{SE}(\delta) = \frac{1}{4\pi^2} \int_V \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{R}) \exp(-i(\mathbf{QR} - Q_\delta \delta)) \times d\mathbf{R} dQ_y dQ_z, \quad (4)$$

где $G_{SE}(\delta)$ – корреляционная функция, которая является приведенной поляризацией нейтронного пучка $\langle P_{SC}(\delta) \rangle$, рассеянного образцом. Здесь косинус заменен на комплексную экспоненту, и в результате двустороннего интегрирования представленная синусом комплексная часть исчезает. После интегрирования по Q_z , z , Q_y и y и приняв $Q_x = 0$, получаем:

$$G_{SE}(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x, 0, z) dx. \quad (5)$$

Видно, что такое представление $G_{SE}(\delta)$ соответствует проекции корреляционной функции образца $G(\mathbf{R})$ на направление z .

Техника спин-эхо для исследования малоуглового рассеяния нейтронов, в отличие от традиционной техники (регистрации рассеяния по небольшому угловому отклонению части хорошо коллимированного нейтронного пучка), использует принципы нейтронного спинового эхо для кодирования угла рассеяния независимым от коллимации первичного пучка способом. Таким образом, разрушается обратная связь между интенсивностью падающих нейтронов и разрешением установки. На практике это означает возможность измерения рассеяния образца на сверхмалых углах в пучке, угловая расходимость которого на порядки превышает исследуемый диапазон углов рассеяния.

В установке СЭМУРН ПИК реализована полевая конфигурация с радиочастотными флипперами. Пространственное расщепление нейтронных волн в данной конфигурации происходит за счет поглощения либо испускания виртуального кванта энергии радиочастотным полем катушек, настроенных в резонанс с ларморовской прецессией спина нейтрона.

В общих чертах описание работы плеча резонансной спин-эхо установки дано в [9]. Величина δ из уравнения (1) может быть описана как расстояние между двумя квантовыми состояниями нейтронной волны — со спином вдоль и против поля — после расщепления на скошенной границе поля. Попадая в радиочастотный флиппер, расщепленные волны обмениваются энергией с радиочастотным полем флиппера так, что квант энергии точно равен зеемановской разнице энергии между двумя спиновыми состояниями нейтрона в постоянном магнитном поле:

$$\hbar\omega_{RF} = -2\mu_n B, \quad (6)$$

причем амплитуда радиочастотного поля B_{RF} подбирается таким образом, что вероятность спинового переворота $p = 1$. Скорости нейтронных волн после прохождения флиппера не изменятся, а изменятся только их спиновые состояния. После прохождения флиппера волны продолжат расходиться с той же скоростью, что и до флиппера. На второй границе поля перевернутые нейтронные волны вновь изменят свою скорость. Разница в скоростях перевернутых волн возрастет на величину $2\Delta k$, поэтому после поля волны продолжат разлетаться с еще большей скоростью. Войдя во второй магнит плеча, части нейтронной волны вновь изменят свою скорость, так что разница в скоростях волн с разными спинами уменьшится. Пройдя через второй флиппер, который так же, как и первый, обменивается с нейтроном энергией радиочастотного поля, нейтронные волны, не меняя своей скорости, изменят спиновые состояния. При выходе из второго поля произойдет преломление, в результате которого скорости нейтронных волн сравняются, а пространственное разделение прекратится.

Пространственное разделение нейтронных волн соответствует “длине спинового эхо”, задаваемой для “классического” (нерезонансного) спинового эхо уравнением (1). В случае резонансного спинового эхо фаза “прецессии в нулевом поле” определяется не столько длиной магнитов, сколько расстоянием между ними. Поэтому для резонансного спинового эхо нет необходимости в создании протяженного поля магнитов. Резонансное спиновое эхо удобно реализовывать на установках с времяпролетной техникой измерений, когда в импульсе содержатся нейтроны широкого спектрального диапазона. В этом случае используется адиабатический радиочастотный флиппер [10] с мощным генератором радиочастотного поля [11].

Установку СЭМУРН планируется разместить на нейтроноводе НЗ-2 здания 104 реакторного комплекса ПИК. На рис. 2 приведена общая схема установки. На рисунке нейтронный пучок последовательно проходит путь от первой диафрагмы до детектора сквозь установку слева направо. Основные параметры СЭМУРН для реакторного комплекса ПИК приведены в табл. 1.

МАГНИТНАЯ СИСТЕМА

Магнитная система установки (рис. 3) состоит из электромагнитов поля прецессии с расположенными в них радиочастотными адиабатическими флипперами, вращателей поляризации, катушек ведущего поля, токового экрана.

В межполюсном пространстве магнита создается вертикальное поле с индукцией от нуля до 0.1 Тл. Полюсные наконечники магнита имеют форму параллелограмма с острым углом 33.5° . Магниты расположены так, что ось пучка проходит через центр магнита под тем же острым углом к границе поля. Магниты расположены попарно в каждом плече на расстоянии около 1.5 м. В межполюсный зазор каждого магнита помещен адиабатический радиочастотный флиппер с катушками градиентного и радиочастотного полей. Градиентное поле (тоже вертикального направления) с амплитудой порядка 5–10 Гс создается токами в специальной системе проводников. Для создания радиочастотного поля (амплитуда 10–15 Гс) используется соленоид прямоугольного сечения с осью, совпадающей с осью пучка. Соленоид подключен к генератору радиочастотного тока, который обеспечивает токи амплитудой около 6 А в диапазоне от 50 кГц до 3 МГц [12].

Адиабатический $\pi/2$ -вращатель поляризации обеспечивает поворот вектора поляризации на 90° относительно ведущего поля. Вращатель представляет собой комбинацию из шести обмоток, размещенных в магнитном экране и обеспечивающих различные варианты плавного перехода полей от одной оси координат к другой с неадиабатической границей между полями. Обмотки, обеспечивающие поля в плоскости, перпендику-

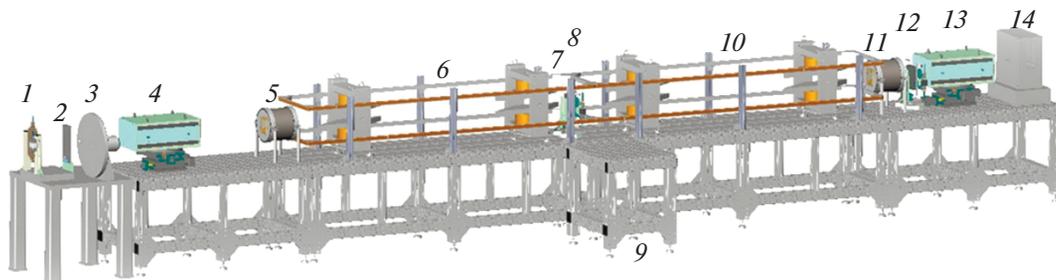


Рис. 2. Схема установки СЭМУРН ПИК: 1 – монитор с диафрагмой; 2 – заслонка; 3 – прерыватель; 4 – поляризатор; 5 – первый $\pi/2$ -вращатель; 6 – первое плечо прецессии; 7 – диафрагма образца; 8 – токовый экран; 9 – столик образца; 10 – второе плечо прецессии; 11 – второй $\pi/2$ -вращатель; 12 – диафрагма анализатора; 13 – анализатор; 14 – детектор.

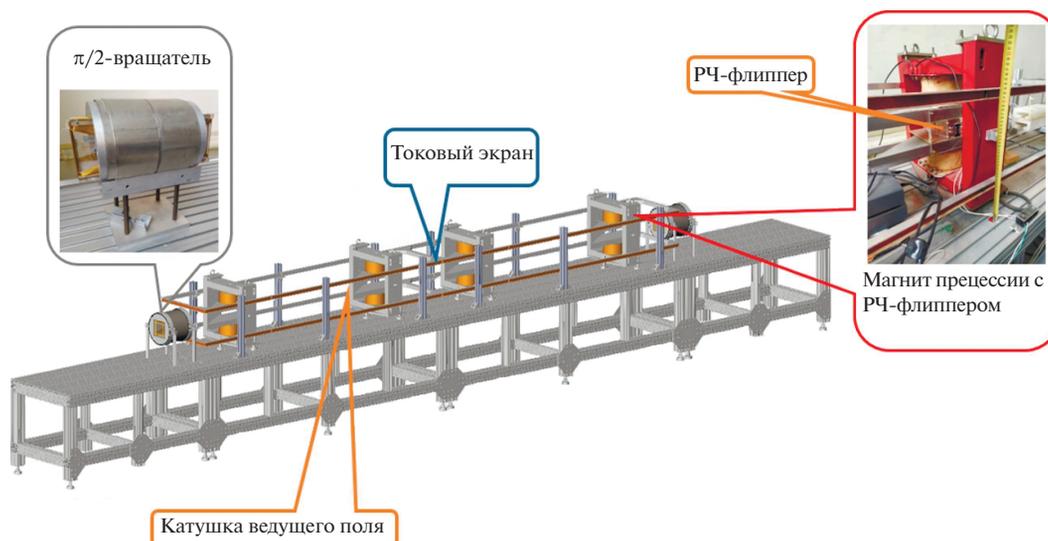


Рис. 3. Магнитная система установки СЭМУРН ПИК.

лярной пучку, имеют V-образную форму и изготовлены из алюминиевых проводов (для уменьшения поглощения нейтронов).

Ведущее магнитное поле (порядка 1 мТл) создается парой прямоугольных катушек с размерами $30 \times 500 \times 2500$ мм, расположенных выше и

ниже пучка на расстоянии около 400 мм друг от друга. Поле, создаваемое такими катушками, достаточно однородно по сечению пучка. В плечах установки ведущие поля противоположно направлены.

В центре установки расположен токовый экран (field stepper). Это устройство необходимо для

Таблица 1. Физические параметры установки СЭМУРН ПИК

Диапазон длин волн, нм	0.35–1.2
Резрешение по длине волны $d\lambda/\lambda$	0.1
Диапазон измеряемых масштабов	100 нм–40 мкм
Диапазон магнитных полей основных магнитов, Тл	0–0.1
Режим сканирования	Времяпролетный режим; изменение поля основных магнитов
Диапазон частот переменных полей флипперов, МГц	0.15–3
Длина установки, м	8
Поляризующая эффективность поляризатора и анализатора	≥ 0.95
Максимальное сечение нейтронного пучка на образце, мм ²	10×10
Плоскость рассеяния	Горизонтальная
Детектор	Пальчиковый ЗНе

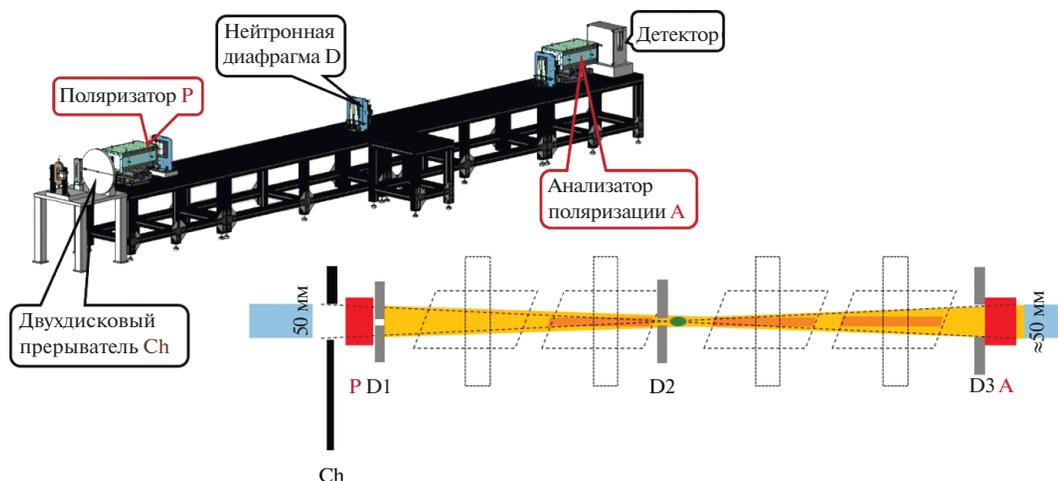


Рис. 4. Оптическая схема СЭМУРН.

формирования резкой (неадиабатической) магнитной границы при переходе от первого плеча ко второму. Токковый экран представляет собой фольгу с постоянным током. Максимальная индукция поля, создаваемого устройством, 0,7–1 мТл, градиент поля при переходе через границу порядка 14 мТл/см.

ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ

Оптическая схема прибора изображена на рис. 4 и состоит из дискового прерывателя, поляризатора, анализатора, и трех комплектов коллимационных диафрагм (D1–D3). Размер входного окна диафрагмы D1 вблизи поляризатора (8 × 50 мм) ограничен размером рабочей области поля основных магнитов. Диафрагма вблизи образца D2 вырезает из нейтронного потока пучок сечением 8 × 10 мм². Размеры окна диафрагмы определяются максимальным сечением исследуемых образцов. Размер диафрагмы D3 вблизи анализатора 8 × 50 мм определяется минимальным измеряемым масштабом (ограничение 100 нм из-за рассеяния на больших углах и поглощения шторками диафрагмы). Пучок, сходящийся в горизонтальной плоскости от диафрагмы D1 размером 50 мм к диафрагме D2 размером 10 мм, потенциально способен увеличить поток нейтронов в пять раз по сравнению с параллельным пучком (10 мм D1 и 10 мм D2) и реализует возможность измерений малоуглового рассеяния в расходящемся нейтронном пучке.

Дисковый прерыватель предназначен для формирования нейтронного импульса, обеспечения времяпролетного режима измерений и оптимизирован для работы в диапазоне длин волн 3–12 Å с разрешением $\Delta\lambda/\lambda \sim 10\%$. Прерыватель представляет собой два диска, жестко закрепленных на одной оси. Ось прерывателя расположена сбоку от оси нейтронновода и параллельно ей. Рас-

стояние между дисками 1 м. Радиус дисков 250 мм. Каждый диск изготовлен из поглощающего нейтроны материала и имеет два сквозных окна. Диски развернуты так, что окна первого диска прикрываются вторым диском, образуя “оптически слепую” схему. Двухдисковый прерыватель в отличие от однодискового характеризуется почти постоянным разрешением $d\lambda/\lambda$ во всем измеряемом диапазоне длин волн λ и относительно высокой трансмиссией при больших λ . Полезной особенностью такой схемы является уменьшение прямого радиационного фона ионизирующего излучения от реактора. Узел перемещения прерывателя в случае необходимости измерений на прямом пучке позволяет полностью выводить прерыватель из пучка.

В качестве поляризующего элемента как поляризатора, так и анализатора используют V-образную суперзеркальную оптическую сборку (V-cavity): два плоских зеркала длиной 385 мм, расположенных буквой V с углом при вершине $\sim 0.9^\circ$ (два критических угла отражения). Ось пучка проходит по центральной линии сборки под углом 0.45° к каждому зеркалу. Линия соединения зеркал расположена горизонтально поперек оси пучка, как и магнитное поле (порядка 50 мТл), создаваемое системой постоянных магнитов, расположенных вокруг поляризатора и задающих направление поляризации. Поляризующие суперзеркала – нанесенные на обе стороны монокристаллической пластины (толщиной 0.3 мм) многослойные покрытия Fe/Si с отражающей способностью $m = 5$. Компонента с положительной поляризацией отражается от зеркал и уходит из пучка, а компонента с отрицательной поляризацией проходит через зеркало и используется в установке (размер зеркала 50 × 385 мм). Магнит с оптической сборкой располагается на юстировочном столе с двумя степенями свободы – возможно движение по горизонтали поперек пучка и вращение вокруг

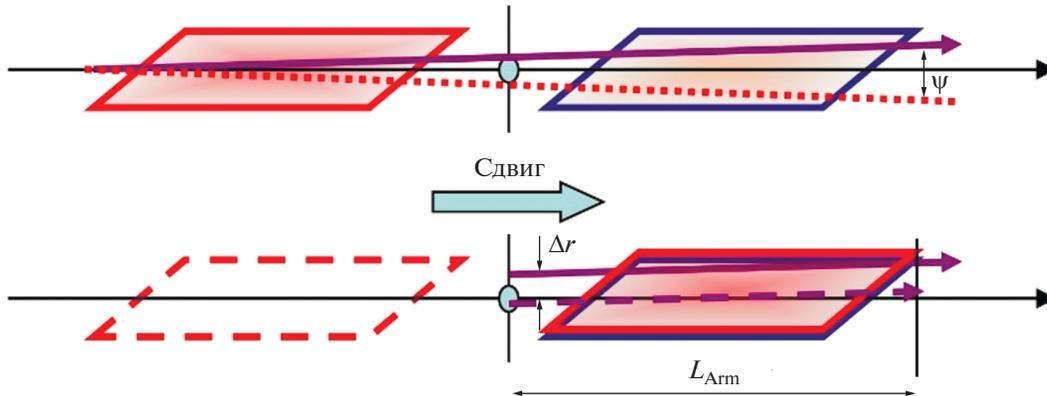


Рис. 5. Сопоставление траекторий в двух плечах прибора. Любые траектории, не параллельные оси прибора, не совпадают, и для них фазы в первом и втором плечах не равны друг другу.

вертикальной оси. Входные сечения как поляризатора, так и анализатора $10 \times 50 \text{ мм}^2$.

Радиационная защита вокруг прерывателя и поляризатора обеспечивает поглощение радиационного излучения, возникающего в процессе модуляции нейтронного пучка (поглощение нейтронов в дисках прерывателя, отражение нейтронов зеркалом поляризатора) до допустимых уровней.

Диафрагмы (D1–D3) предназначены для формирования размеров пучка по горизонтали и вертикали с помощью подвижных шторок с поглощающим нейтроны покрытием и автоматизированным регулированием расстояния между шторками. Горизонтальные и вертикальные шторки синхронно меняют свою позицию относительно центрального положения. Для обеспечения возможности совмещения оси устройства с осью пучка используются автоматизированные горизонтальные трансляторы, перемещающие узел диафрагмы поперек нейтронного пучка.

Узел образца меняется в зависимости от задачи, но включает в себя следующий базовый комплект: линейный транслятор перемещения в диапазоне 200 мм поперек пучка для автоматизированной смены образцов, стол с вертикальным перемещением в диапазоне 50 мм для расположения криостата или печки, допустимая нагрузка 50 кг. Все детали из магнитных материалов максимально удалены от пучка для исключения влияния поляризации на проводку.

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЕКТА СТРОИТЕЛЬСТВА УСТАНОВКИ

Для повышения эффективности строящейся установки СЭМУРН реактора ПИК проведена работа по улучшению рабочих характеристик магнита прецессии и адиабатического резонансного флиппера. Эффективность работы установки может быть оценена исходя из экономии времени измерений. Необходимое время измерений

находят из дисперсии полезного сигнала [13] (разброс экспериментальных точек вокруг значений, находящихся на кривой рассеяния G_{SE}), которая убывает с набором статистики:

$$D(G_{SE}) = \frac{1 + (s(G_{SE} - 1) + 1)^2(1 - 2P_0^2)}{tI_{SE}s^2P_0^2}, \quad (7)$$

где t и I_{SE} – время измерений и интенсивность на образце. На величину $D_1(G_{SE})$ существенно влияет степень поляризации P_0 . Наиболее сильно это влияние проявляется при малой доле рассеянных нейтронов (s).

Индукция магнитного поля B и длина области прецессии L определяют фазу прецессии как

$$\varphi \sim \sum B_{x,y,z} dL/dx, \quad (8)$$

где $B_{x,y,z}$ – индукция поля в точке траектории с координатами x, y, z (суммирование выполняется по всей траектории от начала до конца области прецессии), а величина $\sum B_{x,y,z} dL/dx$ является полевым интегралом (BL) магнитов вдоль траектории полета нейтрона. В процессе измерений спин-эхо прибор настраивается таким образом, чтобы фаза в первом плече прибора φ_I была равна фазе во втором плече φ_{II} , что ведет к нулевой фазовой разнице после второго плеча: $\varphi_{I-II} = \varphi_I - \varphi_{II} = 0$. Тогда поляризация на выходе из прибора P_f равна поляризации на входе в прибор P_i . Однако из-за неоднородности поля по сечению пучка для траекторий, не параллельных оси прибора, условие $\varphi_{I-II} = 0$ не выполняется. Происхождение фазы φ_{I-II} показано на рис. 5. Прибор спин-эхо можно представить как систему с трансляционной симметрией. Если выполнить операцию трансляции, то плечи I и II совмещаются друг с другом. Видно, что отклонение нейтрона от оси прибора на угол ψ ведет к несовпадению траекторий первого и второго плечей с расстоянием между траекториями Δr . В случае неоднородности поля внутри магнита ($B_{x,y,z} \neq \langle B \rangle$) появляется деполаризация ($P_f < P_i$), ухудшающая качество измерений. Повы-

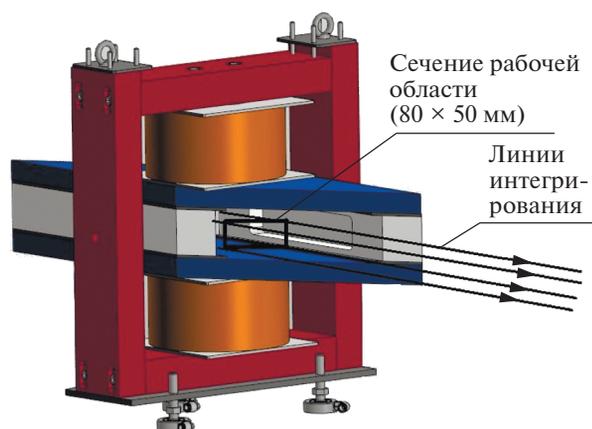


Рис. 6. Эскиз электромагнита установки СЭМУРН ПИК.

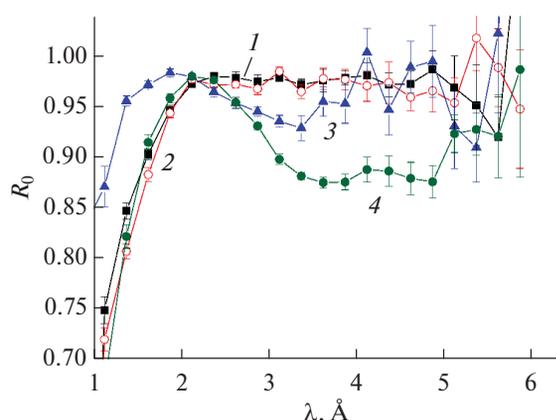


Рис. 7. Зависимость вероятности переворота спина флиппера от длины волны нейтрона: 1 – $f = 150$ кГц, $B = 4.9$ мТл; 2 – $f = 365$ кГц, $B = 12$ мТл; 3 – $f = 1$ МГц, $B = 33.1$ мТл; 4 – $f = 2$ МГц, $B = 66$ мТл.

шение однородности полевого интеграла магнитов прецессии позволяет улучшить поляризацию P_f и таким образом сократить время измерений.

В ходе создания установки была проделана работа по моделированию магнита и оптимизации однородности полевого интеграла. В результате

проделанной работы был разработан магнит (рис. 6) с улучшенными магнитными характеристиками (табл. 2). Запущен процесс производства разработанного электромагнита.

В конфигурации прибора СЭМУРН с адиабатическими радиочастотными флипперами на величину P_0 критически влияет также вероятность спинового переворота ρ во флипперах. Поскольку адиабатический флиппер работает в каждом из четырех магнитов, выполняется $P_0 \sim f(\rho)^4$.

Конструкция флиппера была протестирована на нейтронной станции REFLEX исследовательского реактора ИБР-2 (Дубна). На рис. 7 показана зависимость вероятности переворота спина ρ от длины волны нейтрона. Видно, что с увеличением длины волны от 1 до 2.2 Å эффективность переворота спина достигает максимального значения 0.975 для всех четырех измеренных частот (полей) настройки флиппера. На частотах 150 и 365 кГц в диапазоне λ от 2.2 до 6 Å вероятность переворота спина остается максимальной, изменяясь только в пределах статистического отклонения измерений, в то время как в случае высоких частот 1 и 2 МГц эффективность переворота спина уменьшается при $\lambda > 2.2$ Å. На частоте 1 МГц минимальная эффективность 0.93 соответствует $\lambda = 3.4$ Å, на частоте 2 МГц широкий минимум 0.88 простирается от $\lambda = 3.5$ до 5 Å.

Проведенный эксперимент показал, что несмотря на выявленную высокую эффективность переворота спина 0.975 (в точке настройки $\lambda = 2.2$ Å) в диапазоне частот (полей магнита прецессии) от 150 до 365 кГц, обнаруженное снижение эффективности переворота спина до 0.9 в длинноволновой части спектра на частотах 1 и 2 МГц значительно снижает общую эффективность установки СЭМУРН. По результатам экспериментальной работы в конструкцию флипперов внесен ряд изменений, тестирование новой конструкции запланировано на конец октября 2022 г.

Таблица 2. Характеристики электромагнита установки СЭМУРН для реактора ПИК

Индукция магнитного поля в центре воздушного зазора, Тл	0–0.1
Воздушный зазор (межполюсное расстояние), мм	90
Величина полевого интеграла BL , Тл · м	0.066 ± 0.004
Рабочая область $\Pi \times B$, мм × мм	50×8
Однородность полевого интеграла $\Delta BL/BL(x, y)$ в рабочей области, Тл · м	$\leq 2.5 \times 10^{-4}$
Ширина магнита, мм	≤ 570
Высота магнита, мм	≤ 740
Направление магнитного поля	Вертикальное
Масса электромагнита, кг	≤ 500
Угол наклона линий равного по величине поля относительно линий интегрирования, град	33.5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На конец сентября 2021 г. выполнен весь комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию прибора СЭМУРН. Разработана большая часть рабочей конструкторской документации. Работы по оптимизации конструкции адиабатического радиочастотного флиппера планируется завершить в конце октября 2022 г. Ведутся закупки материалов и оборудования. Сборку узлов установки планируется завершить к осени 2022 г., монтаж установки — к декабрю 2022 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы работы благодарят Российский научный фонд (грант № 19-12-00363) за поддержку работы по прототипированию и аттестации конструкции радиочастотного адиабатического флиппера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rekveldt M.T., Plomp J., Bouwman W.G., Kraan W.H., Grigoriev S., Blaauw M.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2005. V. 76. № 3. P. 033901.
2. *Iashina E.G., Filatov M.V., Pantina R.A., Varfolomeeva E.Y., Bouwman W.G., Duif C.P., Hondecker D., Popich V., Grigoriev S.V.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2019. V. 52. № 4. P. 844.
3. *Iashina E.G., Velichko E.V., Filatov M.V., Bouwman W.G., Duif C.P., Brulet A., Grigoriev S.V.* // *Phys. Rev. E.* 2017. V. 96. № 1. P. 012411.
4. *Iashina E.G., Bouwman W.G., Duif C.P., Filatov M.V., Grigoriev S.V.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 862. № 1. P. 012010.
5. *Velichko E.V., Buyanov A.L., Saprykina N.N., Chetverikov Y.O., Duif C.P., Bouwman W.G., Smyslov R.Y.* // *Eur. Polymer J.* 2017. V. 88. P. 269.
6. *Velichko E.V., Chetverikov Y.O., Aksel'rod L.A., Zabenkin V.N., Piyadov V.V., Sumbatyan A.A., Kraan W.H., Grigor'ev S.V.* // *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2013. V. 7. № 3. P. 401.
7. *Grigoriev S.V., Chetverikov Y.O., Zabenkin V.N., Kraan W.H., Rekveldt M.T., Van Dijk N.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. V. 40. № s1. P. s111.
8. *Kraan W.H., Zabenkin V.N., Chetveriko Y.A., Rekveldt M.T., Duif C.P., Grigoriev S.V.* // *Physica B.* 2007. V. 397. № 1–2. P. 79.
9. *Kraan W.H., Akselrod L.A., Yashina E.G., Sumbatyan A.A., Grigoriev S.V.* // *J. Sur. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2020. V. 14. № 1. P. S108.
10. *Grigoriev S.V., Kreuger R., Kraan W.H., Mulder F.M., Rekveldt M.T.* // *Phys. Rev. A.* 2001. V. 64. № 1. P. 013614.
11. *Bazhenov A.N., Lobashev V.M., Pirozhkov A.N., Slusar V.N.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 1993. V. 332. P. 535.
12. Патент № 2017100229 (РФ). Генератор переменного тока в катушке индуктивности. / ПИЯФ. Сумбатян А.А. // Патент России № 172332. Бюл. № 19. 04.07.2017.
13. *Четвериков Ю.О.* Развитие методики спин-эхо малоуглового рассеяния нейтронов для исследованного конденсированного состояния: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. Санкт-Петербург: ПИЯФ РАН, 2011. 100 с.

Construction of a Spin-Echo Small-Angle Neutron Scattering Instrument for the PIK Reactor

Yu. O. Chetverikov^{1, *}, L. A. Akselrod¹, S. V. Grigoriev¹, V. Kraan²,
A. A. Sumbatyan¹, A. V. Nagorny^{3, 4, 5}, V. V. Tarnavich¹

¹*Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Center "Kurchatov Institute", Gatchina, 188300 Russia*

²*Delft Technical University, 2600 AA Delft, The Netherlands*

³*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

⁴*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 03022 Ukraine*

⁵*Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 02000 Ukraine*

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

The current state of the implementation of the project for the building of a spin-echo instrument for small-angle neutron scattering at the PIK reactor of the St. Petersburg Nuclear Physics Institute of the National Research Center "Kurchatov Institute" is described. In the course of the project, work was carried out on mathematical modeling, design and manufacture of mock-ups of the instrument units. Both the optical elements of the setup and the design of the precession magnets were optimized. The developed model of precession magnets underlies the design submitted for manufacturing. The model of a radio-frequency adiabatic flipper was tested. The test results demonstrate the flipper performance in the range of fields with induction from 5 to 66 mT.

Keywords: small-angle neutron scattering, neutron spin echo, submicron structure of matter.

УДК 538.955

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛИМАГНЕТИЗМА В СВЕРХРЕШЕТКЕ Dy/Ho МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2022 г. Д. И. Девятериков^{a, *}, Е. А. Кравцов^{a, b, **}, В. В. Проглядо^a,
В. Д. Жакетов^c, Ю. В. Никитенко^c

^aИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

^cОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: devidor@yandex.ru

**e-mail: kravtsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2022 г.

Представлены результаты исследования сверхрешетки из чередующихся слоев редкоземельных гелимагнетиков [Dy (6 нм)/Ho (6 нм)] × 34 методами нейтронной рефлектометрии и рентгеновской дифракции. Было показано, что при росте структур гелимагнетиков на подложках сапфира с буферным слоем Nb методом магнетронного напыления наблюдаются ориентационные соотношения $(1\bar{1}02)Al_2O_3\parallel(110)Nb\parallel(0001)(Dy/No)$ и происходит полная релаксация кристаллических решеток Nb и структуры редкоземельных гелимагнетиков. Также было установлено, что в образце формируются магнитные геликоиды двух типов, когерентно распространяющиеся в слоях Dy и Ho соответственно, с периодами и температурами Нееля и Кюри, отличными от характеристических температур монокристаллов и тонких однокомпонентных пленок Dy и Ho.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, диспрозий, гольмий, нейтронная рефлектометрия, магнитное упорядочение, сверхрешетка.

DOI: 10.31857/S1028096022100077

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые редкоземельные металлы Dy и Ho обладают интересными магнитными свойствами, к числу которых относятся большие значения магнитных моментов их атомов и различные типы длиннопериодических модулированных магнитных структур [1], включая геликоидальное магнитное упорядочение. Магнитные свойства объемных кристаллов Dy и Ho достаточно хорошо изучены, однако магнетизм наноструктур на основе Dy и Ho исследован слабо.

Гексагональные плотноупакованные кристаллические решетки Dy и Ho обладают практически идентичными параметрами: $a = 0.35903$ нм, $c = 0.56475$ нм у Dy и $a = 0.35773$ нм, $c = 0.56158$ нм у Ho [2]. Геликоидальное магнитное упорядочение существует в диапазоне температур от $T_N = 178$ К до $T_C = 85$ К для Dy [3, 4] и от $T_N = 132$ К до $T_C = 18$ К для Ho [5–7]. Ниже T_C Dy становится ферромагнитным с вектором намагниченности, лежащим в базисной плоскости, тогда как Ho испытывает магнитный фазовый переход в кони-

ческую фазу с соразмерным с параметром решетки периодом.

Исследование геликоидального упорядочения в тонких пленках Dy и Ho показало значительные отличия их магнитных свойств от свойств объемных монокристаллов. Так, в пленках Dy обнаружено существенное понижение температуры Кюри и сосуществование ферромагнитной и геликоидальной фаз ниже этой температуры [8, 9]. В то же время в пленках Ho установлена зависимость T_N от толщины пленки и отсутствие перехода в соразмерную коническую фазу при температуре ниже T_C [9, 10]. Близость параметров кристаллических решеток Dy и Ho дает надежду на получение эпитаксиальных либо текстурированных сверхрешеток Dy/No с магнитными свойствами, отличными как от объемных монокристаллов, так и от тонких пленок Dy и Ho. Так, при исследовании шести сверхрешеток Dy/No [11–13], лишь две из которых – Dy(9 нм)/Ho(3.1 нм) и Dy(4.5 нм)/Ho(6.2 нм) [11] – были изучены с помощью дифракции нейтронов, было установлено, что в слоях Dy и Ho этих сверхрешеток формируются длиннопериодические геликоидальные

магнитные структуры, когерентно распространяющиеся в сверхрешетке. При этом T_N слоев Ho несколько увеличена ($T_N = 135\text{--}140\text{ K}$) по сравнению с объемным Ho. Периоды геликоидов в слоях Dy и Ho отличаются, а переход в ферромагнитную фазу полностью подавлен.

Следует отметить, что исследование тонких редкоземельных пленок и сверхрешеток методами нейтронной дифрактометрии в области больших углов чрезвычайно затруднено ввиду малого количества рассеивающего материала. В [14] было показано, что в случае геликоидальных длиннопериодических структур эффективным методом исследования может быть нейтронная рефлектометрия. Она предполагает регистрацию падающего на образец при углах скольжения пучка нейтронов и позволяет детектировать положение и интенсивность магнитного сателлита 0000^+ , отвечающих периоду геликоида и параметру порядка для геликоидальной фазы соответственно. При такой постановке эксперимента путь нейтронного пучка через образец увеличивается, что смягчает требования к количеству рассеивающего материала в сверхрешетке. Целью настоящей работы было применение нейтронной рефлектометрии для исследования магнитной структуры тонких пленок Dy/Ho, в частности, определение температур магнитных фазовых переходов в этих пленках и изучение температурных зависимостей периодов геликоидального магнитного упорядочения в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сверхрешетка [Dy (6 нм)/Ho (6 нм)] \times 34 была выращена на монокристаллических подложках $(1\bar{1}02)\text{Al}_2\text{O}_3$ методом высоковакуумного магнетронного распыления на установке ULVAC-MPS-4000-S6 при типичных скоростях роста около 1 мс/с (мс – монослой). На подложку при температуре 435°C был нанесен буферный слой Nb толщиной 40 нм, далее температура подложки была снижена до 150°C, и на буферном слое была выращена структура. Для защиты от окисления был нанесен слой Nb толщиной 10 нм.

Структурную характеристику образцов проводили на лабораторном дифрактометре Empyrean в геометрии $\theta\text{--}2\theta$ с использованием CoK_α -излучения с энергией 6.929 кэВ в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Исследовали кристаллическую структуру пленок вдоль нормали к их поверхности.

Нейтронные измерения были выполнены на времяпролетном рефлектометре REMUR, функционирующем на базе импульсного быстрого реактора ИБР-2 в лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Спектры снимали в приложенном в плоскости образца внешнем магнитном поле напря-

женностью 1 кЭ при различных температурах в диапазоне от 220 до 1.5 К. Экспериментальные данные были нормированы на интенсивность прямого пучка, после преобразованы из инструментальной системы координат в систему координат обратного пространства с помощью программного обеспечения Överlåtaren [15] и нормированы на время.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена измеренная в зеркальной геометрии $\theta\text{--}2\theta$ рентгеновская дифрактограмма сверхрешетки [Dy (6 нм)/Ho (6 нм)] \times 34. Помимо рефлексов подложки на дифрактограмме виден рефлекс 110 буферного слоя Nb, а также рефлексы 0001 первого, второго и третьего порядка ГПУ-структуры Dy/Ho. Наблюдается также вклад других отражений, однако он незначителен. Из анализа дифрактограммы установлено, что в пределах экспериментальной погрешности параметры кристаллических решеток Nb, Ho и Dy соответствуют параметрам объемных кристаллов. Таким образом, при росте структур редкоземельных гелимагнетиков на подложках сапфира с буферным слоем Nb в экспериментальных условиях реализуется наблюдавшееся ранее в [16, 17] ориентационное соотношение $(01\bar{1}2)\text{Al}_2\text{O}_3\parallel(110)\text{Nb}\parallel(0001)(\text{Dy}/\text{Ho})$ и происходит полная релаксация кристаллических решеток Nb и редкоземельных металлов.

Эволюцию геликоидального магнитного упорядочения в сверхрешетке Dy/Ho с температурой изучали с помощью анализа положения и интенсивности магнитного сателлитного рефлекса 0000^+ , появляющегося вследствие рассеяния нейтронов на магнитных геликоидах, волновой вектор которых направлен нормально к поверхности образца. На рис. 2 представлены двумерные карты рассеяния нейтронов в координатах компонент вектора рассеяния (Q_x , Q_z), измеренные в магнитном поле 1 кЭ, приложенном в плоскости образца, при различных температурах сверхрешетки. Вертикальная линия при значениях $Q_x = 0$ соответствует зеркальному отражению нейтронов от сверхрешетки, горизонтальные линии $Q_z = \text{const}$ отвечают диффузному рассеянию, магнитным сателлитам и брэгговским рефлексам, возникающим вследствие рассеяния нейтронов на межслойных границах. Положение этих рефлексов по оси ординат соответствует периоду геликоида и суммарной толщине повторяющихся слоев Dy и Ho. Два рефлекса, сосуществующих в диапазоне температур 50–120 К, положение и интенсивность которых зависят от температуры, были ассоциированы с магнитными геликоидами, когерентно распространяющимися в слоях Dy и Ho.

На рис. 3 приведена температурная зависимость периода геликоидов в сравнении с ранее

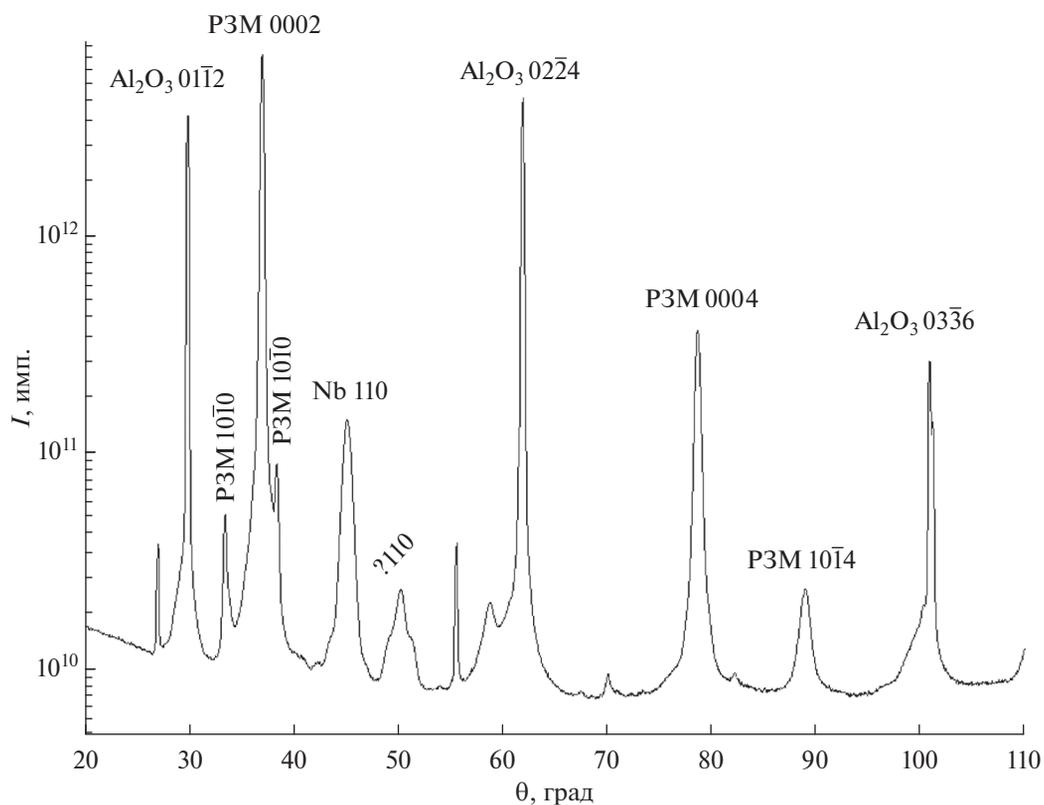


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма сверхрешетки [Dy (6 нм)/Ho(6 нм)] × 34. P3M – редкоземельный металл.

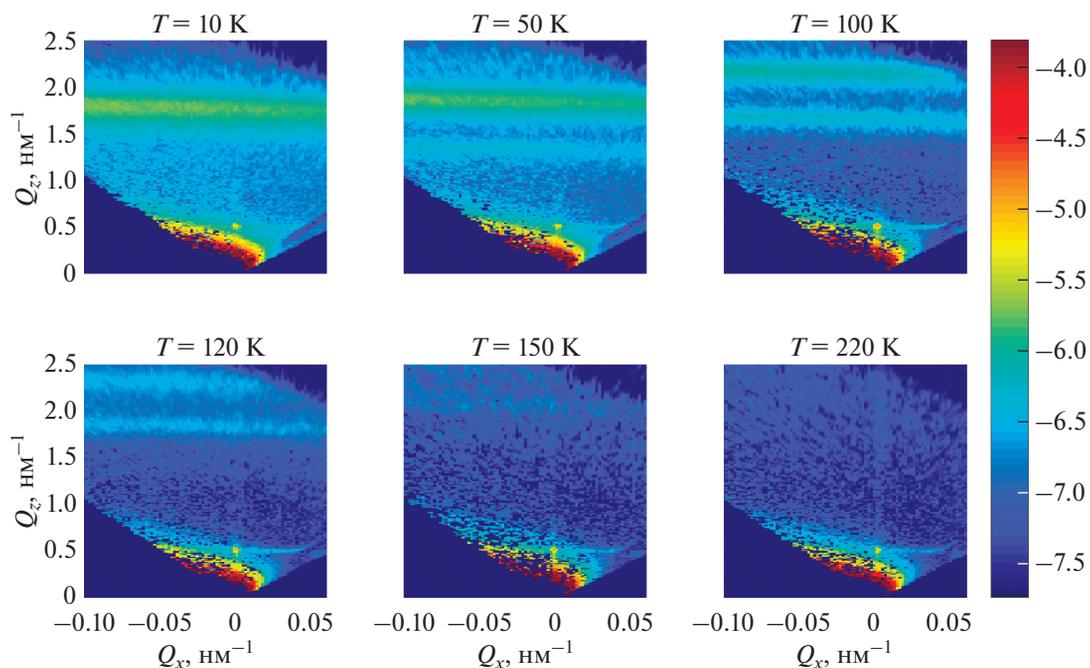


Рис. 2. Рефлектометрические спектры сверхрешетки [Dy (6 нм)/Ho(6 нм)] × 34 в координатах компонент вектора рассеяния Q .

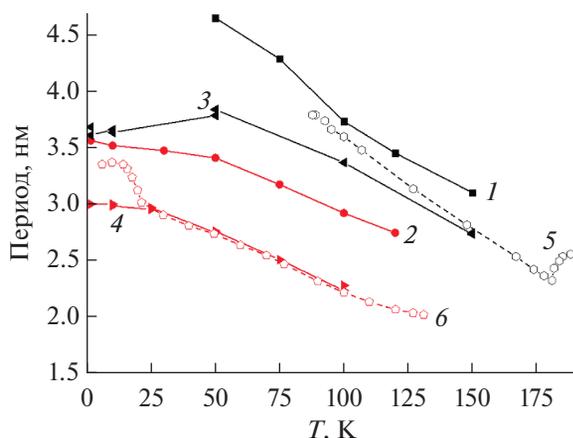


Рис. 3. Температурная зависимость периода геликоидов в объемных монокристаллах Dy [3] (1) и Ho [18] (2), в тонких (200 нм) пленках Dy (3) и Ho [9] (4) и в сверхрешетке Dy (5), Ho (6).

полученными результатами для пленок Dy (200 нм) и Ho (200 нм) [17], а также с периодами магнитных геликоидов в объемных монокристаллах Dy [3] и Ho [18]. Очевидно, что магнитные свойства слоев Dy и Ho в гетероструктуре существенно отличаются от свойств тонких пленок и объемных монокристаллов Dy и Ho. Так, период геликоидов в слоях сверхрешетки существенно превосходит период геликоидов в тонких пленках и монокристаллах Dy и Ho. Характеристические температуры T_C и T_N слоев Dy в сверхрешетке и тонкой пленке существенно меньше по сравнению с монокристаллом, однако в отличие от геликоида в пленке Dy (200 нм) геликоидальное упорядочение в слоях Dy в сверхрешетке полностью исчезает в температурном диапазоне 30–50 К. Для слоев пониженной размерности в тонкой пленке и сверхрешетке Ho характерно отсутствие спин-слип-перехода в соразмерную ($\Lambda_{Ho} = c \times 6$) коническую фазу ниже T_C монокристалла Ho, что, по-видимому, объясняется эпитаксиальными напряжениями в наноструктурах. Уникальной особенностью слоев Ho в сверхрешетке является необычно высокая T_N по сравнению с тонкой пленкой Ho (200 нм). Аналогичный эффект был обнаружен при исследовании сверхрешеток Dy/Ho в [11], где его возникновение связывали со спиновой поляризацией слоев Ho соседними слоями Dy.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе изучения атомной и магнитной структуры сверхрешетки [Dy (6 нм)/Ho (6 нм)] \times 34 методами рентгеновской дифрактометрии и нейтронной рефлектометрии было установлено, что в образце формируются два различных магнитных геликоида, когерентно распространяющихся в слоях Dy и Ho соответственно,

температуры Нееля и Кюри которых отличаются от соответствующих температур монокристаллов и тонких пленок. Сравнение с монокристаллами и тонкими пленками Dy и Ho позволяет утверждать, что геликоидальное магнитное упорядочение в слоях Dy и Ho существенным образом зависит от толщины и окружения этих слоев и не связано с эпитаксиальными напряжениями в наноструктуре. В результате анализа температурной зависимости периода геликоидов в сверхрешетке [Dy (6 нм)/Ho (6 нм)] \times 34 установлено подавление магнитного фазового перехода слоев Ho из геликоидальной фазы в соразмерную коническую фазу, уменьшение T_C в слоях Dy по сравнению с T_C монокристалла Dy и рост T_N в слоях Ho.

БЛАГОДАРНОСТИ

Синтез образцов проведен в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № 122021000036-3 “Спин”, нейтронографические исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elliott J. Magnetic Properties of Rare Earth Metals. N.Y.: Plenum, 1972. 420 p.
2. Whittaker E.J.W. (R.W.G.) Wyckoff Crystal Structures. N.Y.: Interscience Publishers, 1963. 588 p.
3. Yu J., LeClair P.R., Mankey G.J., Robertson J.L., Crow M.L., Tian W. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 014404. P. 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014404>
4. Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 18. P. 184410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184410>
5. Koeller W.C., Cable J.W., Wilkinson M.K., Wollan E.O. // Phys. Rev. 1966. V. 151. № 6A. P. 414. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.151.6A.414>
6. Gibbs D., Moncton D.E., D’Amico K.L., Bohr J., Griener B.H. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.234>
7. Cowley R.A., Bates S. // J. Phys. C. 1988. V. 21. № 22. P. 4113. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/22/024>
8. Tsui F., Flynn C.P. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 9. P. 1462. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1462>
9. Девятериков Д.И., Проглядо В.В., Жакетов В.Д., Никитенко Ю.В., Кондратьев О.А., Пашаев Э.М., Субботин И.А., Зверев В.И., Кравцов Е.А., Устинов В.В. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 5. С. 499. <https://doi.org/10.31857/S001532302105003X>

10. *Weschke E., Ott H., Schierle E., Schüßler-Langeheine C., Vyalikh D.V., Kaindl G., Leiner V., Ay M., Schmitte T., Zabel H., Jensen P.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. № 5. P. 157204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.157204>
11. *Simpson J.A., Cowley R.A., McMorrow D.F., Ward R.C., Wells M.R., Carlile C.J., Adams M.A.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. № 11. P. L187.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/11/005>
12. *Del Moral A., de la Fuente C., Benito L., Arnaud J.I., Ciria M., Ward R.C.C., Wells M.R.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 226–230. № 2. P. 1700.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00760-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00760-5)
13. *Benito L., Roky K., Ciria M., Arnaud J.I., de la Fuente C., del Moral A., Ward R.C.C., Wells M.R., Matheny A.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272. P. 2088.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.847>
14. *Leiner V., Labergier D., Siebrecht R., Sutter H., Zabel H.* // *Physica B.* 2000. V. 283. № 1–3. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01923-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01923-7)
15. *Adlmann F.A., Palsson G.K., Bilheux J.C., Ankner J.F., Gutfreund P., Kawecki M., Wolff M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2016. V. 49. P. 2091.
<https://doi.org/10.1107/S1600576716014382>
16. *Majkrzak C.F., Kwo J., Yjng M., Yafet Y., Gibbs D., Chen C.L., Bohr J.* // *Adv. Phys.* 1991. V. 40. № 2. P. 99.
<https://doi.org/10.1080/00018739100101482>
17. *Devyaterikov D.I., Vas'kovsky V.O., Zhaketov V.D., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Stepanova E.A., Ustinov V.V.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 12. P. 1127.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20120042>
18. *Pechan M.J., Stassis C.* // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. № 6. P. 1900.
<https://doi.org/10.1063/1.333513>

Study of Helimagnetism in Dy/Ho Superlattice by Neutron Reflectometry

D. I. Devyaterikov^{1,*}, E. A. Kravtsov^{1,2,}, V. V. Proglyado¹, V. D. Zhaketov³, Yu. V. Nikitenko³**

¹*Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia*

³*Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia*

**e-mail: devidor@yandex.ru*

***e-mail: kravtsov@imp.uran.ru*

The results of studying a superlattice of alternating layers of rare-earth helimagnets [Dy(6 nm)/Ho(6 nm)] × 34 by neutron reflectometry and X-ray diffraction are presented. It is shown that during the growth of helimagnetic structures on sapphire substrates with a Nb buffer layer by magnetron sputtering, the orientational relations (01 $\bar{1}2$)Al₂O₃|| (110)Nb|| (0001) (Dy/Ho) and the crystal lattices of Nb and the structure of rare-earth helimagnets are completely relaxed. It is also found that two different magnetic helicoids are formed in the sample, propagating coherently in Dy and Ho layers, respectively, with periods and Neel and Curie temperatures that differ from the characteristic temperatures of single crystals and thin one-component Dy and Ho films.

Keywords: rare-earth metals, dysprosium, holmium, neutron reflectometry, magnetic ordering, superlattice.

УДК 538.911:538.971

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР С ЗАДАНЫМ 3D-ПРОФИЛЕМ НА ОСНОВЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ МЕТОДОМ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2022 г. О. А. Томилина^а, *, А. А. Сыров^а, С. В. Томилин^а, В. Н. Бержанский^а^аКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: olga_tomilina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Экспериментально изучены возможности формирования заданного гладкого 3D-профиля магнитных микроструктур на основе эпитаксиальных пленок висмут-замещенных феррит-гранатов $(\text{BiY})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с помощью ионно-плазменного травления поверхности через маску. Подобные тонкопленочные магнитные микроструктуры применяют при создании сверхчувствительных датчиков магнитного поля с низким уровнем шума при динамическом планарном перемагничивании. Травление поверхности осуществляли ионами Ag^+ в плазме тлеющего высокочастотного разряда. Показано, что при непосредственном контакте маски с поверхностью пленки в процессе ионного травления на краю маски образуется неоднородный плазменный поток, обусловленный статическим зарядом диэлектрической поверхности маски и пленки. Это приводит к формированию сглаженного профиля на краю пленки вблизи границы области травления. При создании зазора между маской и поверхностью пленки сглаженный профиль края пленки вблизи границы области травления формируется вследствие неоднородного распределения плазменного потока за счет эффекта геометрической полутени. Шириной области сглаженного профиля можно управлять в диапазоне от единиц до сотен микрометров за счет изменения высоты зазора между маской и поверхностью пленки.

Ключевые слова: тонкая пленка, феррит-гранат, ионное травление, профиль края, эффект полутени.

DOI: 10.31857/S1028096022100156

ВВЕДЕНИЕ

Для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля (порядка фТл) могут быть использованы эпитаксиальные пленки феррит-гранатов, легированные редкоземельными элементами [1–4]. Такие пленки имеют монокристаллическую структуру и обладают высокой степенью структурного совершенства [5–9]. Подобные пленки используют в качестве сенсоров в дефектоскопии, криминалистике, а в последнее время — в магнитокардиографии и магнитоэнцефалографии [1, 10, 11]. Большие значения магнитооптического эффекта Фарадея в пленках на основе Bi-замещенного феррит-граната позволяют не только фиксировать величину магнитного поля, но и визуализировать его распределение [10–12]. Пленки на основе железоиттриевого феррит-граната обладают высокими значениями магнитной восприимчивости и малым затуханием, что позволяет их использовать в магнитомодуляционных сенсорах, обладающих высокой чувствитель-

ностью. Одним из факторов, ограничивающих эффективность динамического перемагничивания таких сенсоров и, как следствие, снижающих чувствительность магнитных сенсоров на их основе, является возникновение краевых доменов вблизи границы пленочного образца. Такие краевые домены при планарном перемагничивании взаимодействуют с приграничными дефектами образца и создают дополнительные шумы. Для снижения влияния краевых доменов 3D-профиль пленочного диска сенсора стремятся сделать максимально гладким, близким к эллипсоидальному [13]. Известна технология формирования квазиэллиптического 3D-профиля методом ступенчатого жидкостного травления в кислотах через маску [14]. Недостатком этой методики является то, что реальный 3D-профиль диска получается не гладкий, а ступенчатый, причем каждая ступенька формируется в результате отдельного цикла фотолитографии с последующим травлением. Огибающая таких ступеней представляет собой полуэллипс. Увеличение количества ступеней поз-

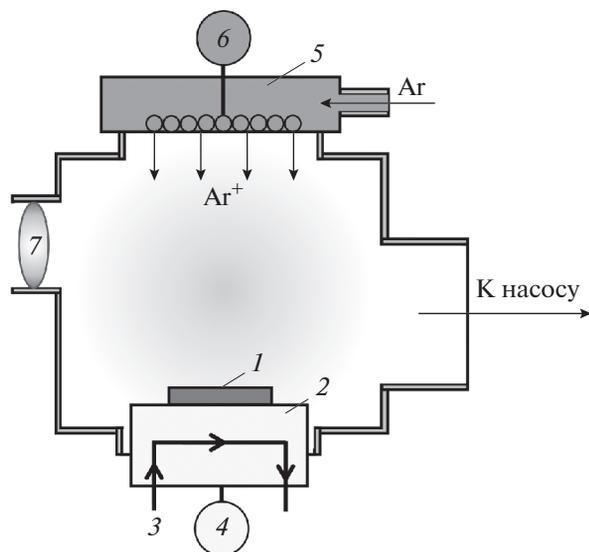


Рис. 1. Схема реакторной камеры вакуумной установки “МВУ ТМ Плазма 06”: 1 – образец; 2 – предметный столик, совмещённый с системой согласования высокочастотного поля смещения; 3 – система охлаждения столика; 4 – независимый источник высокочастотного поля смещения; 5 – высокочастотный генератор плазмы, совмещённый с системой согласования и системой распределения газового натека; 6 – независимый источник высокочастотного поля для генерации плазмы; 7 – окно визуального наблюдения.

воляет приблизиться к форме истинного эллипса, однако ведет к увеличению количества фотолитографических циклов и необходимости более точного позиционирования маски относительно уже сформированных ступеней.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности формирования в эпитаксиальных пленках висмут-замещенных феррит-гранатов структур с гладким 3D-профилем с помощью ионно-плазменного травления поверхности через маску. Подобная технология позволяет сформировать структуру с заданным 3D-профилем без ступеней и в течение одного технологического цикла “маскирование–травление”.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы эпитаксиальных пленок висмут-замещенного феррит-граната получены методом жидкофазной эпитаксии [15] из раствор-расплава номинального состава $(\text{BiY})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$. В качестве подложек использованы пластины толщиной 500 мкм из полированного монокристалла гадолиний-галлиевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ с ориентацией поверхности (111). Толщина нанесенных эпитаксиальных пленок составляла порядка 150 нм.

Ионное травление осуществляли с использованием вакуумной установки “МВУ ТМ Плазма 06” (НИИ ТМ, Зеленоград) в плазме Ar при давлении 1 Па (остаточное давление атмосферных газов не хуже 5×10^{-3} Па). В этой установке плазма генерируется за счет тлеющего высокочастотного разряда (13.6 МГц). Травление поверхности образца происходит за счет высокочастотного смещения на водоохлаждаемый предметный столик от независимого генератора (13.6 МГц). Общая схема реакторной камеры установки для ионно-плазменного травления показана на рис. 1.

На рис. 2 показана схема процесса формирования гладкого 3D-профиля края пленки. При ионном травлении на поверхность пленки накладывали толстую (порядка 500 мкм) маску из немагнитного диэлектрика (кварц, гадолиний-галлиевый гранат). Ионы аргона при взаимодействии с поверхностью диэлектрика создают наведенный положительный заряд, как показано на рис. 2а [16]. Краевые эффекты на границе маски (в том числе и полевое взаимодействие ионов Ar^+ с наведенным поверхностным зарядом) приводят к искривлению ионного потока и формированию градиента скорости травления. Таким образом, вблизи границы маски формируется край пленки с гладким 3D-профилем.

Ширину области гладкого 3D-профиля края d можно варьировать от единиц до сотен мкм созданием зазора между краем маски и пленкой, как показано на рис. 2б. В данном случае разная скорость травления под маской обеспечивается за счет краевого эффекта геометрической полутени: скорость травления определяется вероятностью проникновения потока плазмы под маску. Изменение высоты зазора изменяет и вероятность проникновения потока плазмы под маску и, как следствие, влияет на ширину области гладкого профиля края d . Подобный метод неоднородного потока ранее уже применяли для создания покрытий с градиентом толщины вдоль выделенного направления. Принцип образования неоднородного потока и формирования геометрической полутени на образце описан в [17, 18].

Следует отметить, что искривление линий ионного тока за счет краевых эффектов приводит к уплотнению плазмы вблизи границы маски. В результате этого сразу за пределами гладкого края пленки возникает углубление в подложке (по отношению к остальной части стравленной поверхности).

Экспериментальный анализ геометрической формы 3D-профиля края пленки осуществляли с помощью микроинтерферометра “Линика МИИ-4” с блоком цифровой обработки. Ширину области гладкого профиля определяли по масштабной шкале в окуляре микроинтерферометра (1 дел. = 30 мкм), высота профиля в точке исследования

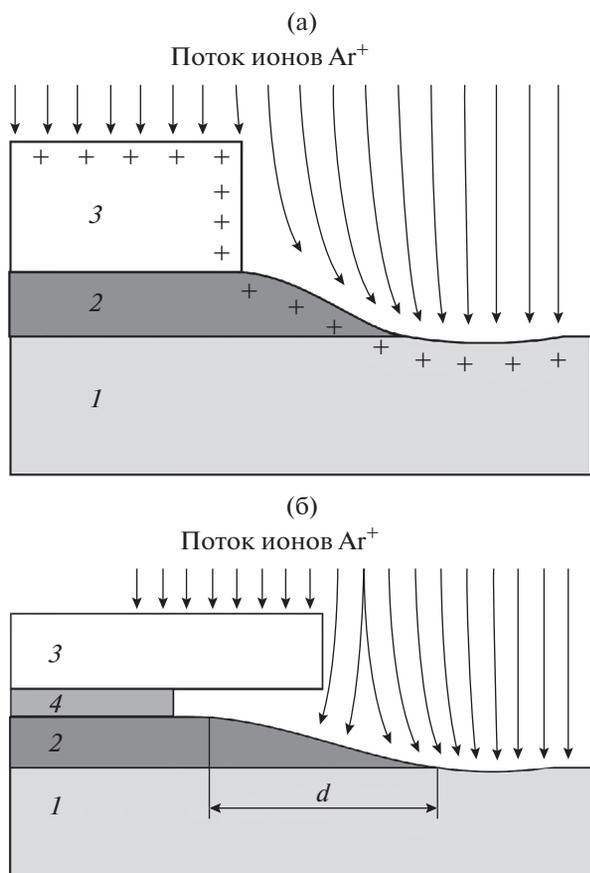


Рис. 2. Схема формирования гладкого 3D-профиля края пленки при расположении маски непосредственно на поверхности пленки (а) и над поверхностью пленки (б): 1 – подложка; 2 – пленка; 3 – маска; 4 – поддерживающая маску вставка фиксированной толщины. Стрелками схематично показано распространение потока ионов аргона в процессе травления, символами “+” обозначен наведенный электростатический заряд на диэлектрической поверхности маски и пленки.

$h(x)$ определяли по сдвигу интерференционной картины по формуле:

$$h(x) = \lambda A(x)/2B, \quad (1)$$

где $A(x)$ – величина сдвига интерференционной картины в точке исследования; B – расстояние между двумя соседними максимумами или минимумами интерференции (период интерференции); λ – длина волны излучения. При исследованиях использовали зеленый светофильтр с длиной волны $\lambda = 532$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены результаты исследования формы гладкого профиля края пленки после ионного травления через маску толщиной 500 мкм, когда маску располагали непосредственно на по-

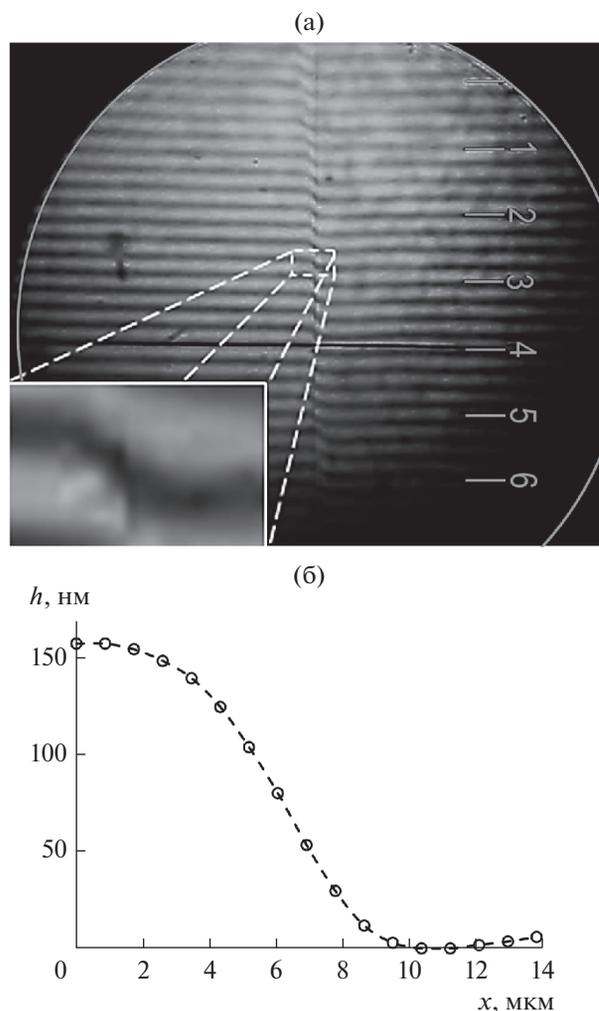


Рис. 3. Снимок интерференционной картины, полученной в монохроматическом излучении ($\lambda = 532$ нм) на границе области травления пленки при расположении маски непосредственно на поверхности пленки (а); форма профиля края пленки (б).

верхности пленки (рис. 2а). На рис. 3а показан вид интерференционной картины при использовании светофильтра ($\lambda = 532$ нм). Отчетливо видно плавное смещение интерференционной картины на краю пленки, что соответствует гладкому 3D-профилю края. Для анализа формы профиля был выбран участок снимка интерференционной картины, который показан на вставке. Результаты анализа в виде зависимости $h(x)$ показаны на рис. 3б. Видно, что при размещении маски толщиной 500 мкм непосредственно на поверхности пленки ширина области сглаженного профиля травления составила порядка 10 мкм при общей глубине травления 160 нм.

Для увеличения ширины области сглаженного профиля травления маска была поднята над поверхностью пленки. На рис. 4 показаны результаты исследования профиля края пленки после

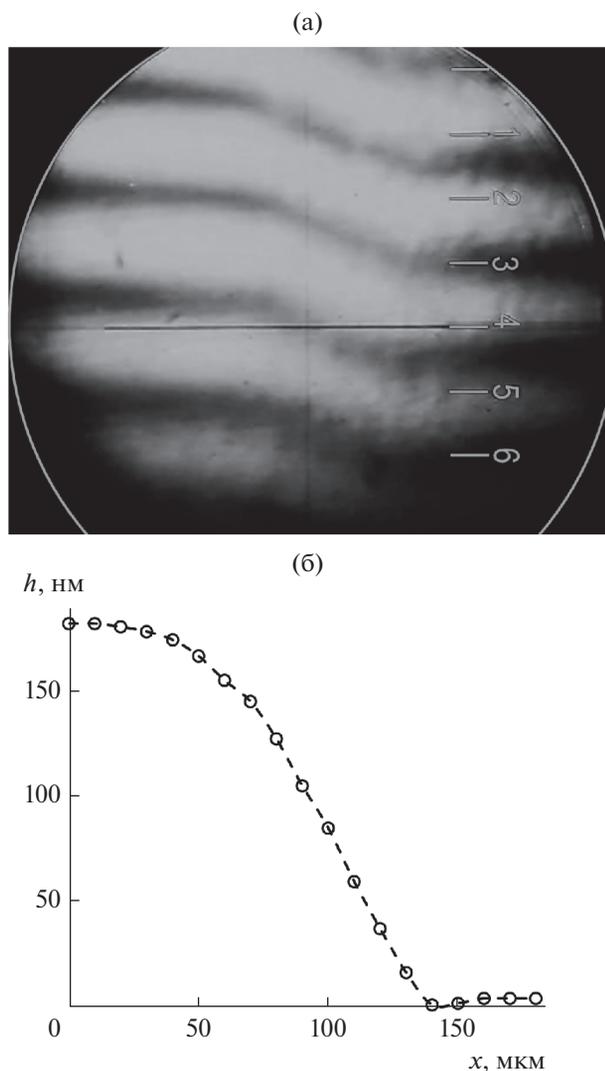


Рис. 4. Снимок интерференционной картины, полученной в монохроматическом излучении ($\lambda = 532$ нм) на границе области травления пленки при расположении маски над поверхностью пленки на фиксированном расстоянии (а); форма профиля края пленки при величине расстояния между маской и пленкой 300 мкм (б).

ионного травления через маску толщиной 500 мкм, когда маску располагали над поверхностью пленки с образованием зазора (рис. 2б). Высота зазора составляла 300 мкм. На рис. 4а продемонстрировано смещение интерференционной картины на краю пленки. Результаты анализа формы профиля края пленки $h(x)$ представлены на рис. 4б. Видно, что толщина пленки на границе зоны травления монотонно уменьшается, формируя гладкий профиль края. Таким образом, при неплотном прилегании маски к поверхности пленки ширина гладкого профиля травления составила порядка 140 мкм при общей глубине травления 180 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально показана возможность создания заданного гладкого 3D-профиля края редкоземельных пленок феррит-гранатов с помощью ионного травления через маску в течение одного технологического цикла “маскирование–травление”. Ширина области гладкого профиля края пленки может быть изменена за счет создания регулируемого зазора между маской и пленкой, в этом случае заданный гладкий 3D-профиль формируется за счет разной скорости травления в результате эффекта геометрической полутени. Показано, что при размещении маски толщиной 500 мкм непосредственно на поверхности пленки ширина гладкого профиля травления составила порядка 10 мкм при общей глубине травления 160 нм. При размещении этой же маски на высоте 300 мкм над поверхностью пленки ширина гладкого профиля травления составила порядка 140 мкм при общей глубине травления 180 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-72-20154.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ветошко П.М., Гусев Н.А., Чепурнова Д.А., Самойлова Е.В., Звездин А.К., Коротаева А.А., Белотелов В.И.* // Мед. тех. 2016. № 4(298). С. 15.
2. *Eftekhari H., Tehranchi M.M.* // *Optik*. 2020. V. 207. P. 163830.
3. *Qin J., Deng L., Xie J., Tang T., Bi L.* // *AIP Advances*. 2015. V. 5. P. 017118.
4. *Berzhansky V., Mikhailova T., Shaposhnikov A., Prokopov A., Karavainikov A., Kotov V., Balabanov D., Burkov V.* // *App. Optics*. 2013. V. 52. I. 26. P. 6599.
5. *Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Лагов П.Б., Павлов Ю.С.* // *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 12. С. 7.
6. *Yiheng R., Dainan Zh., Huaiwu Zh., Lichuan J., Qinghui Y., Zhiyong Z., Mingming L., Caiyun H., Bo M.* // *J. Phys. D: App. Phys.* 2018. V. 51. № 43. P. 435001.
7. *Prokopov A.R., Vetoshko P.M., Shumilov A.G., Shaposhnikov A.N., Kuzmichev A.N., Koshlyakova N.N., Berzhansky V.N., Zvezdin A.K., Belotelov V.I.* // *J. Alloys and Compounds*. 2016. № 671. P. 403.
8. *Levy M., Borovkova O.V., Sheidler C., Blasiola B., Karki D., Jomard F., Kozhaev M.A., Popova E., Keller N., Belotelov V.I.* // *Optica*. 2019. V. 6. № 5. P. 642.
9. *Nur-E-Alam M., Vasiliev M., Belotelov V., Alameh K.* // *Nanomaterials*. 2018. № 8. P. 355.
10. *Lugovskoy N., Berzhansky V., Glechik D., Prokopov A.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. № 1124. P. 051063.
11. *Berzhansky V.N., Filippov D.M., Lugovskoy N.V.* // *Physics Procedia*. 2016. № 82. P. 27.

12. *Yurchenko V.V., Woerdenweber R., Galperin Y.M., Shantsev D.V., Vestgaarden J.I., Johansen T.H.* // *Physica C-Superconductivity and Its Applications*. 2006. № 437. P. 357.
13. *Ветошко П.М., Гусев Н.А., Чепурнова Д.А., Самойлова Е.В., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М., Звездин А.К., Коротаева А.А., Белотелов В.И.* // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42. Вып. 16. С. 64.
14. *Ветошко П.М., Звездин А.К., Скиданов В.А., Сыворотка И.И., Сыворотка И.М., Белотелов В.И.* // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. Вып. 9. С. 103.
15. *Полулях С.Н., Бержанский В.Н., Семук Е.Ю., Белотелов В.И., Ветошко П.М., Попов В.В., Шапошников А.Н., Шумилов А.Г., Чернов А.И.* // *ЖЭТФ*. 2021. Т. 159. Вып. 2. С. 307.
16. *Старшинов И.Н., Мельничук И.А., Богомолов А.Г.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2013. № 6. С. 80.
17. *Томилиן С.В., Бержанский В.Н., Яновский А.С., Томилина О.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2016. № 8. С. 96.
18. *Khramova A.E., Ignatyeva D.O., Kozhaev M.A., Dagesyan S.A., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Tomilin S.V., Belotelov V.I.* // *Opt. Express*. 2019. V. 27. № 23. P. 33170.

The Formation of Microstructures with Given 3D-Profile Based on Epitaxial Films of Rare-Earth Iron-Garnet Using the Method of Ionic Etching

O. A. Tomilina¹*, A. A. Syrov¹, S. V. Tomilin¹, V. N. Berzhansky¹

¹*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, 295007 Russia*

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

The possibility of forming a given smoothed 3D-profile of magnetic microstructures based on ferrite-garnet epitaxial $(\text{BiY})_3(\text{FeAlGa})_5\text{O}_{12}$ films on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ substrates by ionic-plasma etching of the surface with mask has been experimentally investigated. Such thin-film magnetic microstructures are used to create ultra-sensitive magnetic field sensors with a low noise level at dynamic planar remagnetization. The surface etching was carried out using Ar^+ ions in a high-frequency glow discharge plasma. It was shown, that when the mask was applied on the film surface during ion etching an inhomogeneous plasma flow was formed at the edge of the mask, which due to the static charging of the dielectric surface of the mask and film. It leads to the formation of a smoothed profile at the edge of the film near the boundary of the etching area. When creating a gap between the mask and the film surface, the smoothed profile of the film edge near the boundary of the etching area was formed by the inhomogeneous distribution of the plasma flow due to the effect of geometric half-shadow. The width of the smoothed profile area can be controlled in the range from several to hundreds of micrometers by changing the height of the gap between the mask and the film surface.

Keywords: thin films, iron garnet, ion etching, edge profile, penumbra effect.

УДК 541.123:54621

ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕНИЯ Ni/Co В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)

© 2022 г. Н. В. Урусова^{a, b, *}, М. А. Сёмкин^{b, c}, А. Hoser^d, А. Н. Пирогов^{b, c}^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия^bИнститут естественных наук и математики УрФУ, Екатеринбург, 620026 Россия^cИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия^dHelmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin, 14109 Germany

*e-mail: natali.urusova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2022 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 28.02.2022 г.

Соединения $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) имеют структуру оливина, пространственная группа $Pnma$, в которой ионы $3d$ -переходного металла расположены в октаэдрической позиции $4c$. Проведен структурный анализ поликристаллических образцов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) методом упругого рассеяния нейтронов и подробно изучены варианты взаимного распределения ионов никеля и кобальта в позиции $4c$. Для соединения $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ были предположены шесть вариантов взаимного распределения ионов никеля и кобальта. Наилучшее описание нейтронограмм состава $x = 0.5$ получено для двух моделей распределения ионов Ni и Co в последовательности: Ni–Co–Ni–Co и Co–Ni–Co–Ni, соответственно. Показано, что в образце $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ ионы никеля образуют плоскости параллельные ab , чередующиеся с плоскостями кобальта. Для описания нейтронограмм соединений $x = 0.3$ и $x = 0.7$ были предложены четыре варианта моделей взаимного распределения ионов Ni и Co в позиции $4c$. Рассмотренные четыре варианта моделей приводят к возникновению дополнительных структурных рефлексов, отсутствующих на экспериментальных нейтронограммах. Экспериментальные нейтронограммы соединений $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ наилучшим образом могут быть описаны с помощью равновероятного распределения ионов $3d$ -переходного металла.

Ключевые слова: кристаллическая структура, никель, кобальт, распределение ионов, литиевые ортофосфаты, упругое рассеяние нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096022100181

ВВЕДЕНИЕ

Соединения LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) являются объектом интенсивного изучения как перспективные катодные материалы благодаря своим высоким электрохимическим характеристикам и относительно низкой стоимости [1, 2]. Недавно было показано, что микроволновые диэлектрические свойства ортофосфатов LiMnPO_4 и LiNiPO_4 [3, 4] представляют интерес с точки зрения их применения в качестве микроволновых диэлектрических материалов для излучателей. С фундаментальной точки зрения ортофосфаты LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) представляют интерес благодаря наличию магнитных и магнитоэлектрических свойств [5–7]. Формирование феноменологической теории описания магнитоэлектрического эффекта зависит от элементов симметрии кристаллической структуры соединений, поэтому одним из методов исследования может выступать метод упругого рассеяния нейтро-

нов для одновременного изучения кристаллической и магнитной структур.

Как известно, магнитоэлектрический эффект состоит в том, что для кристаллических веществ с определенной симметрией при наложении электрического поля появляется индуцированная этим полем намагниченность (прямой магнитоэлектрический эффект), а при воздействии магнитного поля возникает в них электрическая поляризация (обратный магнитоэлектрический эффект) [8]. Индуцированная внешним магнитным полем поляризация в LiMPO_4 возникает при той же температуре, при которой появляется упорядоченная магнитная подсистема. Интересно, что магнитоэлектрический эффект обнаружили лишь в соединениях LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) в фазе с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ [7, 9, 10] и не наблюдали в LiNiPO_4 , где в узком температурном интервале, реализуется магнитная структура с волновым вектором $\mathbf{k} = (0, \delta, 0)$ [5].

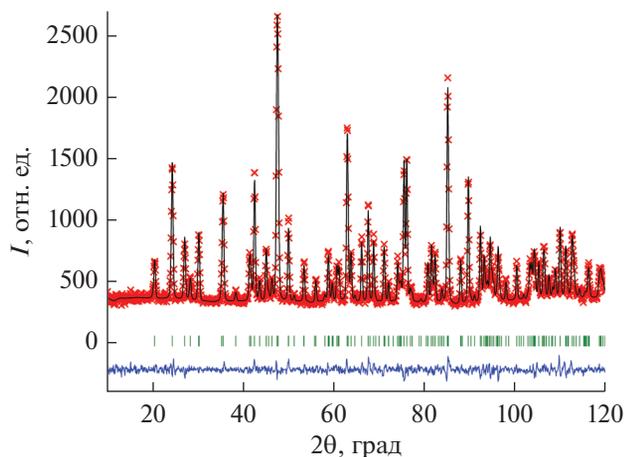


Рис. 1. Экспериментальная (крестиками) и расчетная (линией) нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ при температуре 19 К. Штрихами обозначены положения рефлексов. Разность между рассчитанными и наблюдаемыми интенсивностями показано снизу сплошной линией.

Структурные и магнитные свойства соединений недопированных LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) весьма подробно исследованы [5–7, 11], в отличие от соединений смешанного состава $\text{LiM}_{1-x}\text{M}'_x\text{PO}_4$ ($M, M' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}; 0 \leq x \leq 1$), в которых $3d$ -ионы одного сорта замещены $3d$ -ионами другого сорта [12–15]. Комбинации ионов $3d$ -переходных металлов в литиевых ортофосфатах позволяют получать соединения с различной магнитокристаллической анизотропией. Например, наличие ионов Ni и Co приводит к сильной магнитной анизотропии, а ионов Ni и Mn – к слабой [14].

Магнитная анизотропия ионов никеля и кобальта вносит элементы беспорядка и фрустрации, что приводит к новому поведению как магнитных, так и магнитоэлектрических свойств. Для того чтобы подробно изучать магнитную структуру и свойства подобных соединений нужно детально изучить их кристаллическую структуру. Целью настоящей работы являлось исследование распределения ионов никеля и кобальта в позиции $4c$ кристаллической структуры соединений литиевых ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Поликристаллические образцы ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) были получены глицерин-нитратным методом синтеза. В качестве исходных реагентов использовали Li_2CO_3 (99.9%), NiO (99.8%), Co (99.9%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99%), HNO_3 (квалификация ОСЧ) и глицерин (99%). Полученный порошок отжигали при температурах 800 и 900°C на воздухе в течение 10–12 ч с промежуточным перетирированием в этаноле с по-

следующим охлаждением образцов до комнатной температуры.

Нейтронографические измерения ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) были выполнены на порошковом дифрактометре высокого разрешения E9 (FIREPOD) (излучение $\lambda = 1.7982(1) \text{ \AA}$), смонтированного на горизонтальном канале реактора BER-II Берлинского центра материалов и энергии имени Гельмгольца (Берлин, Германия). Уточнение кристаллической структуры ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ проводили полнопрофильным методом Ритвельда с помощью программного пакета FullProf Suite [16] и базы данных Materials Springer [17]. Модели кристаллических структур были построены и визуализированы с помощью программы VESTA [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера, на рис. 1 показаны экспериментальная и рассчитанная с помощью полнопрофильного анализа нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ при температуре 19 К. Нейтронограммы для составов с $x = 0.5, 0.7$ имеют схожий вид. На нейтронограммах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ все рефлексы соответствуют структуре оливина (пространственная группа $Pnma$); следовательно, синтезированные образцы являются однофазными.

По данным упругого когерентного рассеяния нейтронов при низкой температуре, используя метод Ритвельда, реализованный в программе FullProf Suite, были уточнены параметры и объем элементарной ячейки для $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$). Данные, полученные при 19 К, представлены в табл. 1. Полученные при комнатной температуре значения хорошо согласуются с приведенными в литературе [19–22].

Видно, что с ростом температуры от 5 до 19 К параметр a несколько увеличивается для всех соединений; параметр b возрастает только в составах $x = 0.5, 0.7$ и практически не изменяется для состава с $x = 0.3$; параметр c уменьшается для состава с $x = 0.7$, практически не изменяется для $x = 0.3$ и увеличивается для $x = 0.5$ (рис. 2). Однако при повышении температуры обнаружено увеличение объема элементарной кристаллической ячейки во всех составах. Также на рис. 2 видно, что параметры увеличиваются с ростом концентрации ионов кобальта в $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$. Это происходит из-за размерного эффекта: ионы кобальта ($r_{\text{Co}}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$) имеют больший радиус, чем ионы никеля ($r_{\text{Ni}}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$) [23]. Изменение параметров элементарной ячейки и объема в зависимости от температуры могут быть описаны линейными уравнениями (пунктирные линии на рис. 2).

Расчитанные коэффициенты заселенности позиций $4c$ ионами Ni/Co незначительно отличаются от значений, полученных из расчета отношения кратности $4c$ позиции к кратности позиции

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и ее объем для соединений $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) при 19 К

Параметр	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$
$a, \text{Å}$	10.0688(1)	10.1056(3)	10.1387(3)
$b, \text{Å}$	5.8652(1)	5.8800(2)	5.9808(2)
$c, \text{Å}$	4.6770(1)	4.6813(1)	4.6837(1)
$V, \text{Å}^3$	276.199(6)	278.17(1)	279.73(2)
$R_{Br}, \%$	4.04	6.46	7.83
$R_f, \%$	2.80	4.60	5.55
$\chi^2, \%$	1.20	1.35	1.11

общего типа $8d$ для $Pnma$ пространственной группы. Уточнение коэффициентов заселенности для всех позиций ионов кислорода O(1) (4c), O2 (4c) и O3 (8d) показало, что в пределах погрешности определения коэффициентов заселенности, исследуемые образцы можно считать стехиометрическими соединениями.

По данным нейтронной дифракции были получены также значения межатомных расстояний

Li–O, P–O, M–O и валентных углов M–O–M ($M = \text{Ni}, \text{Co}$). С ростом концентрации кобальта в системе $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) расстояния Li–O(3), M–O(1) и M–O(2) имеют тенденцию к увеличению. Для остальных длин связей значительных изменений не обнаружено.

При увеличении температуры в интервале 5–19 К был отмечен небольшой рост длин связей P–O(1), M–O(2) и уменьшение P–O(2) для состава

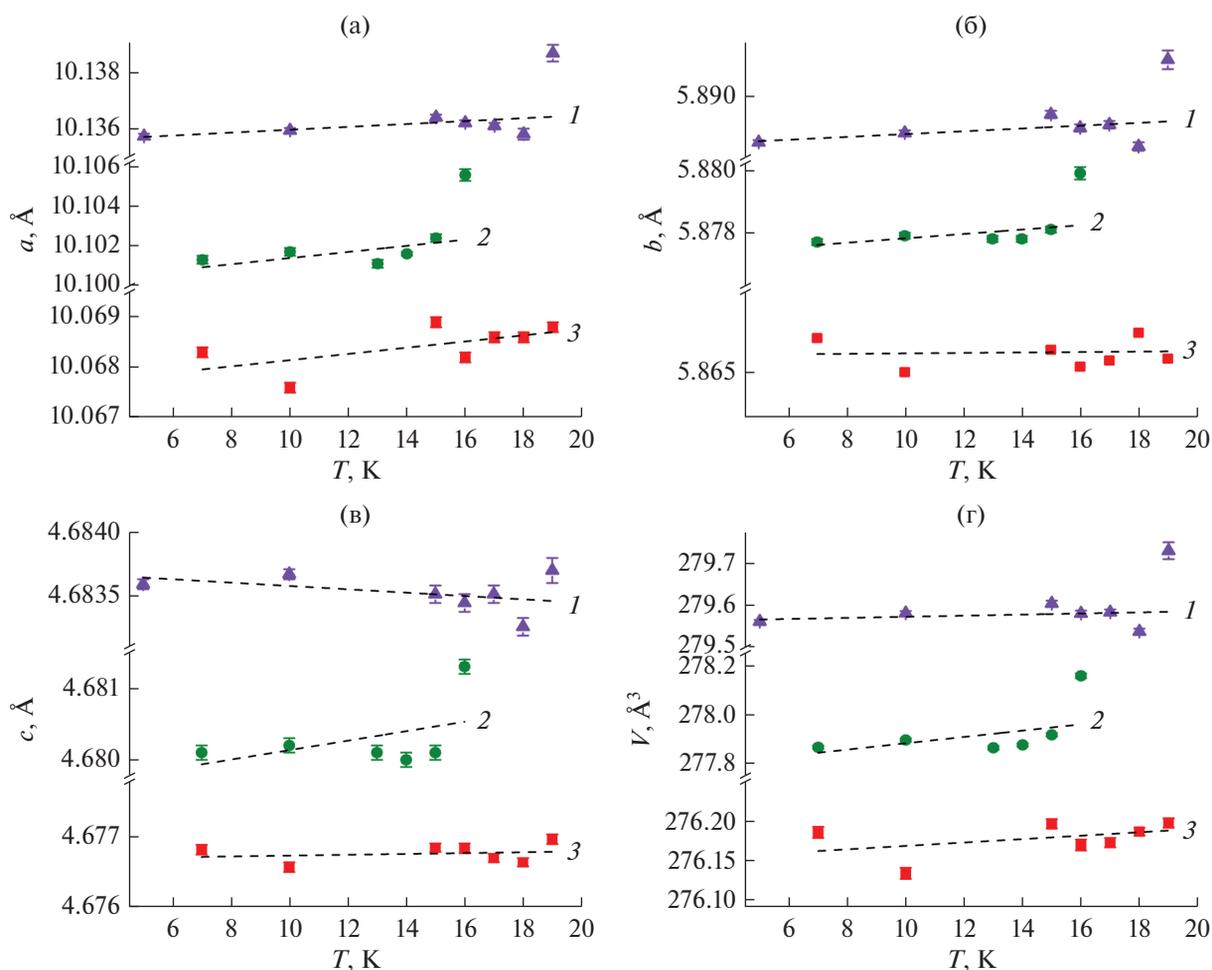
**Рис. 2.** Температурные зависимости параметров (а–в) и объема (г) элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ с содержанием Co $x = 0.3$ (1); 0.5 (2); 0.7 (3).

Таблица 2. Вероятность распределения ионов Co и Ni в позиции 4*c* в кристаллах $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)

<i>N</i> , Co-ионы	<i>n</i> , путь	$P_{x=0.3}$, %	$P_{x=0.5}$, %	$P_{x=0.7}$, %
0	1	24.0	6.3	0.8
1	4	41.2	25.0	7.6
2	6	26.5	37.5	26.5
3	4	7.5	25.0	41.2
4	1	0.8	6.3	24.0

ва $x = 0.5$. Для других составов существенных изменений длин связей с температурой не установлено. В том же интервале температур величина валентного угла $M-O(3)-M$ незначительно зависит от температуры и концентрации кобальта. Можно сделать вывод, что кристаллическая структура $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x$

PO_4 для $x = 0.3, 0.5, 0.7$ при температурах ниже 19 К незначительно изменяется при варьировании концентрации кобальта и температуры.

В структуре кристаллов ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ четыре иона Ni/Co занимают позицию 4*c*

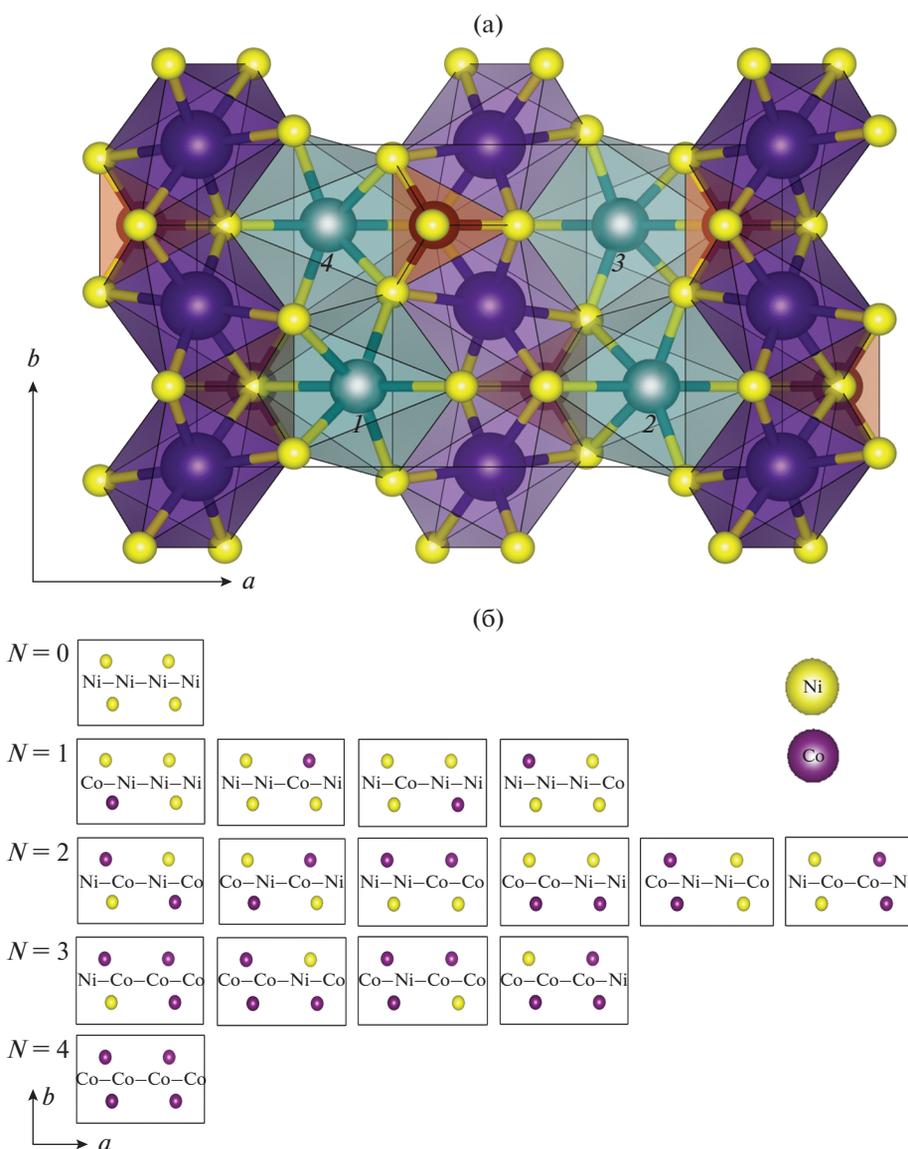


Рис. 3. Кристаллическая структура с введенными обозначениями номеров 3*d*-ионов в позиции 4*c* (а), схема целочисленных вариантов размещения *N* ближайших соседей Co в кристаллической структуре $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ в проекции на плоскость *bc* (б).

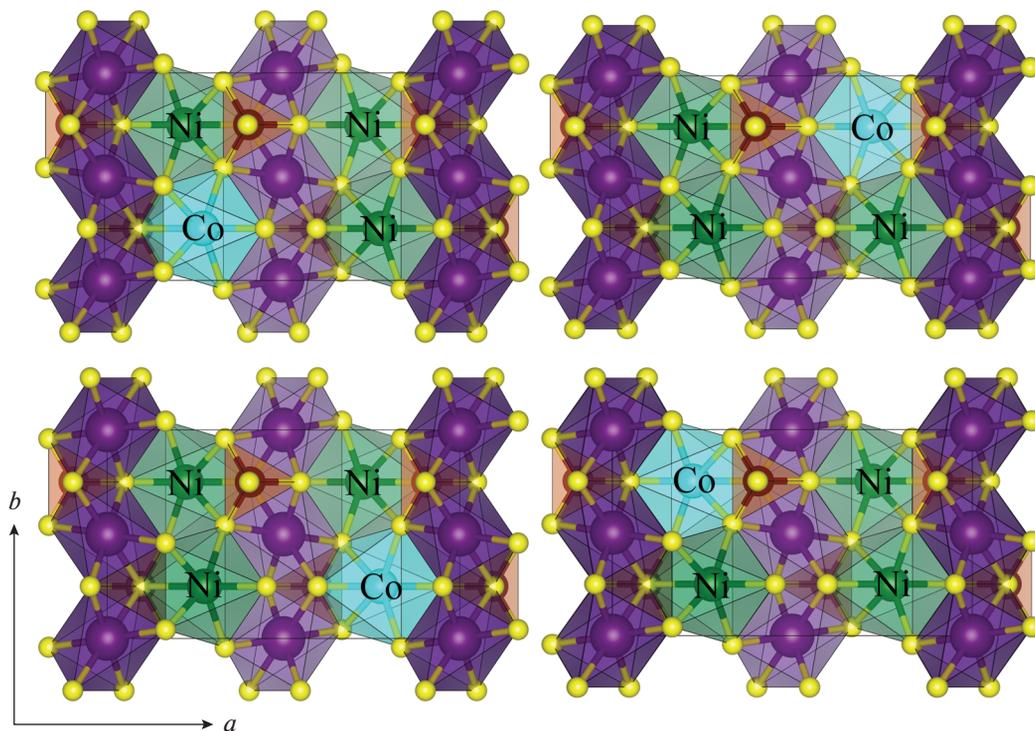


Рис. 4. Модели распределения Ni/Co в $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$.

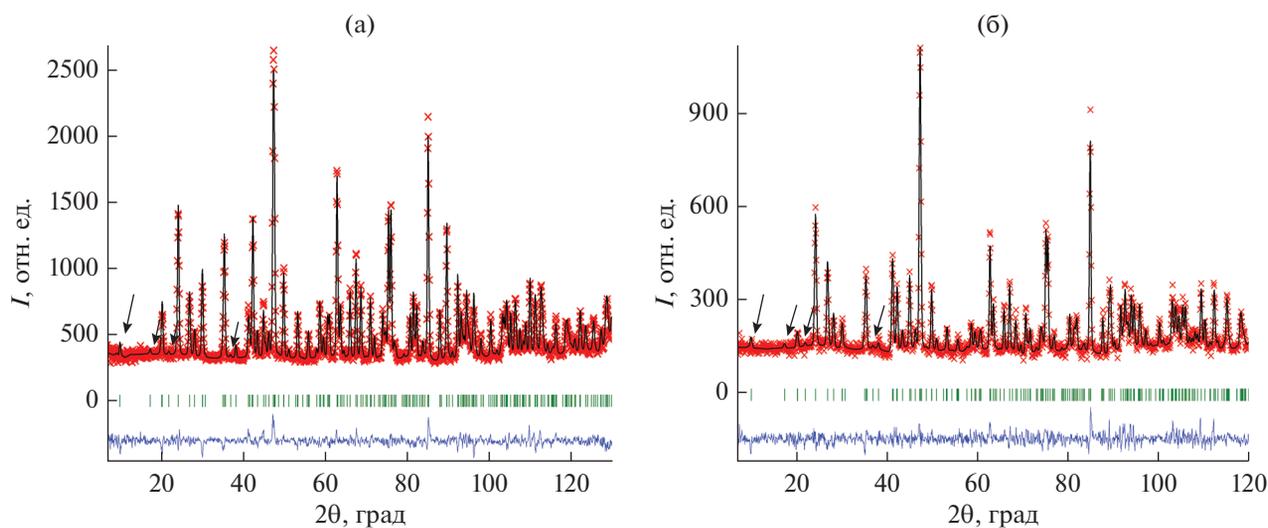


Рис. 5. Нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ (а) и $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ (б) при 19 К для моделей Co–Ni–Ni–Ni и Ni–Ni–Ni–Co распределения Ni/Co в позиции 4с соответственно. Стрелками показаны дополнительные рефлексы на расчетных нейтронограммах.

со следующими относительными координатами: 1 (0.2759; 0.25; 0.9834), 2 (0.7759; 0.25; 0.5166), 3 (0.7241; 0.75; 0.0166) и 4 (0.2241; 0.75; 0.4834) (рис. 3а). Благодаря тому, что амплитуда когерентного рассеяния нейтронов ядрами кобальта ($b_{\text{Co}} = 0.249 \times 10^{-12}$ см) примерно в четыре раза меньше, чем амплитуда для ионов никеля ($b_{\text{Ni}} =$

$= 1.03 \times 10^{-12}$ см) [24], можно произвести расчет предпочтительного распределения ионов Ni и Co в позиции 4с с координатами. Для этого рассмотрим исследуемую систему на микроскопическом уровне [25]. За счет того, что составы $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7) близки к “кратным” целочисленным замещениям ионов в приведенной ячейке

никеля/кобальта (1/3, 2/2 и 3/1, соответственно) были рассчитаны модели их стехиометрической заселенности. Например, если в соединении в этой позиции находится с вероятностью 70% ион никеля и с вероятностью 30% ион кобальта, то можно рассчитать вероятность того, что будет определенная комбинация ионов Ni и Co в плоскости параллельной *bc* (рис. 3б). Эту вероятность *P* можно рассчитать по формуле [25]:

$$P = (1 - x)^{4-N} x^N n!00\%,$$

где *N* – количество ближайших соседей. Существует 1 способ разместить 0 соседей Co, 4 способа разместить 1 соседа Co и т.д., как показано на рис. 3б. Соответствующие рассчитанные вероятности для исследуемых соединений представлены в табл. 2. Для соединения с 30% кобальта в составе с равной вероятностью будет 0 или 2 ближайших соседей Co, для $x = 0.5$ с равной вероятностью будет 1 или 3 соседа, а для $x = 0.7$ – 2 или 4 соседа. На основе данных из табл. 2 были предложены модели вероятного распределения ионов и проведен расчет нейтронограмм для исследованных образцов.

Рассмотрим случай модели распределения Ni/Co в соединениях $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ с оценкой вероятности. Для $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ на рис. 4 представлены модели вероятного распределения ионов Ni/Co в позиции 4c в одной элементарной ячейке. Как видно на рис. 4, существует 4 варианта распределения ионов в соответствии с нумерацией набора координат: Co–Ni–Ni–Ni; Ni–Co–Ni–Ni; Ni–Ni–Co–Ni; Ni–Ni–Ni–Co. Для соединения $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ были получены такие же конфигурации, только в элементарной ячейке расположены три иона кобальта и один ион никеля: Ni–Co–Co–Co; Co–Ni–Co–Co; Co–Co–Ni–Co; Co–Co–Co–Ni.

Рассматриваемые модели были проверены путем сравнения с экспериментальными нейтронограммами $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ при прочих равных условиях, т.е. при всех фиксированных параметрах функции разрешения дифрактометра и кристаллической структуры, кроме заселенности позиций Ni и Co. В качестве примера на рис. 5 приведены рассчитанные нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ для двух конфигураций Co–Ni–Ni–Ni и Ni–Ni–Ni–Co. Из расчетных нейтронограмм не выявлено предпочтительного распределения ионов 3d-переходных металлов в кристаллической структуре. Для всех рассмотренных конфигураций на расчетных нейтронограммах появляются дополнительные пики, которые отсутствуют на экспериментальных дифракционных картинах (рис. 5).

Для соединения $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ можно предположить шесть вариантов взаимного распределения ионов никеля и кобальта в позиции 4c (Ni–Ni–Co–Co; Co–Co–Ni–Ni; Ni–Co–Co–Ni; Co–

Ni–Ni–Co; Ni–Co–Ni–Co; Co–Ni–Co–Ni), три из которых являются неэквивалентными. Все шесть моделей распределения были проверены путем уточнения коэффициентов заселенности позиций ионов Ni/Co (рис. 6). Для $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ удалось установить преимущественное распределение ионов Ni/Co в кристаллической структуре. В двух эквивалентных конфигурациях Ni–Co–Ni–Co и Co–Ni–Co–Ni было получено наилучшее согласие между расчетной и экспериментальной нейтронограммами (рис. 6а) при температурах ниже 16 К (фактор сходимости $\chi^2 \leq 2.5\%$). В этом случае ионы никеля образуют плоскости типа *ab*, которые чередуются с плоскостями кобальта в направлении оси *c* (рис. 7). Для осталь-

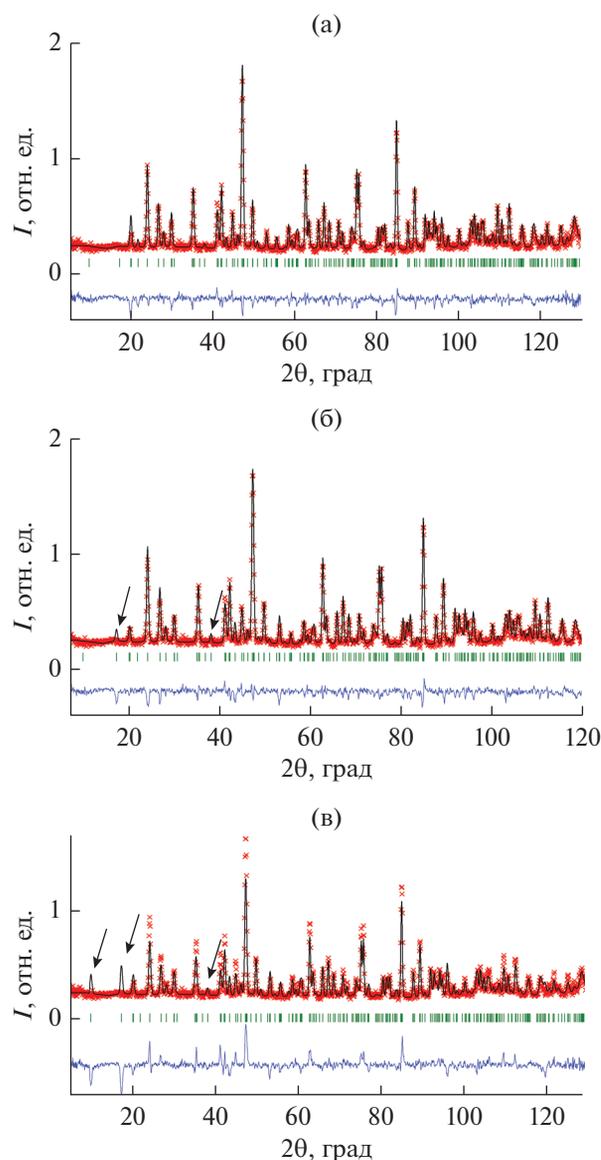


Рис. 6. Нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ при 16 К для моделей Ni–Co–Ni–Co (а), Ni–Co–Co–Ni (б) и Ni–Ni–Co–Co (в). Стрелками показаны дополнительные рефлексы на расчетных нейтронограммах.

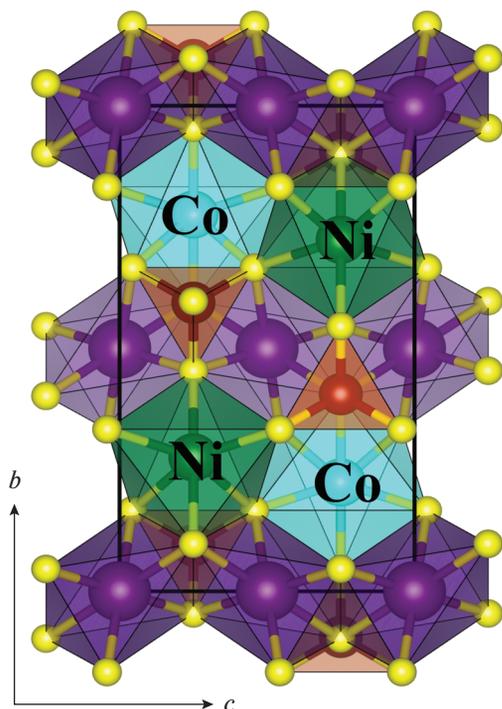


Рис. 7. Модель вероятного распределения ионов Ni/Co в $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$.

ных рассмотренных моделей целочисленного распределения ионов 3d-переходных металлов в структуре оливина на расчетных нейтронограммах появляются дополнительные пики, которых нет на экспериментальных (рис. 6б, 6в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно нейтронографическим исследованиям, кристаллическая структура ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) может быть описана в пространственной группе $Pnma$, симметрия которой сохраняется при температурах, по крайней мере, ниже 19 К. В интервале температур от 5 до 19 К обнаружено незначительное увеличение параметров элементарной ячейки, а также длин связей Li–O, P–O и M–O ($M = \text{Ni}, \text{Co}$).

Нейтронограммы $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ и $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ наилучшим образом можно описать с помощью модели статистического распределения ионов 3d-переходного металла в кристаллической структуре. Рассмотренные четыре варианта моделей вероятного распределения ионов никель/кобальта приводят к возникновению на расчетных нейтронограммах дополнительных рефлексов. Возможно, концентраций $x = 0.3$ и 0.7 не достаточно для формирования преимущественного распределения ионов Ni/Co в структуре.

В структуре ортофосфата $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ установлено предпочтительное распределение ионов в позиции 4c с конфигурацией Ni–Co–Ni–Co

(или Co–Ni–Co–Ni). Показано, что ионы никеля образуют плоскости типа ab , чередующиеся с плоскостями кобальта в направлении оси c .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-60011), государственного задания Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Пер. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и при частичной поддержке государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Поток”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Zhao H., Khan M.A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 20564. <https://doi.org/10.1039/C8TA05336G>
2. Whittingham M.S., Song Y., Lutta S. et al. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3362. <https://doi.org/10.1039/B501961C>
3. Hu X., Cheng Z.F., Li Y. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 651. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.104>
4. Zhang P., Wu S., Xiao M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 4433. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.040>
5. Vaknin D., Zarestky J.L., Rivera J.-P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 20. P. 207201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.207201>
6. Rivera J.-P. // Ferroelect. 1994. V. 161. P. 147. <https://doi.org/10.1080/00150199408213364>
7. Toft-Petersen R., Reehuis M., Jensen T.B.S. et al. // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 024404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.024404>
8. Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН. 2012. Т. 182. С. 593. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>
9. Toft-Petersen R., Jensen J., Jensen T.B.S. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 054408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054408>
10. Urusova N., Semkin M., Kratochvilova M. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 781. P. 571. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.089>
11. Jensen T.B.S., Christensen N.B., Kenzelmann M. et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 092412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.092412>
12. Fogh E., Toft-Petersen R., Ressouche E. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 104420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.104420>
13. Semkin M.A., Urusova N.V., Kumar Rajesh M. et al. // Appl. Phys. A. 2021. V. 127. P. 67. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04193-y>
14. Yamada A., Takei Y., Koizumi H. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 804. <https://doi.org/10.1021/cm051861f>
15. Rissouli K., Benkhouja K., Bettach M. et al. // Annales de Chimie Science des Matériaux. 1998. Т. 23. № 1–2. P. 85. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(98\)80029-9](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(98)80029-9)

16. *Rodriguez-Carvajal J.* // *Physica B.* 1993. V. 192. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
17. Springer Nature Switzerland AG (2021) <http://materials.springer.com>. Cited 13 October 2021.
18. *Momma K., Izumi F.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. V. 41. P. 653. <https://doi.org/10.1107/S0021889808012016>
19. *Warda S.A., Lee S.-L.* // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 1997. B. 212. P. 319. <https://doi.org/10.1524/ncrs.1997.212.1.319>
20. *Kubel F.* // *Z. Kristallogr. – Crystalline Materials.* 1994. B. 209. № 9. P. 755. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.9.755>
21. *Li Y., Taniguchi I.* // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.10.021>
22. *Seeta Devi L., Vijaya Babu K., Madhavalatha B. et al.* // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2018. V. 25. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.003>
23. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // *Acta Cryst.* 1969. V. 25. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
24. *Sears V.F.* // *Neutron News.* 1992. V. 3. P. 26. <https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
25. *Fogh E.* // *Magnetic and magnetoelectric properties of lithium orthophosphates: Doctoral dissertation.* Lyngby-Taarbæk Municipality: Technical University of Denmark, 2018. P. 231.

Features of Ni/Co Ordering in the Crystal Structure $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)

N. V. Urusova^{1, 2, *}, M. A. Semkin^{2, 3}, A. Hoser⁴, A. N. Pirogov^{2, 3}

¹*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, 620990 Russia*

²*Institute of Natural Sciences and Mathematics UrFU, Ekaterinburg, 620026 Russia*

³*M.N. Miheev Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, 620108 Russia*

⁴*Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin, 14109 Germany*

*e-mail: natali.urusova@mail.ru

The compounds $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) have an olivine structure, space group $Pnma$, in which 3d-transition metal ions are located in the octahedral position 4c. Structural analysis of polycrystalline $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) samples was carried out by elastic neutron scattering, and variations of the mutual distribution of nickel and cobalt ions in the 4c position were studied in detail. For the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ compound, six models of the mutual distribution of nickel and cobalt ions were proposed. The best description of neutron diffraction patterns for $x = 0.5$ composition was obtained for two models of the distribution of Ni and Co ions in the subsequence: Ni–Co–Ni–Co and Co–Ni–Co–Ni, respectively. It is shown that nickel ions form *ab* planes alternating with cobalt planes in the direction of the *c* axis in the compound $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$. Four models for the mutual distribution of Ni and Co ions in the 4c position to describe the neutron diffraction patterns for $x = 0.3$ and $x = 0.7$ compounds were proposed. The considered four cases for the models of the predominant distribution of Ni/Co ions lead to the appearance of additional structural reflections that are absent in the experimental neutron diffraction patterns. The experimental neutron diffraction patterns of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{PO}_4$ and $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{PO}_4$ samples are best described using the model of equiprobable distribution of 3d-transition metal ions.

Keywords: crystal structure, nickel, cobalt, distribution ions, lithium orthophosphates, elastic neutron scattering.

УДК 57.043

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЯДЕР HeLa, НАБЛЮДАЕМЫЕ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. В. Ю. Байрамуков^{a, *}, М. В. Филатов^a, Р. А. Ковалев^a,
Р. А. Пантина^a, С. В. Григорьев^{a, b}, Е. Ю. Варфоломеева^a

^aПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Гатчина, 188300 Россия

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

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

Поступила в редакцию 30.12.2021 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследован рельеф поверхности ядер HeLa после их механической деформации. Ядра выделяли из клеток линии HeLa, деформировали под действием центробежного ускорения и фиксировали глутаральдегидом. Показано, что наблюдаемый рельеф поверхности обусловлен главным образом высокой устойчивостью хроматина к деформации. Природа этой устойчивости коррелирует с суперспирализацией ДНК. Действие ингибиторов топоизомераз I и II приводило к снятию суперскрученности и значительному уплощению ядер. Действие ДНК-интеркалятора, наоборот, приводило к увеличению жесткости ДНК и, как следствие, устойчивости хроматина к механическому воздействию. Таким образом, наблюдаемые изменения морфологии отражают функциональные особенности клеточного ядра.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, клеточное ядро, HeLa, механическое воздействие, хроматин, суперскрученность ДНК.

DOI: 10.31857/S1028096022100041

ВВЕДЕНИЕ

В клеточном ядре ДНК, РНК и белки расположены в макромолекулярных доменах, участвующих в различных этапах экспрессии генов, таких как транскрипция, репликация, репарация [1, 2]. Домены в ядрах клеток млекопитающих включают хроматин, ядерный матрикс, ядерную оболочку и ядерную ламину, поровые комплексы и ядрышки, которые можно наблюдать методами оптической и электронной микроскопии [3–6]. Использование дополнительных методов прямого наблюдения могло бы расширить возможности понимания принципов организации клеточных ядер.

Одним из технических достижений последних десятилетий является техника сканирующей зондовой микроскопии. В частности, атомно-силовая микроскопия (АСМ) используется для анализа морфологии поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного уровня [7]. Это позволяет визуализировать различные биологические объекты, такие как нуклеосомы, ДНК, которые можно выделить из биоматериала и исследовать, поместив на атомарно плоскую подложку [8–11].

Для выделенных клеточных ядер, фиксированных в суспензии и помещенных на подложку, зачастую характерна относительно гладкая форма без отличительных особенностей морфологии [12]. Очевидно, что в таком виде невозможно использовать АСМ для исследования структуры ядра. Показано, что фиксация ядер клеток *Lacandonia schismatica*, *Ginkgo bilobac* и почки мыши с последующим получением тонких срезов и анализа материала методом АСМ выявляет различия в пространственном распределении хроматина [13]. В другом исследовании методом АСМ определили морфологию и уровни компактизации хроматина на масштабах от 15 до 110 нм в ядрах куриных эритроцитов, лизированных в гипотоническом растворе [14]. В [15] клетки HeLa подвергали действию детергентов и раствора высокой ионной силы, что приводило к удалению клеточной мембраны и возможности использования АСМ для анализа структуры клеточного ядра. Анализ морфологии позволил выявить базовые составляющие хроматина в ядре эукариотической клетки [16]. В [17] авторы исследовали изменение модуля Юнга ядер в зависимости от приложенной частоты.

ты колебания кантилевера методом микрореологии. Было показано, что для различных клеточных линий эластичность ядер увеличивается от центра к периферии, что авторы связывают с уменьшением степени сшивания в хроматине.

В настоящей работе естественная эластичность ядер позволила реализовать новый подход к исследованию организации ядерной структуры посредством АСМ. На примере ядер HeLa показано, что механическое воздействие (центробежное ускорение) преобразует особенности внутриядерной организации в изменение рельефа поверхности ядра. Экспериментально подтверждено, что наблюдаемая морфология коррелирует с функциональными особенностями ядра, обусловлена суперскручиванием ДНК и изменяется в ответ на действие веществ, подавляющих суперскручивание, либо, наоборот, увеличивающих жесткость ДНК и, как следствие, устойчивости хроматина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Клеточные ядра выделены из культуры HeLa по стандартной методике, а именно путем воздействия неионного детергента TritonX-100 (0.15%), отмыты от остатков клеточной мембраны в процессе центрифугирования в 10 мл полифосфатного буфера.

В качестве химических соединений-ингибиторов топоизомераз были выбраны камптотecin (ингибитор топоизомеразы I) и этопозид (ингибитор топоизомеразы II), которые инкубировали с клеточной культурой в течение суток в концентрациях 40 и 80 мкг/мл соответственно. ДНК-интеркалятор, бромистый этидий ($C_{21}H_{20}BrN_3$), добавляли сразу после выделения ядер в концентрации 10 мкг/мл и инкубировали в течение 5 мин.

Механическая деформация ядер включала следующие действия. В чашку Петри помещали подложку из предметного стекла, покрытого 0.001% полилизинном. На подложку наносили суспензию (1 мкл) ядер и незамедлительно чашку Петри помещали в бакет-ротатор, установленный в центрифуге UNION 5KR. Ядра откручивали при минимально возможном центробежном ускорении (60g) в течение 5 мин, после чего незамедлительно фиксировали с помощью 0.5% глутаральдегида. После 10 мин инкубации стекло промывали в потоке дистиллированной воды и оставляли для естественного высушивания.

АСМ-исследования проводили с помощью микроскопа Solver BIO (NT-MDT, Россия), оснащенного инвертированным оптическим микроскопом Olympus. Использовали зонды NSG03 (NT-MDT, Россия) с радиусом закругления 10 нм в полуконтактном режиме сканирования с частотой 0.9 Гц и амплитудой 25 нм. Размер записыва-

емого изображения составлял 29×29 мкм, число точек 512×512 .

Для получения изображений конфокальной микроскопии фиксированные клеточные ядра окрашивали флуоресцентным красителем Hoechst 33342 (10 мкг/мл) в фосфатном буфере. Использовали микроскоп Leica TCS SP5X SP5 (Leica, Германия), длина волны возбуждения составляла 405 нм. Обработку изображений проводили в программе Gwyddion 2.56.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подходы оптической микроскопии, в частности конфокальной микроскопии, позволяют получить изображения ядра как в проходящем свете, так и при окрашивании ДНК. Разрешение таких изображений ограничено длиной волны света. Соответственно, оптически плотные ядрышки размером несколько микрометров хорошо различимы на изображениях ядра HeLa (на рис. 1а и далее ядрышки показаны стрелками), в то время как детальная структура хроматина неразличима (рис. 1б). Морфология при механической деформации, наблюдаемая на двумерном АСМ-изображении ядра (рис. 1в), схожа с морфологией, визуализируемой в случае оптической микроскопии, однако обусловлена совершенно иным физическим явлением – устойчивостью внутриядерных компонент к деформации. Так, значительно увеличивается латеральный размер ядра, и наиболее ярким внутриядерным объектом являются ядрышки размером $\sim 1-5$ мкм, возвышающиеся над базовой структурой деформированного ядра (~ 200 нм), что отчетливо видно на трехмерном изображении (рис. 1г) и соответствующем профиле рельефа поверхности.

По-видимому, в случае ядер HeLa с высокой транскрипционной активностью [18], подвергнутых механической деформации, наблюдается тенденция образования плоской (~ 200 нм) рельефной базовой структуры механически устойчивого хроматина с сохранением ядрышковой структуры [19]. Напротив, в случае ядер куриных эритроцитов с минимальным уровнем транскрипции не наблюдались ярко выраженные особенности морфологии ядра при механической деформации [20].

В настоящей работе показано, что наблюдаемая морфология является следствием функциональных особенностей клеточного ядра. В [21] предложена модель транскрипции, обусловленной суперскручиванием ДНК. Так, при активной транскрипции экспрессия генов сильно коррелирует и жестко регулируется суперспирализацией. Модель предсказывает, что ферменты, изменяющие топологию, нарушают суперскручивание и, как следствие, подавляют транскрипцию. Данное

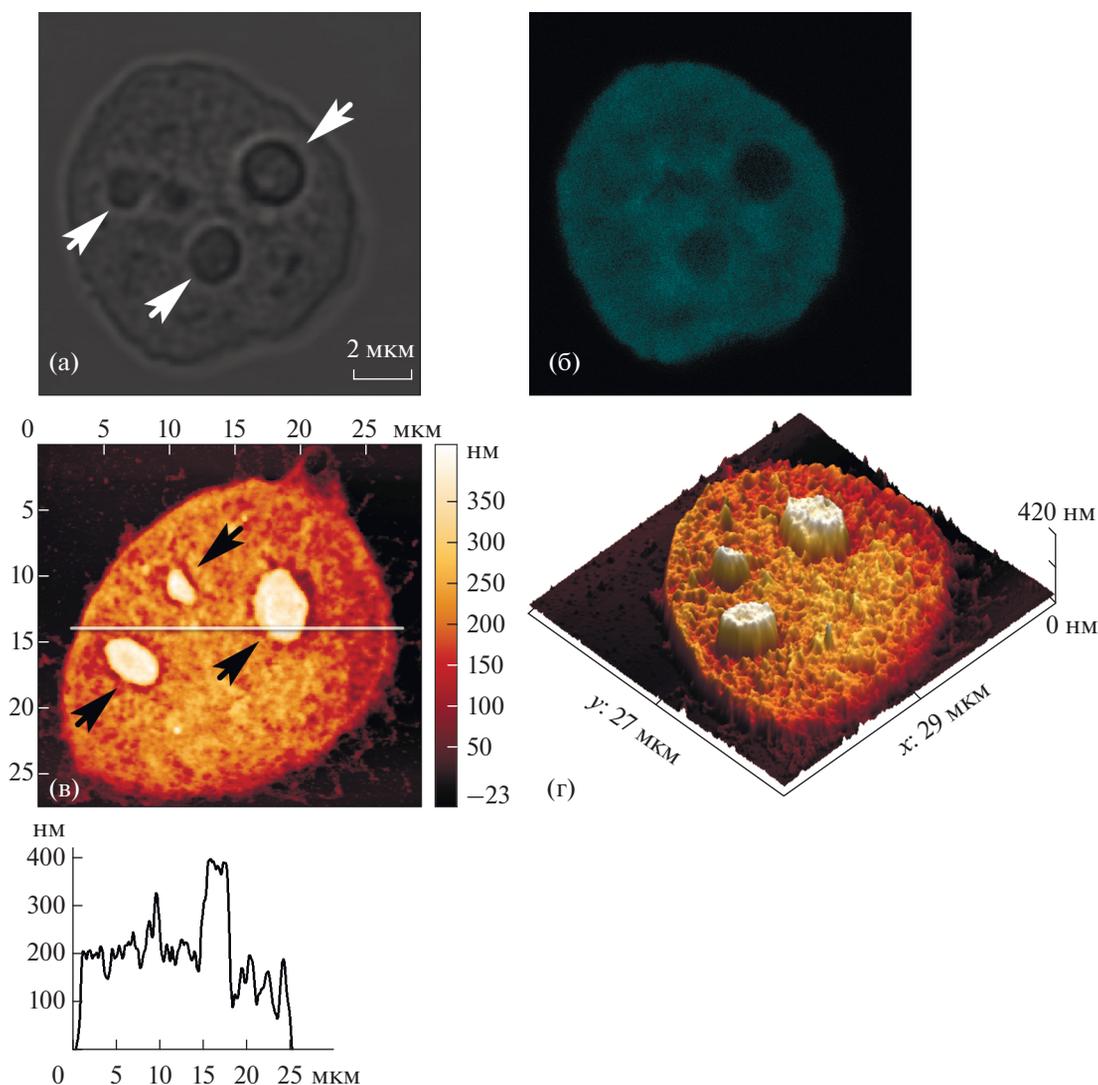


Рис. 1. Двумерные (а–в) и трехмерное (г) изображения ядер HeLa, полученные методами конфокальной микроскопии в проходящем свете и при окрашивании ядерной ДНК (а, б) и АСМ (в, г) при механической деформации ядер. Профиль сечения деформированного ядра приведен внизу рисунка.

утверждение проверено экспериментально на ядрах HeLa. В клеточном ядре присутствуют ферменты-топоизомеразы, поддерживающие суперскручивание ДНК, обеспечивая процессы репликации и транскрипции [22]. Очевидно, подавление (ингибирование) ферментов отразится на морфологии, наблюдаемой методом АСМ.

Так, клетки HeLa инкубировали с ингибиторами топоизомераз I и II (камптотетин и этопозид). АСМ-изображения механически деформированных ядер представлены на рис. 2. В обоих случаях воздействию ингибиторов на ядра HeLa ведет к значительному уменьшению высоты (от ~200 до 50 нм), что следует из приведенного профиля поверхности. Можно заключить, что воздействие ингибиторов привело к кардинальному уменьшению

степени суперскручивания вследствие подавления транскрипции, что отразилось на рельефе поверхности деформированных ядер.

Обратная картина должна наблюдаться, если внести в укладку ДНК такие изменения, при которых торсионные напряжения, присущие суперскрученной ДНК, не будут скомпенсированы. Это приведет к увеличению жесткости ДНК, и, как следствие, к сопротивлению деформации. Бромистый этидий – широко применяемый ДНК-интеркалятор, нарушающий структуру хроматина [23]. Его добавление к ядрам с последующей механической деформацией действительно приводит к изменению наблюдаемого рельефа (рис. 3).

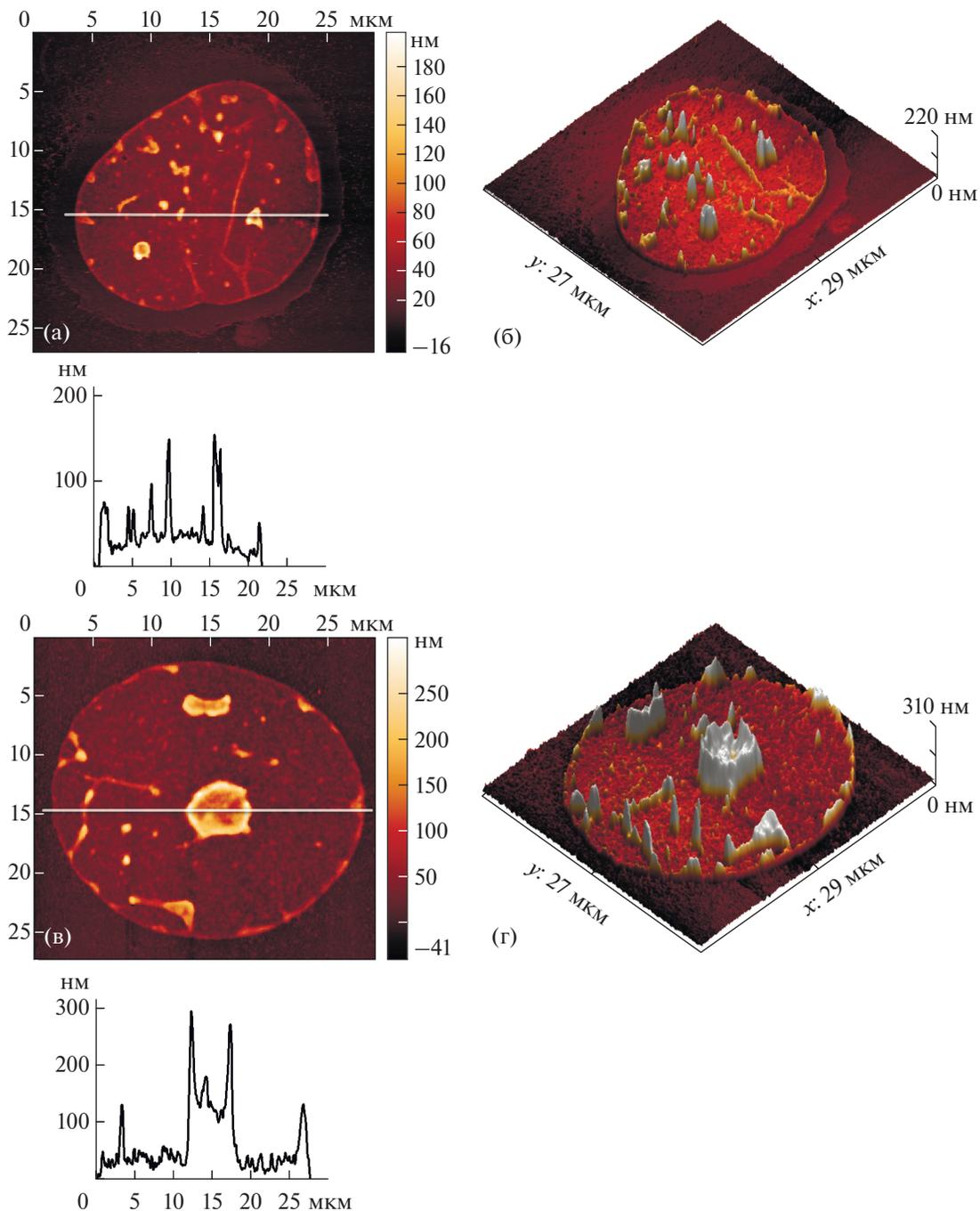


Рис. 2. Двумерные (а, в) и трехмерные (б, г) АСМ-изображения механически деформированных ядер HeLa при действии ингибиторов топоизомеразы I (а, б) и топоизомеразы II (в, г). Профили сечений деформированных ядер приведены внизу соответствующих рисунков.

Обобщенная картина вариации высоты профиля ядер HeLa при деформации в зависимости от типа воздействия на упаковку хроматина представлена на рис. 4. Так, в случае контрольного образца (кривая 1) базисная высота деформированного ядра составила ~ 200 нм, наблюдалось отличительное ядрышковое образование. Добавление ингибиторов топоизомераз к клет-

кам в обоих случаях приводило к снижению высоты до значений ~ 40 нм (кривые 2 и 3), на фоне которых выделялись одно или несколько ядрышковых образований. Использование ДНК-интеркалятора, напротив, значительно увеличивало высоту профиля при деформации ядра (~ 600 нм) из-за возрастания жесткости хроматина (кривая 4).

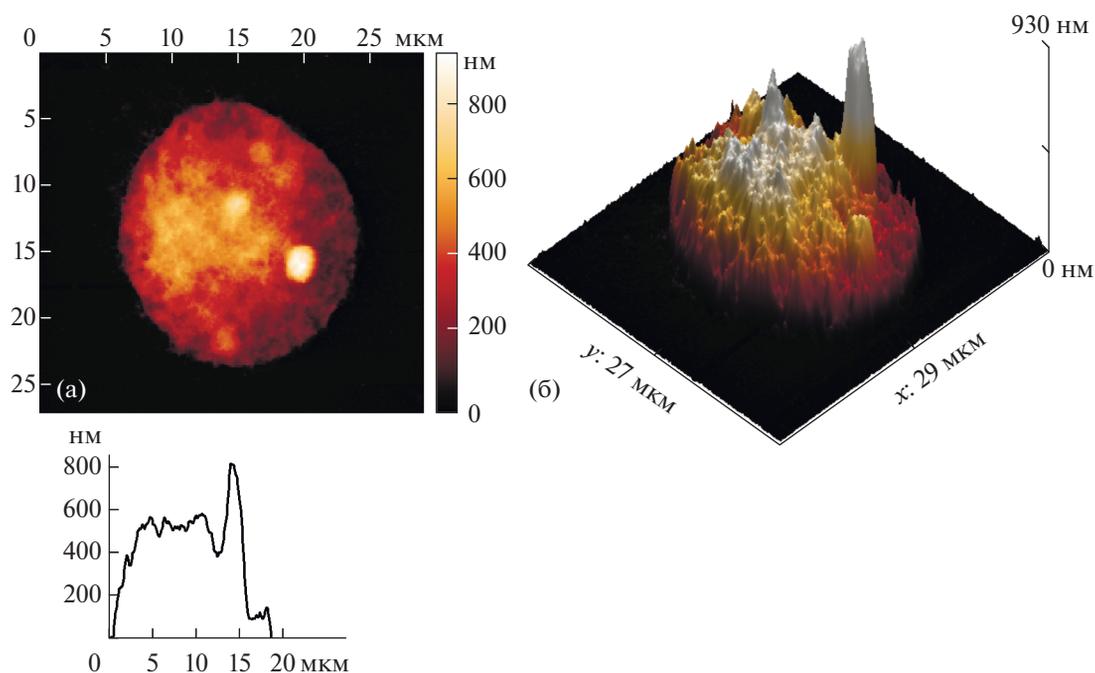


Рис. 3. Двумерное (а) и трехмерное (б) АСМ-изображения ядер HeLa после воздействия бромистого этидия. Профиль сечения деформированного ядра приведен внизу рисунка.

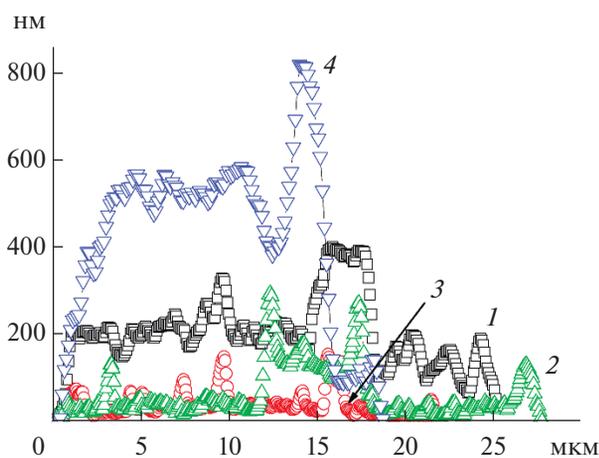


Рис. 4. Высота профиля деформированных ядер HeLa: контрольный образец (1); подвергнутый воздействию ингибитора топоизомеразы I (2); ингибитора топоизомеразы II (3); ДНК-интеркалятора (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ядре клетки содержится чрезвычайно большая концентрация высокополимерных молекул: ДНК, РНК, белка. Концентрация каждого из этих компонентов так высока, что трудно, если вообще возможно, искусственно создать раствор соответствующей концентрации. По существующим оценкам, общая концентрация макромолекул в ядре может превышать 100 мг/мл [24, 25].

Любые небιологические образования, содержащие столь высокие концентрации макромолекул, обладали бы чрезвычайной вязкостью и представляли собой упругий гель, устойчивый к деформации. Нужно полагать, что организация материала ядер в значительной мере уникальна, что может быть связано со значительным снижением вязкости, так что большая часть макромолекул может диффундировать сквозь скопления других молекул без заметного трения. Природа этого необычного поведения нуклеоплазмы не может быть предметом рассмотрения настоящей работы. Однако следствием его является возможность реализовать предлагаемый метод визуализации внутриядерной организации с помощью АСМ. Суть метода заключается в том, чтобы преобразовать неоднородности внутриядерной организации в поверхностные явления посредством их механической деформации. Результатом являются наблюдаемые изменения морфологии, которые отражают функциональные особенности клеточного ядра.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны заведующему лабораторией биофизики макромолекул ОМРБ ПИЯФ Исаеву-Иванову В.В. за предоставленное время работы на атомно-силовом микроскопе. Работа поддержана РНФ (грант № 20-12-00188).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spector D.L.* // *Annu. Rev. Cell Biol.* 1993. V. 9. P. 265. <https://doi.org/10.1146/annurev.cb.09.110193.001405>
2. *Lamond A.I., Earnshaw W.C.* // *Science.* 1998. V. 280. P. 547. <https://doi.org/10.1126/science.280.5363.547>
3. *Cohen M., Tzur Y.B., Neufeld E., Feinstein N., Delannoy M.R., Wilson K.L., Gruenbaum Y.* // *J. Struct. Biol.* 2002. V. 140. P. 232. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(02\)00516-6](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(02)00516-6)
4. *Wachtler F., Stahl A.* // *Micron.* 1993. V. 24. P. 473. [https://doi.org/10.1016/0968-4328\(93\)90026-W](https://doi.org/10.1016/0968-4328(93)90026-W)
5. *Tchéhidzé P., Chatron-Colliet A., Thiry M., Lalun N., Bobichon H., Ploton D.* // *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* 2008 V. 69. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.critrevonc.2008.07.022>
6. *Gulka M., Salehi H., Varga B. et al.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 9791. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66593-7>
7. *Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. P. 930. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
8. *Lyubchenko Y.L., Oden P.I., Lampner D., Lindsay S.M., Dunker K.A.* // *Nucl. Acids Res.* 1993. V. 21. P. 1117. <https://doi.org/10.1093/nar/21.5.1117>
9. *Hansma H.G., Vesenska J., Siegerist C., Kelderman G., Morrett H., Sinsheimer R.L., Elings V., Bustamante C., Hansma P.K.* // *Science.* 1992. V. 256. P. 1180. <https://doi.org/10.1126/science.256.5060.1180>
10. *Lyubchenko Y.L., Gall A.A., Shlyakhtenko L.S., Harrington R.E., Jacobs B.L., Oden P.I., Lindsay S.M.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 1992. V. 10. P. 598. <https://doi.org/10.1080/07391102.1992.10508670>
11. *Shlyakhtenko L.S., Lushnikov A.Y., Lyubchenko Y.L.* // *Biochem.* 2009. V. 48. P. 7842. <https://doi.org/10.1021/bi900977t>
12. *Isaev-Ivanov V.V., Lebedev D.V., Lauter H. et al.* // *Phys. Solid State.* 2010. V. 52. P. 1063. <https://doi.org/10.1134/S1063783410050379>
13. *Jiménez-García L.F., Fragoso-Soriano R.* // *J. Struct. Biol.* 2000. V. 129. P. 218. <https://doi.org/10.1006/jsbi.2000.4233>
14. *Qian R., Liu Z., Zhou M. et al.* // *Cell Res.* 1997. V. 7. P. 143. <https://doi.org/10.1038/cr.1997.15>
15. *Yoshimura S.H., Kim J., Takeyasu K.* // *J. Electron Microsc. (Tokyo)* 2003. V. 52. P. 415. <https://doi.org/10.1093/jmicro/52.4.415>
16. *Hirano Y., Takahashi H., Kumeta M. et al.* // *Pflugers Arch. – Eur. J. Physiol.* 2008. V. 456. P. 139. <https://doi.org/10.1007/s00424-007-0431-z>
17. *Lherbette M., dos Santos Á.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 8116. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08517-6>
18. *Rahbari R., Sheahan T., Modes V., Collier P., Macfarlane C., Badge R.M.* // *Biotech.* 2009. V. 46. P. 277. <https://doi.org/10.2144/000113089>
19. *Grigoriev S.V., Iashina E.G., Wu B., Pipich V., Lang Ch., Radulescu A., Bairamukov V.Yu., Filatov M.V., Pantina R.A., Varfolomeeva E.Yu.* // *Phys. Rev. E.* 2021. V. 104. P. 044404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.104.044404>
20. *Grigoriev S.V., Iashina E.G., Bairamukov V.Yu., Pipich V., Radulescu A., Filatov M.V., Pantina R.A., Varfolomeeva E.Yu.* // *Phys. Rev. E.* 2020. V. 102. P. 032415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.032415>
21. *Brackley C.A., Johnson J., Bentivoglio A., Corless S., Gilbert N., Gonnella G., Marenduzzo D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 018101 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.018101>
22. *Champoux J.J.* // *Annu. Rev. Biochem.* 2001. V. 70. P. 369. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.70.1.369>
23. *Garbett N.C., Hammond N.B., Graves D.E.* // *Biophys. J.* 2004. V. 87. P. 3974. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047415>
24. *Hancock R.* // *Biol. Cell.* 2004. V. 96. P. 595. <https://doi.org/10.1016/j.biolcel.2004.05.003>
25. *Hancock R.* // *J. Struct. Biol.* 2004. V. 146. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2003.12.008>

Structural Peculiarities of Mechanically Deformed HeLa Nuclei Observed by Atomic Force Microscopy

V. Yu. Bairamukov^{1,*}, M. V. Filatov¹, R. A. Kovalev¹, R. A. Pantina¹,
S. V. Grigoriev^{1,2}, E. Yu. Varfolomeeva¹

¹Petersburg Nuclear Physics Institute Named by B.P. Konstantinov, NRC “Kurchatov Institute”, Gatchina, 188300 Russia

²Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 199034 Russia

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

The surface relief of HeLa nuclei after their mechanical stress was studied by atomic force microscopy. Nuclei were isolated from HeLa cells, deformed under centrifugal forces, and fixed with glutaraldehyde. The resulting relief was shown to be mainly due to the high resistance of chromatin to deformation. The nature of this stability correlates with DNA supercoiling. Cell exposure to topoisomerases inhibitors I and II led to the relaxation of supercoiling and significant flattening of the nuclei. On the contrary, cell exposure to DNA intercalator led to an increase in the DNA rigidity and, as a result, the resistance of chromatin to mechanical stress. Thus, the observed changes in morphology reflect the functional features of the cell nucleus.

Keywords: atomic force microscopy, cell nucleus, HeLa, mechanical stress, chromatin, DNA supercoiling.

УДК 537.533.7.8

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ И ПРОФИЛЕЙ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА Ni–CdS

© 2022 г. А. А. Абдувайитов^а, Х. Х. Болтаев^{а, *}, Г. А. Розиков^б^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
Ташкент, 100095 Узбекистан^бТашкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Ташкент, 100100 Узбекистан

*e-mail: khurshid.boltaev@gmail.com

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 22.01.2022 г.

Методами электронной оже-спектроскопии и вторично-ионной масс-спектрометрии исследованы концентрация атомов неконтролируемых примесей, их химический состав на поверхности пленок Ni, а также профили распределения атомов некоторых примесей в пленках Ni и на границе системы Ni–CdS. Пленки Ni толщиной 0.5–1 мкм получены методом термического испарения в вакууме (~10⁻⁶ Па). В хорошо обезгаженной пленке Ni, кроме кислорода и углерода, обнаружены примесные атомы более 10 элементов, однако их общая концентрация составляет ~1–1.5 ат. %. Эти примесные атомы проникают в слой Ni из подложки CdS, глубина их проникновения составляет 0.3–0.4 мкм. На границе системы Ni–CdS концентрация кислорода достигала 8–10 ат. %, в результате чего формировались соединения типа NiO и NiO₂.

Ключевые слова: состав, профили распределения, примесные атомы, пленки Ni, оже-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов.

DOI: 10.31857/S1028096022100028

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам пленки CdS и их трехкомпонентные твердые растворы (например, Cd_xHg_{1-x}Te) широко используются при создании различных видов фотодетекторов, фотоприемников, солнечных элементов и других чувствительных приборов, нано- и оптоэлектроники [1–8]. Особое значение имеет нанесение на их поверхность тонких надежных омических контактов. Ухудшение контакта вследствие его загрязнения (в особенности окисления) и уменьшения адгезии пленки, взаимной диффузии основных и примесных элементов на границе металлической пленки и полупроводника, и других причин во многих случаях приводит к негодности полупроводниковых приборов [9–12].

Основные дефекты вблизи контакта образуются из-за несоответствия типа и параметров кристаллических решеток металла и полупроводника. В частности, исследования структуры границ раздела Me–Si нанометровой толщины, подвергнутой термообработке в интервале температур $T = 330–870$ К, показали, что вблизи границы вследствие низкотемпературной диффузии образуется аморфный слой кремния [13]. В работе [14] для

уменьшения взаимной диффузии на границе раздела Ni–CdS использован метод низкоэнергетической бомбардировки CdS ионами Ag⁺. В результате облучения на поверхности CdS образовались барьерные слои Cd толщиной 10–12 Å, что в 3–4 раза уменьшило глубину взаимной диффузии атомов Ni и CdS. Необходимо отметить, что наличие атомов химически активных примесных элементов (O, K, Ca и других) в составе контактирующего металла и полупроводника существенно влияет на качество контакта.

Такие исследования для систем Me–CdS пока не проведены. В настоящей работе изучены состав неконтролируемых примесей, содержащихся в Ni и CdS, и их профили распределения по глубине на границе раздела Ni–CdS.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок Ni на поверхности CdS/SnO₂, изучение состава неконтролируемых примесей на поверхности и их профилей распределения по глубине системы Ni/CdS осуществлено в универсальной сверхвысоковакуумной установке типа

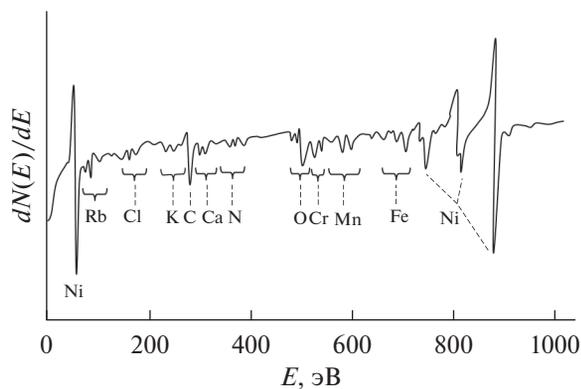


Рис. 1. Оже-электронный спектр пленки Ni толщиной 1 мкм, напыленной на поверхность CdS.

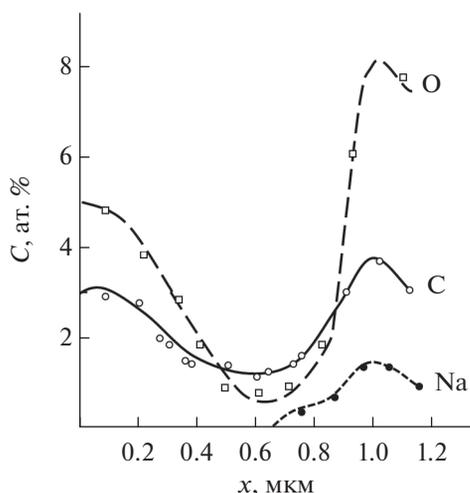


Рис. 2. Кривые профилей распределения концентрации примесей C, O, Na по глубине x в системе Ni-CdS; \square – кислород; \circ – углерод; \bullet – натрий.

“УСУ-2”. Для сравнения некоторые эксперименты были проведены на вторично-ионном масс-спектрографе типа “МИ-1201Б” [15].

В качестве подложек были использованы поликристаллические пленки CdS n -типа толщиной 1 мкм, выращенные на поверхности стекла SnO₂. Пленки Ni толщиной 0.5–1 мкм осаждены на поверхность нагретого до ~400 К CdS методом термического испарения в вакууме (~10⁻⁶ Па). Перед напылением поверхность CdS была очищена нагреванием до ~900 К в сочетании с ионным травлением. После очистки на поверхности CdS в основном содержались примеси кислорода с концентрацией 1–1.5 ат. %.

Все исследования проведены при давлении ~10⁻⁷ Па. Профили распределения атомов Ni по глубине определены методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с травлением поверх-

ности ионами Ag⁺ с энергией $E_0 = 1$ кэВ, падающих на поверхность под углом 10°–15°. Оценка толщины пленок Ni также проведена методом электронной оже-спектроскопии в сочетании с травлением поверхности ионами Ag⁺. Предварительно с помощью прибора LASS-2200, оснащенного профилометром Alpha-Step, определяли скорость травления поверхности при различных плотностях тока ионов аргона j . При $j \approx 20$ мкм/см² скорость травления для Ni составляла ~10 нм/мин. Ошибка измерений не превышала 3–5%.

Концентрация \tilde{N}_x атомов, входящих в состав пленки и подложки, была определена по относительному изменению интенсивности оже-пиков. В расчетах использован метод коэффициентов (факторов) элементной оже-чувствительности с матричными поправками [16]:

$$\tilde{N}_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \alpha,$$

где I_x и S_x – высота оже-пика и фактор элементной оже-чувствительности x -го элемента соответственно; $\sum I_i/S_i$ – сумма отношений I/S всех элементов, присутствующих в образце; α – матричная поправка. Ошибка измерения концентрации атомов составила ~5–10 ат. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед измерением система Ni–CdS была очищена прогреванием до $T = 850$ – 870 К в течение 3–4 ч. Из оже-электронного спектра, приведенного на рис. 1, видно, что на поверхности пленки Ni содержится небольшое количество (2–3 ат. %) атомов примесных элементов (Rb, C, O, Cl, K, Ca, Mn и других). Исследования, проведенные с использованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии, показали, что в Ni наряду с указанными примесями содержатся в малом количестве (менее 0.2–0.3 ат. %) атомы неконтролируемых примесей: P, S, Cr, Ti, Zn, Cu. На рис. 2 приведены профили распределения примесных атомов C, O и Na по глубине. Видно, что на поверхности пленки Ni общая концентрация O и C составляет ~1.5–2.0 ат. %. С ростом глубины их концентрация уменьшается и достигает минимума на глубине 0.6–0.7 мкм, то есть вблизи границы раздела Ni–CdS. На этой же глубине и далее были обнаружены примесные атомы Na. Концентрация всех примесных атомов в интервале $x \approx 0.7$ –1 мкм резко увеличивается и при $x \sim 1$ мкм концентрация O составляет ~8–10 ат. %; C – 3–4 ат. %; Na – 1.5 ат. %. На глубине $x \sim 1.2$ –1.3 мкм их концентрация уменьшается в 2–3 раза, затем – практически не меняется. Исходя из этого, можно предполагать, что эти примеси содержались в слое CdS.

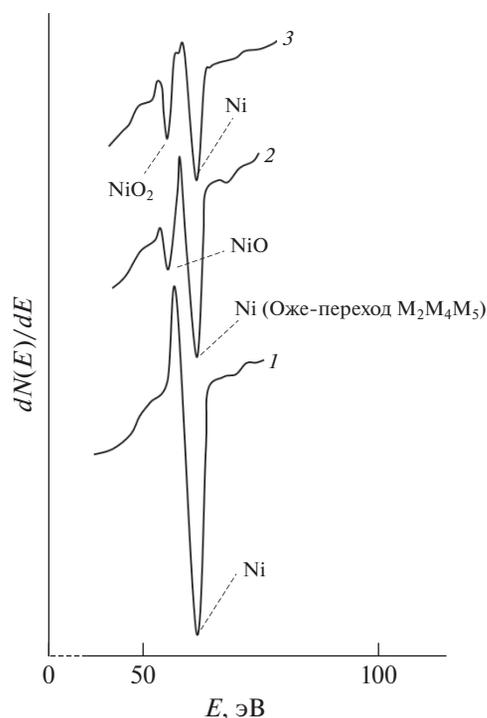


Рис. 3. Низкоэнергетический оже-пик никеля, соответствующий энергии 61 эВ (переход $M_2M_4M_5$), полученный после снятия ионным травлением поверхности толщиной 0.4 (1); 0.8 (2); 1.0 мкм (3).

Наличие в объеме и на поверхности пленки CdS примесных элементов O, K, Na, и других приводит к изменению удельного сопротивления металлического контакта и переходного слоя, образующегося на границе Ni–CdS. Действительно,

примесные элементы щелочных металлов и кислорода, находясь на поверхности полупроводниковых пленок, мигрируют и могут собираться на границе между металлическим контактом и пленкой и, соответственно, приводят к окислению и образованию щелочно-металлических соединений [15, 17, 18].

На рис. 3 приведены низкоэнергетические области оже-спектров Ni, снятые после послыогого травления пленки Ni в пределах 0.4, 0.8 и 1.0 мкм. Видно, что вблизи $M_2M_4M_5$ – пика Ni ($E = 61$ эВ), при $x \sim 0.8$ мкм, явно выделяется спутный пик, соответствующий энергии 54 эВ. Анализ показал, что положение этого оже-пика приблизительно соответствует соединению NiO. Максимальная концентрация кислорода на границе контакта Ni–CdS (при $x \approx 1$ мкм) составляет 8–10 ат. %. В этой области положение спутного оже-пика смещается в область $E \approx 51$ эВ. Совместный анализ спектров оже-электронов и вторичных ионов показали, что на границе двух слоев образуется соединение типа NiO₂. Такое количество кислорода приводит к окислению значительной части Ni вблизи границы, что приводит к увеличению сопротивления контакта [13].

На рис. 4 приведен масс-спектр отрицательно заряженных частиц, распыленных с глубоких слоев никелевой пленки после травления на глубину $x \sim 0.8$ мкм. В спектре наряду с интенсивными пиками, характерными для Ni, присутствуют пики, соответствующие примесным элементам, имеющимся в составе CdS.

По-видимому, из-за несоответствия типов кристаллических решеток Ni (кубическая) и Cd

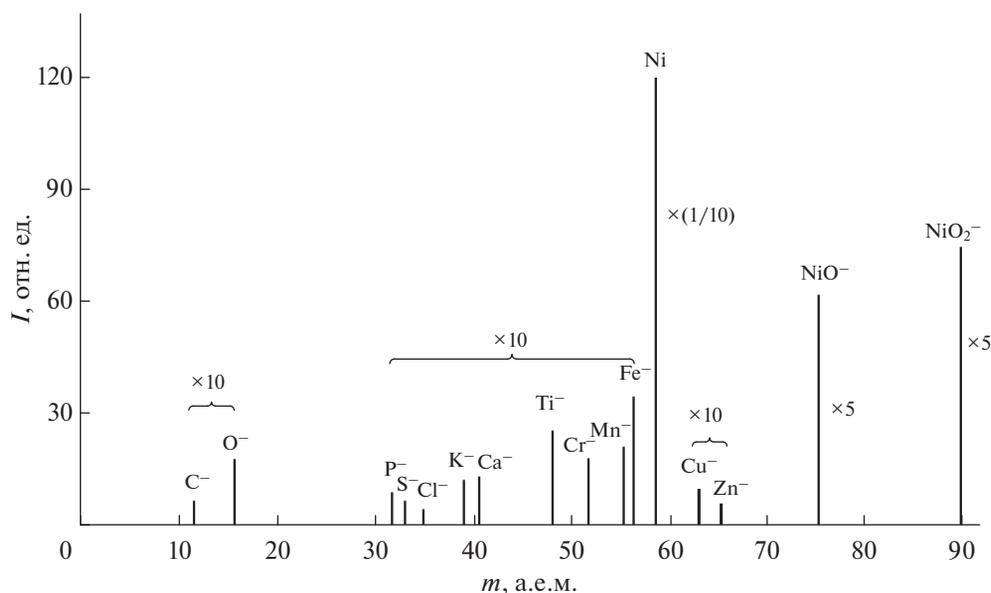


Рис. 4. Масс-спектрограмма отрицательно заряженных частиц, распыленных при бомбардировке контактных областей никелевой пленки пучком атомов Cs с энергией $E_0 = 8$ кэВ.

(гексагональная, типа вюрцита) на их границе возникают различные виды дефектов. Следовательно, образуются сильно разупорядоченный переходной слой и точечные дефекты вне его. Накопление точечных включений атомов, в частности кислорода, уменьшает концентрацию основных носителей заряда в полупроводнике и окисляет поверхность металлических контактов. Поэтому подбор материалов для металлических контактов с кристаллической структурой близкой к структуре подложки-полупроводника, очевидно, увеличивает срок эксплуатации полупроводниковых приборов, созданных на основе таких структур.

В настоящей работе изучены профили распределения основных и примесных атомов на границе системы Ni–CdS. Показано, что примесные атомы, содержащиеся на поверхности CdS, диффундируют в пленку контактирующего металла. Установлено, что глубина проникновения неконтролируемых примесей из CdS в Ni составляет ~0.3–0.4 мкм. В частности, концентрация кислорода в контактной области увеличивается до 8–10 ат. %, что приводит к образованию соединений типа NiO и NiO₂ на границе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стецюра С.В., Глуховский Е.Г., Козловский А.В., Малай И.В.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 5. С. 116.
2. *Chan W.C.W., Nie S.* // Science. 1998. V. 281. P. 2016
3. *Петросян П.Т., Григорян Л.П.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 3. С. 443.
4. *Мирсагатов Ш.А., Сапаев И.Б.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 646.
5. *Свит К.А., Журавлев К.С.* // ФТП. 2019. Т. 53. № 11. С. 1573.
6. *Бондарь Н.В., Бродин М.С., Матвеевская Н.А., Бейник Т.Г.* // ФТП. 2019. Т. 53. № 2. С. 199.
7. *Новиков Г.Ф., Tsai W.-T., Бочаров К.В., Рабенек Е.В., Jeng M.-J., Chang L.-B., Feng W.-Sh., Ao J.-P., Sun Y.* // ФТП. 2016. Т. 50. № 10. С. 1363.
8. *Редько Р.А., Будзуляк С.И., Корбутяк Д.В., Лоцько А.П., Вахняк Н.Д., Демчина Л.А., Калитчук С.М., Конакова Р.В., Миленин В.В., Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г.* // ФТП. 2015. Т. 49. № 7. С. 916.
9. *Алиев А.А., Абдувайитов А.А.* // Узбекский физический журн. 2007. № 6. С. 263.
10. *Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Boltaev E.U., Dzhurakhalov A.A.* // Mater. Sci. Engineer. B. 2003. V. 101. № 1–3. P. 124.
11. *Алиев А.А., Хазратов Ф.Х.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 9. С. 79.
12. *Ташмухамедова Д.А., Юсупжанова М.Б., Ташаатов А.К., Умирзаков Б.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 9. С. 78. <http://doi.org/10.1134/S0207352818090111>
13. *Крылов П.Н., Кривелевич С.А., Ускова Е.А.* // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 2. С. 238.
14. *Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.А., Содикжанов Ж.Ш., Уроков А.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 12. С. 76. <http://doi.org/10.1134/S1028096019120343>
15. *Abduvayitov A.A., Boltaev Kh.Kh.* // Technical Phys. 2015. V. 60. № 4. P. 621. <http://doi.org/10.1134/S1063784215040027>
16. *Palmberg P.W.* // J. Vac. Sci. Technol. 1976. V. 13. № 1. P. 314.
17. *Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Раббимов Э.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 38. <http://doi.org/10.7868/S0207352815040083>
18. *Эргашов Ё.С., Ташмухамедова Д.А., Умирзаков Б.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 104. <http://doi.org/10.7868/S0207352817040084>

Study of the Composition of Uncontrolled Impurities and the Profiles of Their Distribution at the Boundary of the Ni–CdS Section

A. A. Abduvayitov¹, Kh. Kh. Boltaev^{1, *}, G. A. Rozikov²

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, Tashkent, 100095 Uzbekistan

²Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Tashkent, 100100 Uzbekistan

*e-mail: khurshid.boltaev@gmail.com

The atomic concentration of uncontrolled impurities, their chemical composition on the surface of Ni films, as well as the distribution profiles of some impurities atoms in Ni films and at the interface of the Ni–CdS system were investigated using Auger electron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. Ni films with a thickness of 0.5–1 μm were obtained by thermal evaporation in vacuum (~10⁻⁶ Pa). In a well degassed Ni film, in addition to oxygen and carbon, impurity atoms of more than 10 elements were found, but their total concentration was only ~1–1.5 at. %. These impurity atoms penetrated the Ni–CdS interface and their penetration depth into the Ni layer was 0.3–0.4 μm. At the boundary of the Ni–CdS system, the oxygen concentration reached 8–10 at. %, resulted in the formation of the NiO and NiO₂ type compounds.

Keywords: composition, distribution profiles, impurity atoms, Ni films, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry.

УДК 621.793.1+537.534.2+[54.16+546.26+546.57]/[620.187+543.428+535.42]

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СТИМУЛЯЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ С СЕРЕБРЯНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2022 г. И. А. Завидовский^a, *, О. А. Стрелецкий^a, О. Ю. Нищак^a^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 17.03.2022 г.

Исследованы композитные покрытия на основе аморфного углерода с инкапсулированными серебряными наночастицами, синтезированные методом импульсно-плазменного распыления в атмосфере аргона. В процессе осаждения осуществляли стимуляцию ионами аргона энергией 100–300 эВ при помощи источника “КЛАН-53М”, также для сравнения были подготовлены образцы без ионной стимуляции. Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов проанализировано влияние параметров ионной стимуляции на серебряные наночастицы и на свойства углеродной матрицы. Показано, что максимум доли sp^3 -гибридизованных атомов в матрице аморфного углерода достигается при энергии стимуляции 100 эВ и плотности тока 22 мкА/см², что обусловлено уплотнением материала и сшивкой графитовых слоев ионным пучком при указанных параметрах. Описано влияние ионно-индуцированных процессов на распределение серебряных наночастиц по размерам. Введение ионной стимуляции в процесс осаждения инициирует ряд процессов: дефектообразование, способствующее формированию центров зародышеобразования частиц размером 3–5 нм; поверхностную диффузию, усиливающую коалесценцию адатомов и зародышей; а также селективное распыление серебра. Совокупность этих эффектов приводит к формированию серебряных частиц двух характерных размеров 3–5 и 20–30 нм.

Ключевые слова: аморфный углерод, серебряные наночастицы, импульсно-плазменное осаждение, ионная стимуляция, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, электронная дифракция, зародышеобразование.

DOI: 10.31857/S1028096022100193

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы, в том числе функциональные покрытия на основе углерода, остаются объектом изучения на протяжении десятиков лет благодаря особенностям структуры и широкому спектру своих химических свойств. Это разнообразие обеспечивается тем, что атомы углерода могут иметь sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридизацию, а также промежуточную гибридную структуру вида sp^N , где N – нецелое число в диапазоне от 1 до 3 [1]. Формирование химических связей с различной гибридной структурой существенно влияет на механические, трибологические, оптические, электрофизические и биомедицинские свойства углеродных покрытий [2–7]. Помимо этого, на свойства пленок также оказывают влияние такие параметры, как фазовый

состав материала (присутствие включений, модификация поверхностного слоя), допирование, морфология и текстура покрытия. Вследствие этого актуальной задачей представляется контролируемое изменение структуры покрытий на основе углерода варьированием параметров осаждения, что позволит управлять свойствами получаемых пленок. Такую модификацию можно осуществлять введением в процесс осаждения ионной стимуляции (облучения пленки ионным пучком). Особенностью ионно-лучевых технологий является возможность управления как током, так и энергией налетающих ионов, в широком диапазоне [8]. Сочетание ионно-плазменной обработки поверхности и вакуумного синтеза позволяет добиться высокой степени стерильности

метода, что является существенным преимуществом при нанесении биомедицинских покрытий.

Ионная стимуляция в процессе роста пленок на основе аморфного углерода может являться причиной различных связанных между собой процессов, таких как смещение атомов, формирование дефектов [9], изменение типа химических связей [10], формирование метастабильных фаз углерода [11], встраивание ионов, приводящее к перестройке структуры [12]. Для наноструктурированных углерод-металлических структур имеют место дополнительные эффекты, такие как селективное распыление различных фаз [13], ориентация включений и формирование различных кристаллических субструктур на основе металлов или их карбидов [14, 15]. Вследствие сложности и взаимосвязанности индуцируемых ионным пучком процессов представляет интерес анализ характеристик различных ионных пучков и их влияния на углеродные пленки и композитные покрытия.

В настоящей работе изучено влияние ионной стимуляции на формирование аморфной углеродной пленки с серебряными наноразмерными включениями. Композиты на основе углерода с серебряными наночастицами и методы модификации их свойств широко изучают в настоящее время, поскольку подобные структуры имеют перспективы применения в качестве стабильных плазмонных структур [16], антимикробных [17] и защитных покрытий [18].

Ионное ассистирование осуществляли с помощью ионного источника “КЛАН-53М” с холодным полым катодом холловского типа. К преимуществам таких катодов относится компактность и надежность. В качестве метода изготовления пленок была выбрана технология импульсно-плазменного осаждения, широко применяемая в настоящее время для синтеза наноструктур [19–21]. Физической основой процесса напыления является конденсация на подложке перенасыщенного пара частиц, переносимых с поверхности пленки путем распыления и нагрева мишени. Использование метода импульсно-плазменного осаждения позволяет обеспечить высокую степень адгезии получаемых покрытий к поверхности подложки; послойное осаждение, дающее возможность контролировать толщину покрытий с высокой точностью; отсутствие необходимости охлаждения образцов [22, 23].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осаждение тонких покрытий на основе углерода с серебряными включениями осуществляли в вакуумной камере после предварительной откачки до давления 5×10^{-5} Торр. Перед осаждени-

ем пленок поверхность подложек (скол кристалла NaCl) была очищена пучком ионов Ag^+ энергией 1 кэВ. После этого проводили осаждение покрытия на основе аморфного углерода с инкапсулированными серебряными наночастицами методом импульсно-плазменного распыления мишени, представляющей собой цилиндр, изготовленный из графита марки МПГ-7 с серебряными (чистота металла 99.99%) включениями. Площадь серебряных включений составляла порядка 10% от площади распыляемого материала. В процессе осаждения в рабочей камере поддерживали давление аргона 10^{-3} Торр. Мощность импульсного разряда составляла 500 Вт, частота следования импульсов – 1 Гц, время отдельного разряда ~ 1 мс. Осаждение осуществляли в течение 10 мин. Схема и подробное описание методики импульсно-плазменного осаждения представлены в [24].

Для травления подложек и ионного ассистирования использовали ионный источник “КЛАН-53М” холловского типа с холодным полым катодом (НТК “Платар”) [25]. Плотность тока источника измеряли с помощью цилиндра Фарадея, расположенного на расстоянии 20 см от него, при давлении аргона 10^{-3} Торр. Исследованные в работе покрытия были нанесены при различных энергиях и токах ионной стимуляции.

Для анализа структуры изготовленных покрытий использовали методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Измерения проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB [26]. Образцы в виде тонких пленок были перенесены на медные сеточки путем растворения кристалла NaCl и вылавливания фрагментов материала.

Измерение толщины образцов осуществляли на основе анализа ПЭМ-изображений участков пленки, на которых был виден сложенный вдвое край. При помощи программного обеспечения микроскопа измеряли ширину области сгиба, соответствующую толщине покрытия. Для покрытий, напыленных без ионного ассистирования, толщина оказалась ~ 30 нм. Это позволило оценить скорость осаждения, которая составила порядка 0.05 нм/с. Это соответствует потоку конденсирующихся частиц порядка 3×10^{15} частиц/см²с. Введение ионной стимуляции приводило к уменьшению толщины покрытий с ростом энергии и тока ионного ассистирования. Минимальная толщина составила приблизительно 10 нм.

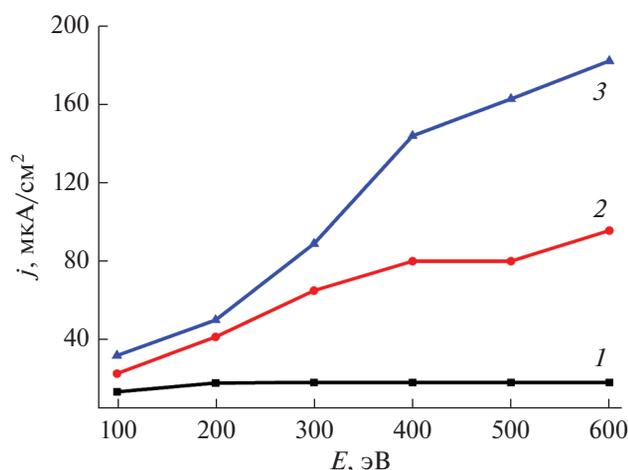


Рис. 1. Зависимость плотности тока ионного ассистирования от энергии ионов при различных значениях тока разряда: 5 (1); 20 (2); 40 (3) мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность тока ионного источника “КЛАН-53М”

На рис. 1 представлена зависимость плотности тока ионного ассистирования от энергии ионов. С увеличением вытягивающего напряжения было отмечено увеличение ионного тока на цилиндр Фарадея за счет более эффективного вытягивания ионов из источника. Вид представленной зависимости совпадает с результатами моделирования, описанными в работе [27].

Идентификация наноразмерных включений

На рис. 2а представлена характерная картина электронной дифракции полученных покрытий. На ней можно видеть широкие гало, отвечающие аморфному углероду [12, 28], а также точечные

интенсивные рефлекссы, положения которых соответствуют отражениям от различных кристаллографических плоскостей серебра [13]. На рис. 2б, 2в представлены характерные ПЭМ-изображения, снятые с одного участка пленки в светлом- и темнопольном режимах. На рис. 2б можно видеть темные неоднородности размером от единиц до нескольких десятков нм. Их проявление в виде светлых пятен схожего размера в темнопольном изображении (рис. 2в) позволяет установить, что эти частицы отражают электроны, что соответствует именно включениям серебра в матрице аморфной углеродной пленки.

Анализ ПЭМ-изображений образцов, изготовленных при различных параметрах стимуляции

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения образцов, изготовленных при различных энергиях и токах ионной стимуляции. В образцах, синтезированных без ионной стимуляции, присутствуют серебряные наночастицы с размерами от 3 до 17 нм. При энергии ионов 100–200 эВ наблюдали появление большого числа частиц двух характерных размеров: 3–5 и 20–30 нм. По-видимому, это обусловлено тем, что ионное облучение в процессе роста пленки создает дефекты, являющиеся предпочтительными центрами зародышеобразования небольших включений [29]. Для композитных структур на основе углерода с серебряными включениями схожий эффект наблюдали в работе [30], где было выявлено формирование более мелких наночастиц серебра на тех областях подложки NaCl, где концентрация ступенчатых и дислокационных дефектов была существенной. Также нужно принять во внимание поверхностную диффузию. Известно, что ионная стимуляция повышает подвижность атомов и зародышей

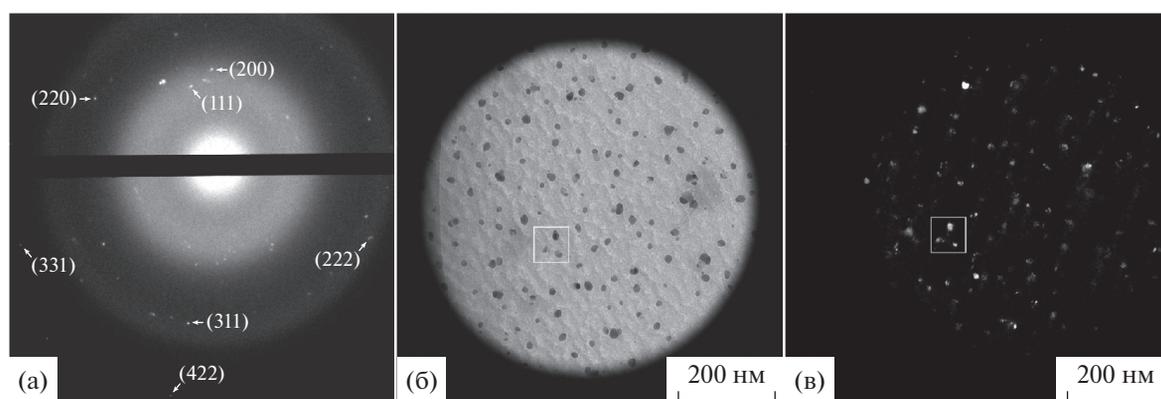


Рис. 2. Характерная картина электронной дифракции покрытий на основе углерода с добавлением серебра (а). В скобках приведены кристаллографические индексы, соответствующие дифракционным рефлексам серебра. ПЭМ-изображения покрытия в режимах светлого (б) и темного поля (в).

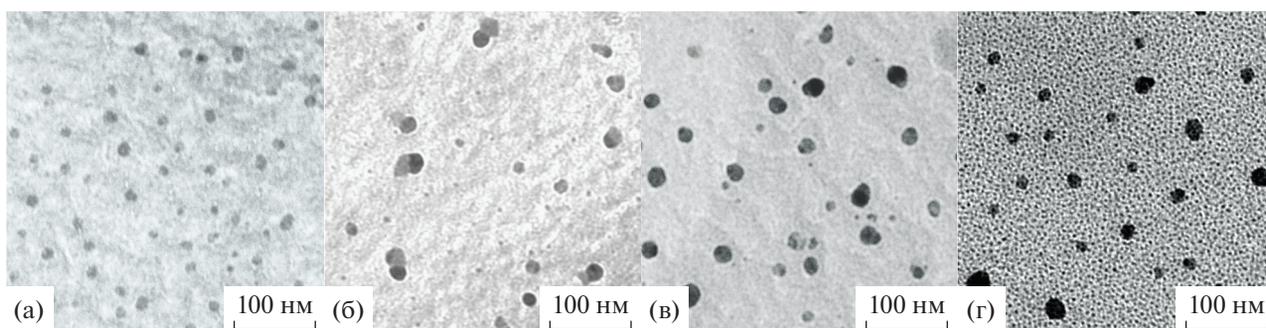


Рис. 3. ПЭМ-изображения покрытий, полученных при различных параметрах ионной стимуляции: без стимуляции (а); при энергии ионов 100 эВ и плотности тока 22 мкА/см² (б); при энергии ионов 200 эВ и плотности тока 41 мкА/см² (в); при энергии ионов 300 эВ и плотности тока 76 мкА/см² (г).

на поверхности, вследствие чего чаще происходит их коалесценция, приводящая в исследуемом случае к появлению крупных (20–30 нм) частиц [31]. Предположение о формировании мелких частиц за счет дефектообразования подтверждается увеличением концентрации частиц размером 3–5 нм при увеличении энергии стимулирующих ионов до 300 эВ и тока стимуляции до 76 мкА/см². Наблюдаемое уменьшение размера крупных частиц до 10–20 нм при увеличении энергии и тока стимуляции может быть связано с селективным распылением серебра, коэффициент распыления которого ионами аргона в данном диапазоне энергий на порядок больше коэффициента распыления углерода [32].

Стоит отметить, что при большем токе стимуляции и большей мощности разряда наблюдали более узкое распределение серебряных наночастиц по размерам [13]. Средний размер частиц в схожем диапазоне энергий ионов также был меньше. Для образцов, напыленных без стимуляции при большей мощности разряда, однако, средний размер частиц был больше, что говорит о более эффективном распылении серебра с составного катода. Данные, представленные в работе [13], согласуются с описанием влияния ионной стимуляции, изложенным в настоящей статье. По-видимому, в случае, описанном в [13], больший ток ионной стимуляции создает больше центров зародышеобразования; усиливает поверхностную диффузию, что приводит к более равномерному распределению частиц по размерам; а также способствует более эффективному селективному стравливанию серебра. Совокупность этих эффектов привела к формированию мелких включений в матрице аморфного углерода, имеющих малый разброс по размерам.

Послойный характер конденсации позволяет предположить, что для метода импульсного-плазменного осаждения подложка оказывает влия-

ние, главным образом, на начальный этап осаждения. Формирование последующих слоев будет зависеть от дефектообразования и диффузии на поверхности уже осажденных слоев композита на основе углерода с серебряными включениями и, в меньшей степени, будет определено подложкой. В свою очередь, травление ионным пучком перед началом осаждения позволяет удалить нежелательные примеси и загрязнения с поверхности, а также создает начальные равномерно распределенные центры зародышеобразования на используемом материале подложки.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

На рис. 4 представлен результат СХПЭЭ в диапазоне, соответствующем потерям энергии на возбуждение электронов *K*-оболочки атомов углерода. На нем можно видеть 2 пика, отвечающих переходу электронов с основного уровня на π^* - и σ^* -оболочки. Соотношение интенсивностей этих пиков показывает отношение углеродных ρ - и σ -связей, и, соответственно, долю sp^2 - и sp^3 -гибридизованных атомов в составе аморфной матрицы пленки [12]. Однако стоит отметить, что даже для самых “чистых” методов синтеза пленок на основе аморфного углерода типично присутствие в структуре от 5% водорода [33]. Наличие C–H-связей создает дополнительные энергетические уровни, положение которых в спектре потерь энергии лежит между переходами $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ [34], что наряду с несколькими возможными методами обработки спектров [35] затрудняет оценку количественного соотношения доли sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода методом СХПЭЭ. Вследствие этого для гидрогенизированных структур метод СХПЭЭ, как правило, дает качественную оценку изменения соотношения доли связей атомов с различной гибридизацией.

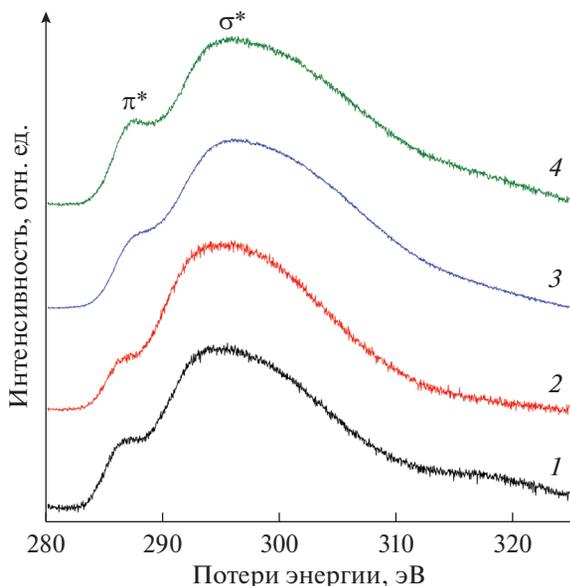


Рис. 4. Пики межзонных переходов в спектрах характеристических потерь энергии электронов для пленок на основе углерода с серебряными включениями. Параметры стимуляции и соотношения интенсивностей пиков: без стимуляции, $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.14$ (1); энергия ионов 100 эВ, плотность тока 22 мкА/см², $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.09$ (2); энергия ионов 200 эВ, плотность тока 41 мкА/см², $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.13$ (3); энергия ионов 300 эВ, плотность тока 76 мкА/см², $I_{\pi}/I_{\sigma} = 0.16$ (4).

Оценка соотношения интенсивностей пиков была проведена с помощью “двухоконного метода”. В рамках этого метода предполагают, что соотношение числа электронов, находящихся в π - и σ -подзонах, пропорционально отношению интенсивностей линий, отвечающих $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ переходам. В свою очередь, интенсивности данных линий оценивают, как интегралы по областям спектров (“окнам”), центры которых расположены на максимумах, соответствующих $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$ переходам [34]. Ширина окон в соответствии с [35] была выбрана равной 3 и 10 эВ соответственно. Можно увидеть, что введение ионной стимуляции привело к увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов в структуре образцов (для энергии ионов 100 эВ и плотности тока 22 мкА/см²). В свою очередь, рост энергии ионов и тока стимуляции сопровождался ростом графитовой составляющей в составе образцов. Подобная зависимость характерна для пленок на основе аморфного углерода. Оптимальные параметры ионной стимуляции позволяют добиться уплотнения структуры материала и появления sp^3 -гибридизованных сшивков графитовых слоев, в то время как дальнейшее увеличение энергии приводит к разупорядочению пленок и формирова-

нию дефектов, сопровождающихся увеличением доли sp^2 -гибридизованных атомов углерода [9, 36, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы покрытия, изготовленные методом импульсно-плазменного распыления графитового катода с серебряными включениями в условиях ионной стимуляции при помощи источника ионов “КЛАН-53М”. Исследуемые пленки представляют собой аморфные углеродные структуры с инкапсулированными серебряными наночастицами. Выявлено, что при одновременном изменении тока стимуляции и энергии ионов возрастает число точечных дефектов, играющих роль центров зародышеобразования, что приводит к увеличению концентрации частиц серебра размером 3–5 нм. Индуцированная ионным потоком поверхностная диффузия серебра приводит к появлению более крупных серебряных частиц, размер которых меняется при изменениях параметров стимуляции. При энергии ионов 100 эВ и плотности тока стимуляции 22 мкА/см² была получена максимальная доля sp^3 -гибридизованных атомов углерода в структуре матрицы аморфной пленки. Однако увеличение энергии и тока стимуляции приводит к разупорядочению структуры, а также к увеличению доли sp^2 -гибридизованных атомов в структуре углеродной матрицы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные просвечивающей электронной микроскопии были получены Абрамчуком С.С. Завидовский Илья Алексеевич является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “Базис” (грант № 20-2-2-7-1). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90077. Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2013. № 8. С. 1640.
2. Wang Y., Li H., Ji L., Zhao F., Kong Q., Wang Y., Liu X., Quan W., Zhou H., Chen J. // Surf. Coat. Tech. 2011. V. 205. № 8–9. P. 3058. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.019>
3. Tibrewala A., Peiner E., Bandorf R., Biehl S., Lüthje H. // Applied Surf. Sci. 2006. V. 252. № 15. P. 5387. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.12.046>
4. Dasgupta D., Demichelis F., Tagliaferro A. // Philosophical Magazine B. 1991. V. 63. № 6. P. 1255. <https://doi.org/10.1080/13642819108205558>

5. *Gangopadhyay A.* // Tribology Letters 1998. V. 5. P. 25. <https://doi.org/10.1023/A:1019152515982>
6. *Popov C., Kulisch W., Jelinek M., Bock A., Strnad J.* // Thin Solid Films 2006. V. 494. № 1–2. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.163>
7. *Yang P., Chen J.Y., Leng Y.X., Sun H., Huang N., Chu P.K.* // Surf. Coat. Tech. 2004. V. 186. № 1–2. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.039>
8. *Гончаров Л.А., Григорьян В.Г.* // Прикладная физика. 2007. № 5. С. 67.
9. *Rossi F., André B., Veen A., Mijnaerends P. E., Schut H., Delplancke M.P., Gissler W., Haupt J., Lucazeau G., Abello L.* // J. Applied Phys. 1998. V. 75. № 6. P. 3121. <https://doi.org/10.1063/1.356164>
10. *Buntov E.A., Zatsepin A.F.* // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. № 44. P. 9128. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05739>
11. *Buntov, E.A., Zatsepin A.F., Slesarev A.I., Shchapova Yu.V., Challinger S., Baikie I.* // Carbon. 2019. V. 152. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.042>
12. *Streletskiy O.A., Zavidovskiy I.A., Nischak O.Yu., Dvoryak S.V.* // Thin Solid Films. 2020. V. 701. P. 137948. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137948>
13. *Streletskiy O.A., Zavidovskiy I.A., Nischak O.Yu., Haidarov A.A.* // Vacuum. 2020. V. 175. P. 109286. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109286>
14. *Krause M., Mücklich A., Oates T.W.H., Zschornak M., Wintz S., Endrino J.L., Baehtz C., Shalimov A., Gemming S., Abrasonis G.* // Applied Phys. Lett. 2012. V. 101. № 5. P. 053112. <https://doi.org/10.1063/1.4739417>
15. *Faizrahmanov I.A., Bazarov V.V., Stepanov A.L., Khaibullin I.B.* // Semiconductors. 2006. V. 40. № 4. P. 414. <https://doi.org/10.1134/S1063782606040087>
16. *Jurkevičiūtė A., Klimaitė G., Tamulevičius T., Fiutowski J., Rubahn H.-G., Tamulevičius S.* // Adv. Engineering Mater. 2020. V. 22. № 3. P. 1900951. <https://doi.org/10.1002/adem.201900951>
17. *Domínguez-Meister S., Rojas T.C., Frías J.E., Sánchez-López J.C.* // Tribology International. 2019. V. 140. P. 105837. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.06.030>
18. *Patnaik L., Maity S.R., Kumar S.* // Ceramics International. 2021. V. 47. № 5. P. 6736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.016>
19. *Краснобородько С.Ю., Роцин В.М., Сиблин М.В., Шеваков В.И.* // Хим. физ. мезоскопия. 2011. Т. 13. № 3. С. 444.
20. *Алехин А.П., Болейко Г.М., Гудкова С.А., Маркеев А.М., Сигарев А.А., Токнова В.Ф., Кириленко А.Г., Лапшин Р.В., Козлов Е.Н., Тетюхин Д.В.* // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 128.
21. *Poplavsky A.I., Kolpakov A.Ya., Kudriavtsev Yu., Asotzha R., Goncharov I.Yu., Galkina M.E., Manokhin S.S., Kharchenko V.A.* // Vacuum. 2018. V. 152. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.028>
22. *Завидовский И.А., Стрелецкий О.А., Нищак О.Ю., Савченко Н.Ф., Дворяк С.В., Павликов А.В.* // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 3. С. 489. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.03.48937.232-19>
23. *Poplavsky A., Kudriavtsev Yu., Kolpakov A., Pilyuk E., Manokhin S., Goncharov I.* // Vacuum. 2021. V. 184. P. 109919. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109919>
24. *Zavidovskiy I.A., Streletskiy O.A., Nishchak O.Yu., Haidarov A.A., Pavlikov A.V.* // Thin Solid Films. 2021. V. 738. P. 138966. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138966>
25. *Platar Co., Ltd.* (2000) Standard ion sources. <http://www.platar.ru/P6E.html>. Cited 22 August 2021.
26. Интеллектуальная Система Тематического Исследования Наукометрических данных (2011). Просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 ab omega. <https://istina.msu.ru/equipment/card/29156772/>. Cited 22 August 2021.
27. *Oudini N., Hagelaar G.J.M., Boeuf J.-P., Garrigues L.* // J. Applied Phys. 2011. V. 109. № 7. P. 073310. <https://doi.org/10.1063/1.3572053>
28. *Mori T., Namba Y.* // J. Applied Phys. 1984. V. 55. № 9. P. 3276. <https://doi.org/10.1063/1.333385>
29. *Babaev V.O., Bykov Ju.V., Guseva M.B.* // Thin Solid Films. 1976. V. 38. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(76\)90272-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90272-8)
30. *Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Manokhin S.S., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Liubushkin R.A., Gerus J.V., Turbin P.V., Malikov L.V.* // J. Nano- and Electronic Phys. 2016. V. 8. № 4(1). P. 04019. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04019](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04019)
31. *Marinov M.* // Thin Solid Films. 1977. V. 46. № 3. P. 267. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90182-1)
32. *Laegreid N., Wehner G.K.* // J. Applied Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 365. <https://doi.org/10.1063/1.1736012>
33. *Monteiro O.* Synthesis, properties and applications of pure and covalently doped DLC films prepared by energetic condensation // 33rd IUVESTA Workshop and IV Brazilian Meeting on Diamond, Diamond-Like, Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide. Brazil, 2001.
34. *Bruley J., Williams D.B., Cuomo J.J., Pappas D.P.* // J. Microscopy. 1995. V. 180. № 1. P. 22. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1995.tb03653.x>
35. *Bernier N., Bocquet F., Allouche A., Saikaly W., Brosset C., Thibault J., Charai A.* // J. Electron Spectroscopy Related Phenomena. 2008. V. 164. № 1–3. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.04.006>
36. *André B., Rossi F., van Veen A., Mijnaerends P.E., Schut H., Delplancke M.P.* // Thin Solid Films. 1994. V. 241. № 1–2. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90420-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90420-0)
37. *Lacerda R.G., Hammer P., Freire F.L., Alvarez F., Marques F.C.* // Diamond Related Materials. 2000. V. 9. № 3–6. P. 796. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00326-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00326-X)

Ion Assistance Impact on the Formation of Composite Carbon–Silver Coatings Obtained by Pulse-Plasma Deposition

I. A. Zavidovskiy^{1, *}, O. A. Streletskiy¹, O. Yu. Nishchak¹

¹*M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Department of Physical Electronics, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru*

Composite amorphous carbon coatings with silver inclusions deposited by the pulse-plasma sputtering of the graphite cathode with the silver inclusions in argon atmosphere were studied in current paper. In the course of the deposition, the ion assistance with 100–300 eV Ar⁺ was carried out by the ion source “KLAN-53M”. For comparison were also prepared the samples without ion stimulation. Ion assistance influence on the silver nanoparticles and the properties of the carbon matrix were analyzed by means of transmission electron microscopy, electron diffraction and electron energy loss spectroscopy. It was shown that 100 eV assisting ions energy and 22 μA/cm² ion current density ensures maximum fraction of *sp*³-hybridized atoms in the amorphous carbon matrix. This effect is caused by the densification of the material and the cross-linking of the graphite layers by the ion beam at these ion assistance parameters. The influence of the ion-assisted processes on the size distribution of the silver nanoparticles is discussed. Ion assistance introduction into the deposition process initiates several processes: defect formation leading to the formation of the 3–5-nm-sized particles; surface diffusion enhancing the coalescence of the adatoms and nuclei; preferential sputtering of the silver. Combination of these defects leads to the formation of the silver particles having two characteristic sizes: 3–5 nm and 20–30 nm.

Keywords: amorphous carbon, silver nanoparticles, pulse-plasma deposition, ion assistance, transmission electron microscopy, electron energy loss spectroscopy, electron diffraction, nucleation.

УДК 539.231

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ ТИТАНА, СПЛАВА ЦИРКОНИЯ Zr–1% Nb И ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ Ti/Zr–1% Nb

© 2022 г. В. С. Сыпченко^а, *, Н. Н. Никитенков^а, Ю. И. Тюрин^а^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия*e-mail: sypchenko@tpu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Представлены результаты исследований взаимодействия водорода с технически чистым титаном VT1-00, циркониевым сплавом Zr–1% Nb и системой Ti/Zr–1% Nb. Система Ti/Zr–1% Nb получена плазменно-иммерсионной ионной имплантацией титана из вакуумного дугового разряда в циркониевый сплав Zr–1% Nb. Приведены результаты рентгенофазового анализа системы Ti/Zr–1% Nb и профили распределения химических элементов по глубине, измеренные методом спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда до и после имплантации титана в сплав циркония, а также после насыщения водородом образцов полученной системы. Показано, что при плотности тока ионов титана 5 мА/см² и потенциалах смещения на образце 500, 1000, 1500 В на имплантируемой приповерхностной области образца формируется тонкий (~300 нм) наноструктурированный слой, содержащий преимущественно титан. При насыщении системы Ti/Zr–1% Nb водородом (методом Сиверта) в этой области формируются гидриды титана и циркония. Доказана возможность обнаружения (методом термостимулированного газовойделения) тонких наноструктурированных слоев гидридов титана, к которым метод рентгенофазового анализа не чувствителен. Получены данные о процессе формирования гидридов при насыщении системы Ti/Zr–1% Nb водородом с разными концентрациями в диапазоне 70–300 мд.

Ключевые слова: водород, титан, цирконий, плазменно-иммерсионная ионная имплантация, термостимулированное газовойделение, рентгенофазовый анализ, гидриды.

DOI: 10.31857/S1028096022100132

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы цирконий широко используется в качестве легирующего элемента. Титан и цирконий принадлежат к одной группе периодической системы, поэтому проявляют близкие химические и физические свойства. Сплав TiZr представляет собой твердый раствор, что делает его более устойчивым к коррозии, чем другие сплавы, и придает ему биосовместимость, сравнимую с чистым Ti, но с лучшими или сопоставимыми механическими свойствами [1–6]. Ионная имплантация дает возможность ввести контролируемую концентрацию элемента в тонкий поверхностный слой. Впервые это было показано Эшвортом около 50 лет назад. Известно, что имплантация титана может улучшить коррозионную стойкость, трибологические свойства и изменить твердость стали, никеля, алюминия и других металлов [7–10]. Имплантация титана может изменить

характеристики поверхности керамики [11, 12] и повлиять на стойкость полимеров к старению [13–15]. В то же время относительно небольшое количество работ посвящено коррозионным свойствам циркония, имплантированного титаном [7].

Проникновение и накопление водорода в изделия из этих металлов приводит к изменению их физико-химических и эксплуатационных свойств и, в конечном итоге, к водородному охрупчиванию и разрушению. Степень таких изменений зависит от состояния водорода в материале [2, 3]. Определение количества, распределения и состояния накопленного водорода при различных способах его проникновения необходимо для развития методов предотвращения водородного охрупчивания.

В [14] исследовали состояние водорода в двух сплавах TiZr по сравнению с чистым титаном.

Таблица 1. Параметры плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана

Ток дугового разряда, А	70
Давление в камере (Ar), Па	0.15
Потенциал смещения, В	1500
Частота следования импульсов, имп./с	10^5
Длительность импульса, мкс	5
Плотность тока, $\text{мА}/\text{см}^2$	5
Температура мишени (образца), °С	~400
Время обработки, мин	5–30
Глубина проникновения, нм	130

Считали, что в основном цирконий катализирует абсорбцию водорода в сплаве TiZr, но было обнаружено, что концентрация водорода на поверхности сплава в 1.9 раза выше, чем у титана, при этом цирконий усиливает образование гидридов в титановых сплавах при травлении в кислоте.

В [8] обнаружено, что имплантация титана уменьшает сечение захвата тепловых нейтронов и может оказать положительное влияние на коррозионную стойкость циркония [16], что важно учитывать при эксплуатации материалов в ядерных реакторах.

В настоящей работе представлены результаты изучения взаимодействия водорода с Ti, сплавом циркония Zr–1% Nb (Э110), а также с системой Ti/Zr–1% Nb, полученной путем плазменно-иммерсионной ионной имплантации Ti из плазмы вакуумного дугового разряда. Целью работы было экспериментальное исследование взаимодействия водорода с тонкопленочными системами (на примере Ti/Zr–1% Nb) и обоснование использования метода термостимулированного газовыделения для исследования тонких наноструктурированных рентгеноаморфных гидридных слоев, которые невозможно идентифицировать методом рентгенофазового анализа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследований использовали сплав циркония Э110 (Zr–1% Nb). Прямоугольные образцы размером $10 \times 5 \times 2$ мм были вырезаны из листа сплава Э110 (холоднокатаного). Все образцы проходили предварительную шлифовку и полировку поверхности с использованием шлифовальных бумаг и алмазных паст. Средняя шероховатость образцов после шлифовки и полировки составляла $R_a = 0.060 \pm \pm 0.005$ мкм по данным контактной профилометрии и атомно-силовой микроскопии.

Для реализации метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации применяли вакуумно-дуговой испаритель с титановым катодом. Вакуумный дуговой разряд обеспечивает формирование металлической плазмы с высокой степенью ионизации. В качестве материала катода использовали титан марки ВТ1-00 (99.95%). Для снижения микрокапельной фракции применяли плазменный фильтр. Для ускорения ионов к образцам прикладывали короткоимпульсный высокочастотный потенциал смещения. Плазменно-иммерсионную ионную имплантацию титана проводили в режимах, указанных в табл. 1. Такой режим имплантации был выбран на основе ранее проведенных исследований [1, 4–6]. Более подробное устройство и методика плазменно-иммерсионной ионной имплантации описаны в [6]. Одни из последних результатов, касающихся темы работы, приведены в [17].

Насыщение образцов водородом проводили двумя методами: электролитическим, где в качестве электролита брали 0.5 М водный раствор серной кислоты, насыщение осуществляли при плотности тока $j = 0.7 \text{ А}/\text{см}^2$; методом Сивертса из водородной атмосферы (при повышенном давлении и температуре образца) на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller, начальное рабочее давление в рабочей камере 1.5×10^5 Па, температура 600°С, время выдерживания от 2 ч.

Выход водорода определяли методом термостимулированного газовыделения (ранее назывался и более известен как метод термостимулированной десорбции) с линейной скоростью нагрева 1 град/с [2, 3]. Концентрация водорода в каждом образце измерена с помощью анализатора водорода RHEN 602. Анализ распределения химических элементов по глубине осуществляли методом спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда в аргоне на спектрометре GD-Profilier 2 (Hogiba) со средней скоростью распыления поверхности пучком аргона $v_{\text{ср}} \sim 35 \text{ нм}/\text{с}$ (по данным профилометрии и времени распыления). Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 Shimadzu. Угол падения рентгеновского излучения 5°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов до и после насыщения водородом (до концентрации ~140 мд) после плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Насыщение проводили методом Сивертса в течение 2 ч с разными потенциалами смещения на образце. Видно, что после имплантации титана до наводороживания обнаружены фазы α -Zr, а после введения водоро-

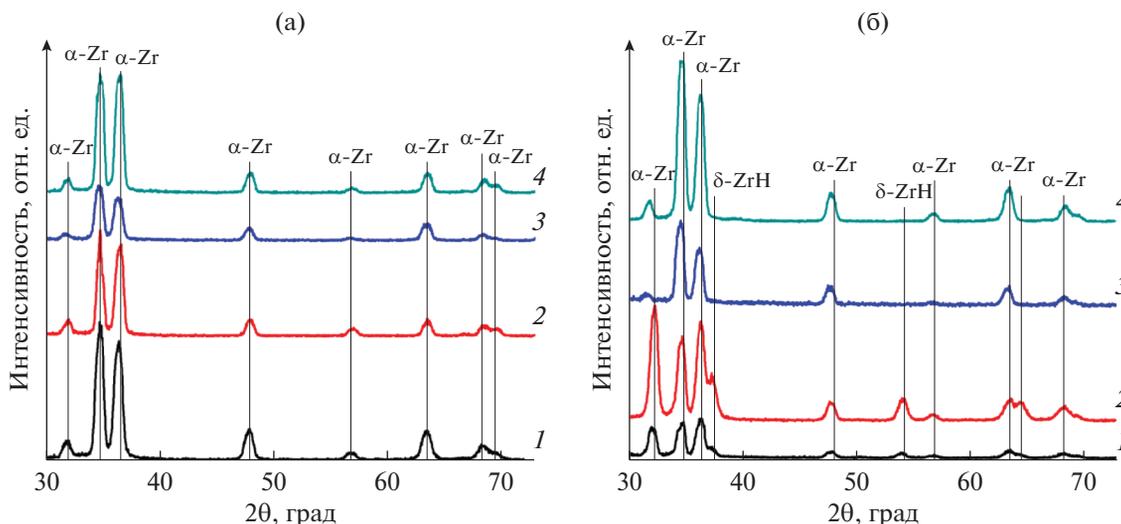


Рис. 1. Дифрактограммы до (а) и после (б) насыщения водородом методом Сивертса: 1 – исходного образца; 2–4 – после плазменно-иммерсионной ионной имплантации в течение 5 (2), 15 (3), 30 мин (4) при напряжении смещения на образце 1500 В.

да дополнительно образовывается фаза δ -Zr. Фаза Ti и TiH методом РФА не обнаружено ни при каких концентрациях водорода в образце. Причина этого, по-видимому, в том, что в результате имплантации титана в приповерхностной области формируется тонкий (~300 нм) наноструктурированный слой с преимущественным содержанием титана [6] (известно, что РФА не всегда возможен для исследования даже для крупных нанокристаллических объектов). Однако фазы TiH все-таки обнаруживаются методом термостимулированного газовыделения.

Глубинные профили распределения химических элементов, полученные методом спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда, представлены на рис. 2. Как видно из приведенных зависимостей, титан находится в приповерхностной области вплоть до глубины ~300 нм (по данным вторичной ионной масс-спектрометрии [17] верхний слой имплантированного образца состоит преимущественно из титана). При плазменно-иммерсионной ионной имплантации с напряжением смещения на образце 500 В (рис. 2б) распределение титана сильно размыто, и он наблюдается, начиная с $t = 0$, причем концентрация Ti выше, выше чем Zr (до глубин ~100–170 нм или времени распыления 3–5 мин при разных потенциалах смещения). Это дает основание говорить, что уже при энергии смещения 500 В за 15 мин имплантации формируется титансодержащее покрытие. По мере увеличения потенциала смещения распределение титана Ti выглядит все менее “растянутым” по глубине модифицированного слоя. При потенциалах смещения 1000 В и более

толщина этого слоя уменьшается из-за эффекта ионного самораспыления (ионы титана распыляют покрытие с преимущественным содержанием титана). Этот эффект подробно и более достоверно исследован методом вторичной ионной масс-спектрометрии [17].

В исходном образце водород преимущественно распределен неравномерно по образцу, в основном в приповерхностной области. На поверхности образцов присутствует кислород. Данное распределение может быть связано с формированием тонкой оксигидридной пленки (в условиях атмосферы, в том числе за время после извлечения образцов из имплантационной камеры до установки их в спектрометр высокочастотного тлеющего разряда). После имплантации титана водород преимущественно накапливается в слое, подвергнутом модификации титаном. При потенциале смещения 1000 В в течение 15 мин водород продолжает накапливаться в модифицированном слое. В случае же 1500 В и 15 мин водород не диффундирует за пределы модифицированного титаном слоя, и его выход из приповерхностных слоев образца значительно выше по сравнению с другими модифицированными образцами (сравним профиль H на рис. 2г с рис. 2б, 2в). Это коррелирует с известным фактом, что титан обладает более высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду, чем цирконий (например, [18, 19]). Таким образом, водород накапливается в модифицированном слое, что создает предпосылки формирования в нем гидридов.

На рис. 3 представлены спектры термостимулированного газовыделения из образцов титана и

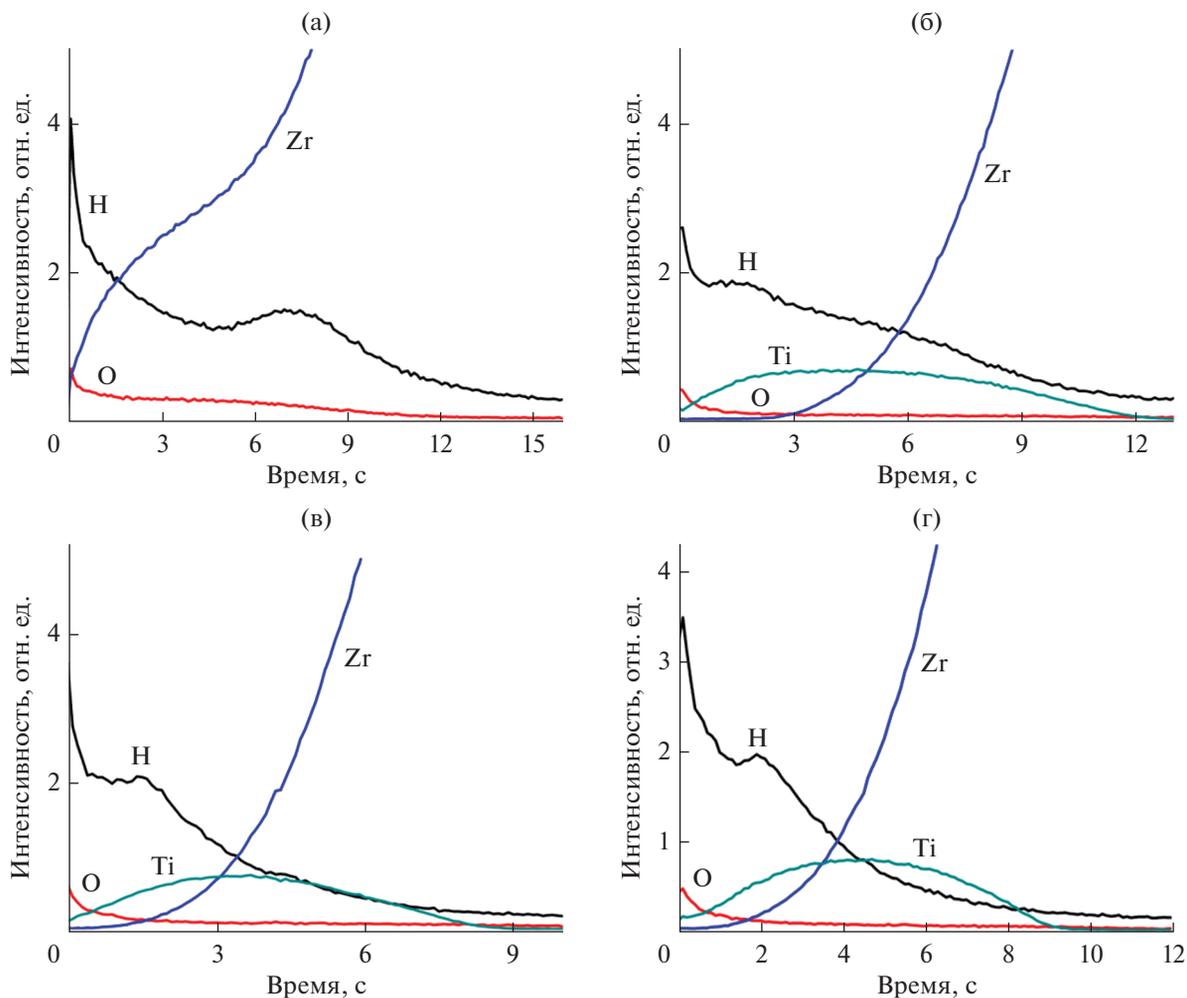


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине после насыщения водородом методом Сиверта исходного образца Zr–1% Nb (а) и после имплантации Ti в течение 15 мин при напряжении смещения: б – 500; в – 1000; г – 1500 В. Средняя скорость распыления $v_{cp} \sim 35$ нм/с.

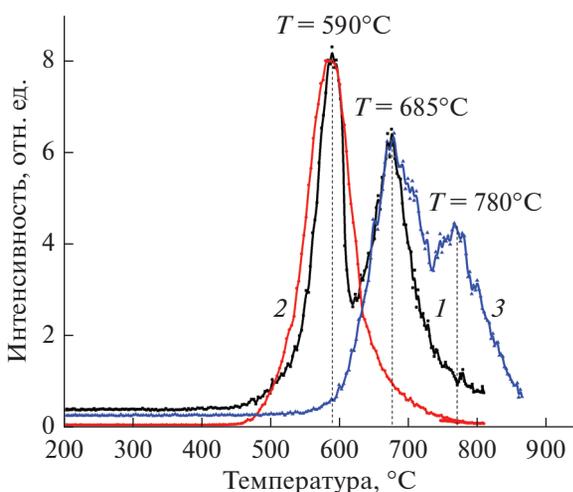


Рис. 3. Спектры термостимулированного выделения H_2 после электролитического наводороживания из: 1 – Zr и Ti; 2 – Ti; 3 – сплава циркония Zr–1% Nb.

сплава циркония после электролитического насыщения водородом до концентрации ~ 100 мд. Для получения спектра 1 на рис. 3 в ячейку для термостимулированного газовыделения одновременно помещали тонкие пластинки обоих металлов – Ti и Zr – одинаковых размеров ($0.5 \times 5 \times 20$ мм), а спектры 2 и 3 получены независимо (т.е. каждый образец помещали в отдельную ячейку). На рисунке наблюдается характерный пик титана при температуре 590°C , соответствующий диффузии несвязанного (растворенного) водорода в Ti [17, 18], но при этом отсутствует гидридный пик титана. Аналогичная картина наблюдается и для сплава циркония (Zr–1% Nb), где определяются два пика: 1) в области $T = 685^\circ\text{C}$ характерный для растворенного водорода в Zr, обусловленный диффузией; 2) в области $T = 780^\circ\text{C}$ для гидридной фазы циркония, связанный с разложением гидроксида циркония. Спектр 1 был полу-

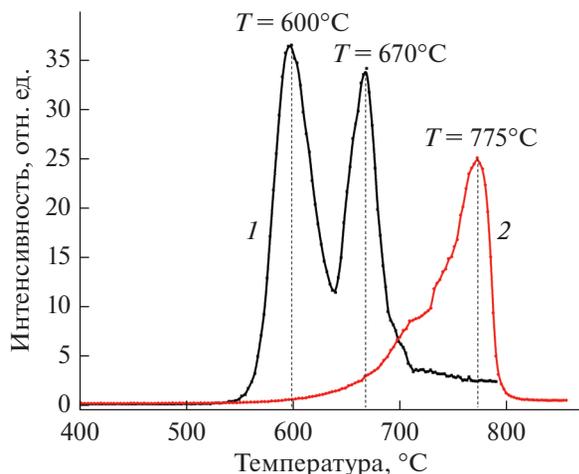


Рис. 4. Спектры термостимулированного выделения H_2 после насыщения водородом методом Сивертса из: 1 – Ti; 2 – сплава циркония Zr–1% Nb.

чен при одновременном нагреве титана и сплава циркония Э110, в результате чего проявляются два пика: при $T = 590^\circ\text{C}$ (несвязанного (растворенного) водорода в Ti) и при $T = 780^\circ\text{C}$ (несвязанного (растворенного) водорода в сплаве циркония Zr–1% Nb). Пик в области 780°C , характерный для гидроксида циркония, не наблюдается.

На рис. 4 представлены спектры термостимулированного выделения H_2 из образцов титана и сплава циркония после насыщения водородом до концентрации ~ 140 мд. Можно наблюдать, что для термостимулированного выделения H_2 из титана характерен пик при $T = 600^\circ\text{C}$, а гидридный пик титана наблюдается при $T = 670^\circ\text{C}$, в то время как в случае сплава циркония Zr–1% Nb наблюдается только гидридный пик в области $T = 775^\circ\text{C}$ и нет диффузионного при $T = 685^\circ\text{C}$ (рис. 3). Сравнивая рис. 3 и 4 и принимая во внимание результаты [18, 19], можно говорить, что пики термостимулированного выделения H_2 (растворенного и обусловленного разложением гидроксида) в области температур $590\text{--}720^\circ\text{C}$ связаны с титаном, а в области температур $750\text{--}920^\circ\text{C}$ – с цирконием Э110.

На рис. 5 показаны спектры термостимулированного газовой выделении H_2 из системы Ti/Zr–1% Nb после ее насыщения водородом методом Сивертса в одинаковых условиях, но при разных временах насыщения (2, 2.5 и 3 ч). Концентрацию водорода в образцах Ti/Zr–1%Nb определяли с помощью анализатора водорода. Вклад пиков растворенного водорода в спектры термостимулированного газовой выделении титана очень незначителен (особенно для образца, насыщенного до

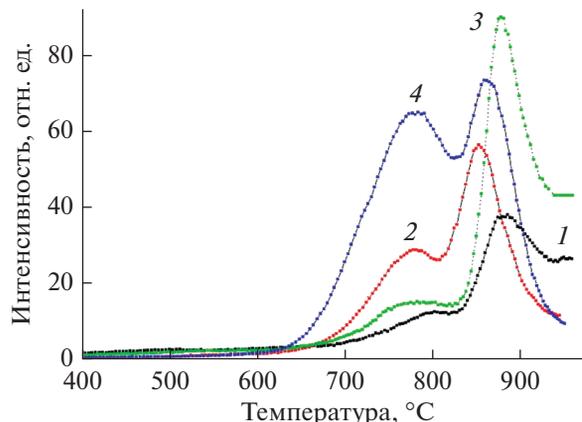


Рис. 5. Спектры термостимулированного выделения H_2 из образцов системы Ti/Zr–1% Nb, насыщенной водородом методом Сивертса: 1 – исходный; 2–4 – насыщенные водородом до концентрации 77.0 (2), 141.7 (3), 294.2 мд (4).

концентрации ~ 300 мд): их интенсивности на один–два порядка ниже пиков, обусловленных разложением гидридов (далее “гидридные” пики, которые показаны на рис. 5). Стоит обратить внимание на большую ширину пика в области $750\text{--}800^\circ\text{C}$, которая, по-видимому, свидетельствует о незначительном вкладе в “гидридный” пик титана водорода, растворенного в Zr. На рис. 5 видны две закономерности: при малой концентрации водорода (77.0 мд) максимум интенсивности H_2 , обусловленный разложением гидроксида циркония при термостимулированном газовой выделении, значительно (примерно в семь раз) выше, чем пик, обусловленный разложением гидроксида титана; при возрастающей концентрации водорода (до 141.7 и 294.2 мд) интенсивности пиков выравниваются. Эти закономерности можно объяснить, если принять во внимание разницу объемов поглощающих водород материалов (слой имплантированного титана (пленка титана) толщиной ~ 0.3 мкм наносили со всех сторон при имплантации на пластинку сплава циркония), разницу скоростей гидрирования и разложения гидридов Zr и Ti, уменьшение скорости проникновения водорода в объем сплава Zr–1% Nb при формировании пленки гидроксида титана в приповерхностном слое [16, 20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований системы Ti/Zr–1% Nb, полученной плазменно-иммерсионной ионной имплантацией из вакуумного дугового разряда титана при потенциалах смещения на образце 500, 1000 и 1500 В и плотности

тока ионов титана ~ 5 мА/см², формируется модифицированный слой толщиной ~ 300 нм с преимущественным содержанием титана.

По результатам рентгенофазового анализа образцов полученной системы Ti/Zr–1% Nb не удалось зарегистрировать гидрид титана при насыщении их водородом вплоть до концентраций $C_H \sim 300$ мд, гидрид циркония регистрируется при $C_H \sim 70$ мд. Такая нечувствительность к титану и его гидриду объясняется малой толщиной и наноструктурированностью модифицированного слоя.

Методом термостимулированного газовыделения показано, что с увеличением концентрации водорода в системе Ti/Zr–1% Nb – более 140 мд (до 290 мд) – в температурном спектре наблюдается рост пика, характерного для разложения гидрида титана, по отношению к пику гидрида циркония. Таким образом, метод термостимулированного газовыделения можно использовать для исследования скрытых от РФА нанокристаллических слоев гидридов металлов.

Представленные результаты должны привлечь внимание исследователи, работающие над созданием покрытий, предохраняющих конструкционные и функциональные материалы от водородного охрупчивания и, как следствие, разрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансируется в рамках Государственной программы “Наука” (проект № 11.3683.2017/4.6). Исследование проведено в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сутыгина А.Н., Никитенков Н.Н., Кашкаров Е.Б. и др.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 74.
2. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Zhang H. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2019. V. 44. P. 20223. <https://www.doi.org/10.1016/j.dib.2019.104850>
3. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. P. 19523. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.099>
4. *Zhang L., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N. et al.* // Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. P. 705.
5. *Zhang L., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 5. P. 929. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451020050122>
6. *Кашкаров Е.Б.* Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr–1Nb вакуумными ионно-плазменными методами для защиты от проникновения водорода: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТПУ, 2018. 138 с.
7. *Taizhong H., Zhu W., Xuebin Y. et al.* // Intermetallics. 2004. V. 12. P. 91. <https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2003.08.005>
8. *Sharma A., Waddell J.N., Li K.C. et al.* // Saudi Dental J. 2020. V. 33. Iss. 7. P. 546. <https://www.doi.org/10.1016/j.sdentj.2020.08.009>
9. *Tsyganov I., Wieser E., Matz W. et al.* // Thin Solid Films. 2000. V. 376. P. 188. [https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01187-1](https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01187-1)
10. *Lee H., Lee S.M., Ada E.T. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 157. P. 226. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00438-3](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00438-3)
11. *Yousself A.A., Budzynski P., Filiks J. et al.* // Vacuum. 2003. V. 68. P. 131.
12. *Zhang D., Qinyong F.S., Haomin Zh. S et al.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 185. P. 264. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.12.019>
13. *Brenscheidt F., Mandl S., Gunzel R.S.* // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 97. P. 675. [https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00129-1](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00129-1)
14. *Matthias J.F., Martin S.W., Petter L.S. et al.* // Mater. Sci. Engin. C. 2013. V. 33. P. 282. <https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.027>
15. *Zhang J., Zhang X., Zhou H. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 205. P. 343. [https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01129-7](https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01129-7)
16. *Peng D.Q., Bai X.D., Pan F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 2196. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.230>
17. *Никитенков Н.Н., Сутыгина А.Н., Сыпченко В.С. и др.* К вопросу о кратерах на поверхности металлов после иммерсионной имплантации из плазмы вакуумного дугового разряда // Сб. тр. XXV Междунар. конф. Взаимодействие ионов с поверхностью “ВИП-2021”. 2021. Т. 3. С. 44.
18. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. P. 19523. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.099>
19. *Liu H., He P., Feng J.C. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2009. V. 34. P. 3018. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.095>
20. *Ma M., Liang L., Wang L. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. P. 8926. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.083>
21. *Zhou Y.-L., Zheng L.-R., Chu S.-Q. et al.* // Chin. Phys. C. 2014. V. 38. P. 038001.

Thermal Desorption of Hydrogen from Titanium, Zirconium Alloy Zr–1% Nb, and Thin Film System Ti/Zr–1% Nb

V. S. Sypchenko^{1, *}, N. N. Nikitenkov¹, Yu. I. Tyurin¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: sypchenko@tpu.ru

The results of studies of the hydrogen interaction with commercially pure titanium VT1-00, zirconium alloy Zr–1% Nb and from Ti/Zr–1% Nb system are presented. The Ti/Zr–1% Nb system has been obtained by plasma-immersion ion implantation of titanium from a vacuum arc discharge into a Zr–1% Nb zirconium alloy. The results of X-ray phase analysis of the Ti/Zr–1% Nb system and the depth distribution profiles of chemical elements measured by high-frequency glow discharge spectroscopy before and after titanium implantation into a zirconium alloy, as well as after saturation of samples of the obtained system with hydrogen, are presented. It is shown that at a titanium ion current density of 5 mA/cm² and bias potentials of 500, 1000, and 1500 V on the sample, a thin (~300 nm) nanostructured layer containing mainly titanium is formed in the implanted near-surface region of the sample. When the Ti/Zr–1% Nb system is saturated with hydrogen (by the Siverts method), titanium and zirconium hydrides are formed in this region. The possibility of detecting (by the method of thermally stimulated gas evolution) thin nano-structured layers of titanium hydrides, to which X-ray phase analysis method is not sensitive, has been proved. Data have been obtained on the process of hydride formation upon saturation of the Ti/Zr–1% Nb system with hydrogen at different concentrations in the range 70–300 ppm.

Keywords: hydrogen, titanium, zirconium, plasma-immersion ion implantation, thermally stimulated gas release, X-ray phase analysis, hydrides.

УДК 533.924

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА–ОЛОВА ИОНАМИ АРГОНА С НИЗКОЙ ЭНЕРГИЕЙ

© 2022 г. С. П. Зимин^{a, b, *}, И. И. Амиров^{b, **}, В. В. Наумов^b,
Я. Д. Белов^{a, b}, Е. Абрамов^c, Р. Н. О. Рапп^c

^aЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, 150003 Россия

^bЯрославский филиал Физико-технологического института РАН,
Ярославль, 150007 Россия

^cLaboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais,
São José dos Campos, 12227010 Brazil

*e-mail: zjimin@uniyar.ac.ru

**e-mail: ildamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 20.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Изучены процессы модификации поверхности эпитаксиальных пленок теллурида свинца-олова $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x = 0.0–1.0$) при ионно-плазменной обработке в аргоновой плазме при энергии ионов ~ 25 эВ. Пленки толщиной 1–2 мкм были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $BaF_2(111)$. Обработку осуществляли в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда низкого давления. Было обнаружено, что скорость распыления $Pb_{1-x}Sn_xTe$ уменьшалась с увеличением содержания Sn в пленке. С использованием растровой электронной микроскопии показано, что в процессе обработки образцов на их поверхности происходило образование наноструктур различной формы. Размеры и форма наноструктур зависели от содержания олова в пленке и от времени плазменной обработки t (60–240 с). При $x = 0.0$ и 0.2 на поверхности образца возникали полусферические образования, размеры которых увеличивались с увеличением времени обработки. При $t > 120$ с на поверхности образовывались, отличающиеся размерами две группы квазисферических частиц. Крупные частицы размером 250–500 нм были полыми и по химическому составу состояли преимущественно из свинца. При обработке пленок с высоким содержанием олова ($x = 0.8$) на их поверхности происходил рост ансамбля вертикальных наностержней по механизму “пар–жидкость–кристалл” высотой до 30 нм со сферическими “шапками” диаметром 20–30 нм.

Ключевые слова: теллурид свинца-олова, молекулярно-лучевая эпитаксия, ионно-плазменная обработка, распыление, наноструктуры, полые структуры, механизм “пар–жидкость–кристалл”.

DOI: 10.31857/S102809602210020X

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы и пленки теллурида свинца-олова более 50 лет активно применяют в инфракрасной оптоэлектронике при изготовлении фотодиодов, лазеров, оптоэлектронных пар [1]. В настоящее время твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xTe$ используют в термоэлектрических устройствах [2, 3], в многослойных системах с квантовыми ямами и сверхрешетками [4, 5]. Известно, что при $x > 0.6$ (300 К) и при $x > 0.35$ (4.2 К) материал переходит в состояние топологического изолятора [6–8]. Это обусловило в последние годы активное изучение явлений переноса в многослойных структурах при переходе от тривиальной фазы к тополо-

гической и процессов формирования наноструктур на поверхности твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ различными методами [9–11]. Среди методов наноструктурирования полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ хорошо зарекомендовали себя методы ионно-плазменной обработки, позволяющие управлять архитектурой и параметрами создаваемых наноструктур в широких пределах [12]. Физические аспекты взаимодействия ионов с поверхностью халькогенидов свинца и вопросы модификации поверхности полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ при ионно-плазменной обработке обсуждали в [13–15]. Как было показано, наноструктурирование ионами Ar^+ высокой энергии ($E_i \sim 200$ эВ) поверхности

пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ на подложках $BaF_2(111)$ в большой степени зависит от содержания олова [15]. Однако исследование морфологии поверхности после бомбардировки ионами аргона низкой энергии не проводили. Такое воздействие интересно тем, что ранее для пленок халькогенидов свинца ($PbSe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$) при длительной плазменной обработке (более 120 с) ионами малых энергий (20–25 эВ) было обнаружено необычное явление [16, 17] возникновения полых металлических образований субмикронных размеров.

Целью настоящей работы являлось продолжение исследований модификации поверхности эпитаксиальных пленок халькогенидов свинца-олова при обработке ионами аргона вблизи порога распыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки тройного твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ толщиной 1–2 мкм были выращены на поверхности $BaF_2(111)$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Ribier 32 P (INPE, Brazil) [18]. Скорость роста варьировали в пределах 1.31–1.56 Å/с, содержание олова x в образцах составляло 0.0, 0.2, 0.8 и 1.0. Подробное описание методики роста пленок и морфологии поверхности приведено в работах [15, 18]. Ионно-плазменную обработку образцов размером $\sim 6 \times 7$ мм, установленных на высокочастотном электроде, осуществляли в реакторе плотной аргоновой плазмы высокочастотного индукционного разряда (13.56 МГц, 800 Вт), описанном в [12]. Условия обработки подробно приведены в [16]. Обработку проводили при “плавающем” потенциале поверхности при энергии ионов $Ag^+ \sim 25$ эВ. Расход аргона равнялся 20 см³/мин (при нормальных условиях), давление $P = 0.15$ Па. Длительность плазменной обработки t варьировали в диапазоне 60–240 с, в отдельных случаях, описанных ниже, время обработки составляло 600 с. Исследование исходной морфологии поверхности и после плазменной обработки проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra 40 (Carl Zeiss). Локальный химический анализ и элементное картирование выполняли с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа INCA Energy (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная поверхность всех исследуемых пленок теллурида свинца-олова при разном содержании Sn имела вид, показанный на рис. 1а. Поверхность образцов была достаточно ровной, на ней были обнаружены треугольные ямки выхода дислокаций, поверхностная плотность которых для

разных образцов находилась в диапазоне $(7–80) \times 10^8$ см⁻². С увеличением содержания Sn плотность ямок выхода дислокаций увеличивалась [15]. Данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствовали о росте пленок вдоль направления [111], чему соответствует треугольная форма дислокационных ямок.

Экспериментальное определение скорости распыления $Pb_{1-x}Sn_xTe$ было проведено измерением высоты ступени травления под маскирующим покрытием при заданном времени обработки ионным пучком. Оказалось, что скорость травления сильно зависит от содержания Sn в пленке. Если скорость распыления $PbTe$ составляла 0.7 нм/с, то для $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при $x = 0.2$ и 0.8 она уменьшалась до 0.4 и 0.2 нм/с, соответственно. Следует отметить, что травления и модификации поверхности $SnTe$ при низкой энергии ионов не происходило, хотя пороговые энергии распыления Pb , Te , Sn согласно оценкам [19], являются низкими (8.2, 10.2 и 16.8 эВ соответственно). Такое поведение $SnTe$ может быть обусловлено наличием естественной окисной пленки Sn на поверхности образца, которая образуется при длительном хранении его на воздухе. Коэффициент распыления такой оксидной фазы может быть меньше, чем коэффициент распыления чистого $SnTe$. Известно, что на поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$ составы оксидных фаз при $x \leq 0.2$ и $x = 1.0$ различаются [20], и для $SnTe$ оксидный слой более толстый [21]. Поэтому оксидные фазы на основе теллурида олова распыляются медленнее и выступают дополнительным защитным слоем при воздействии ионов аргона с низкой энергией. Их наличие может повлиять на развитие морфологии поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с разным содержанием олова.

На рис. 1 приведены сравнительные изображения поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с различным содержанием олова после плазменной обработки в течение 240 с. Анализ морфологии поверхности показывает, что для твердых растворов теллурида свинца при $x = 0.0$ и 0.2 (рис. 1б, 1в) на поверхности формируются две группы выступов. На поверхности $PbTe$ (рис. 1б) крупные (150–200 нм) образования, имеющие огранку, расположены на фоне ансамбля более мелких (20–70 нм) квазисферических частиц. Увеличение содержания олова до $x = 0.2$ (рис. 1в) приводило к уменьшению размеров крупных образований в 3–4 раза и к увеличению поверхностной плотности всех частиц с $(1–2) \times 10^{10}$ см⁻² до $(4–5) \times 10^{10}$ см⁻². Аналогичная ситуация описана в работе [17], когда при распылении эпитаксиальных пленок твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($x = 0.03–0.07$) ионами аргона с энергией 20–25 эВ размеры крупных образований при времени обработки 240 с были в два

раза меньше аналогичных величин для модифицированной в плазме поверхности селенида свинца. Для твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с большим содержанием теллурида олова ($x = 0.8$) (рис. 1г) наблюдали иную морфологию поверхности, которую можно описать как однородный ансамбль вертикальных наностержней. Далее перейдем к подробному описанию динамики изменения морфологии поверхности во времени на примере двух составов с $x = 0.0$ и 0.8 .

Проанализируем временные зависимости формы, размеров и поверхностной плотности образований на примере пленки $PbTe$. На рис. 2 представлены изображения морфологии поверхности теллурида свинца после плазменной обработки в течение 60–240 с. После начальной обработки продолжительностью 60 с (рис. 2а) поверхность пленки покрывается ансамблем однородных наноструктур квазисферической формы размерами 10–20 нм и с поверхностной плотностью $\sim 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Гистограмма распределения латеральных размеров наноструктур приведена на рис. 3а. С увеличением времени обработки до 120 с (рис. 2б и рис. 3б) размеры квазисферических образований увеличились до 30–40 нм. Плазменная обработка продолжительностью более 120 с привела (рис. 2в, 2г) к образованию двух групп выступов. На фоне ансамбля квазисферических наночастиц размерами 40–50 нм при длительности облучения 180 с и 50–60 нм при 240 с сформировались крупные квазисферические выступы с частичной огранкой. Латеральные размеры последних (рис. 3в, 3г) при увеличении времени обработки увеличились с 90–130 нм при 180 с до 150–300 нм при 240 с. Можно полагать, что крупные выступы образуются в результате слияния мелких. При более длительной обработке образца (420, 600 с) на его поверхности образовывались крупные полости (рис. 4).

Можно отметить, что похожие процессы изменения морфологии поверхности происходили также на поверхности эпитаксиальных пленок $PbSe$ [16]. Однако в случае $PbTe$ изменения морфологии происходили с большим запаздыванием по сравнению с селенидом свинца. За счет медленно протекающих процессов на поверхности $PbTe$ размеры крупных частиц оказались для разных времен обработки в 2.5–4.4 раза меньше, чем на поверхности селенида свинца. Кроме этого, если для $PbSe$ разрыв оболочки крупных образований и проявление полостей наблюдали при времени плазменной обработки 180 с, то для теллурида свинца это происходило при продолжительности процесса более 420 с (рис. 4).

Для определения химической природы крупных образований по методике, описанной в ра-

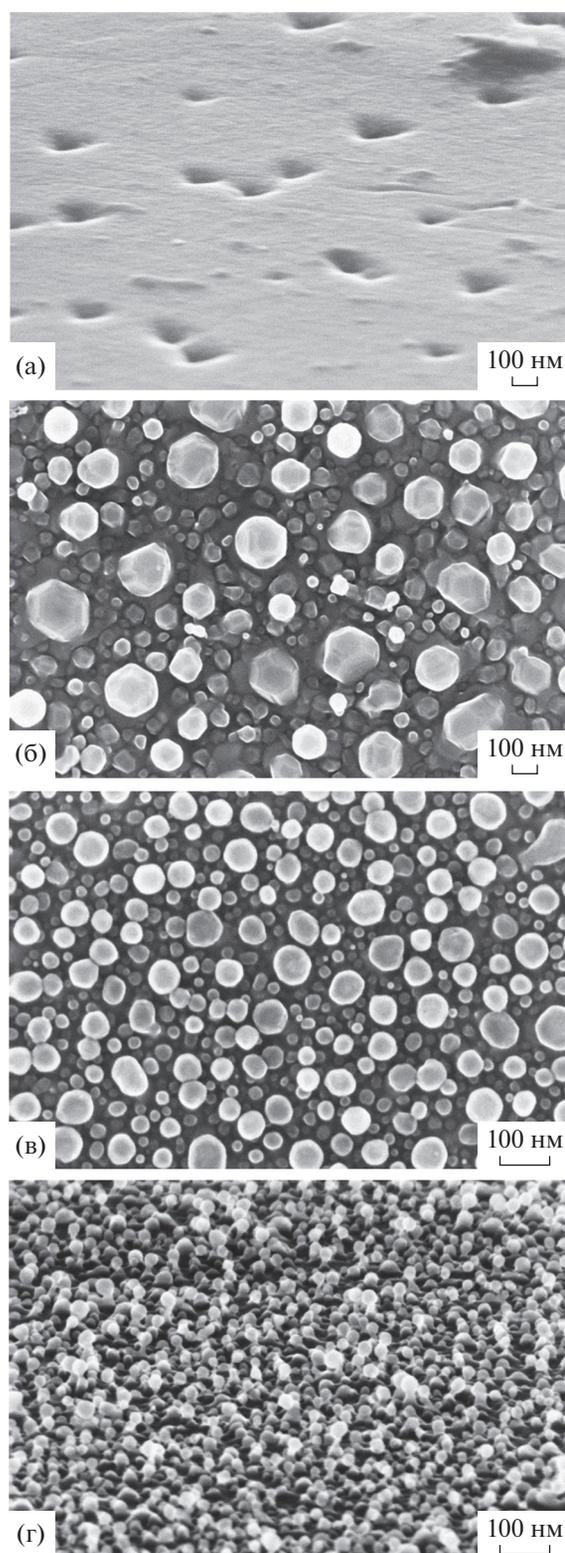


Рис. 1. Морфология поверхности пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в исходном состоянии при $x = 0.0$ (а) и после обработки в течение 240 с для $x = 0.0$ (б), 0.2 (в) и 0.8 (г). Изображения получены при наклоне поверхности образца под углом 70° (а, г) и 0° (б, в) относительно оси колонны микроскопа.

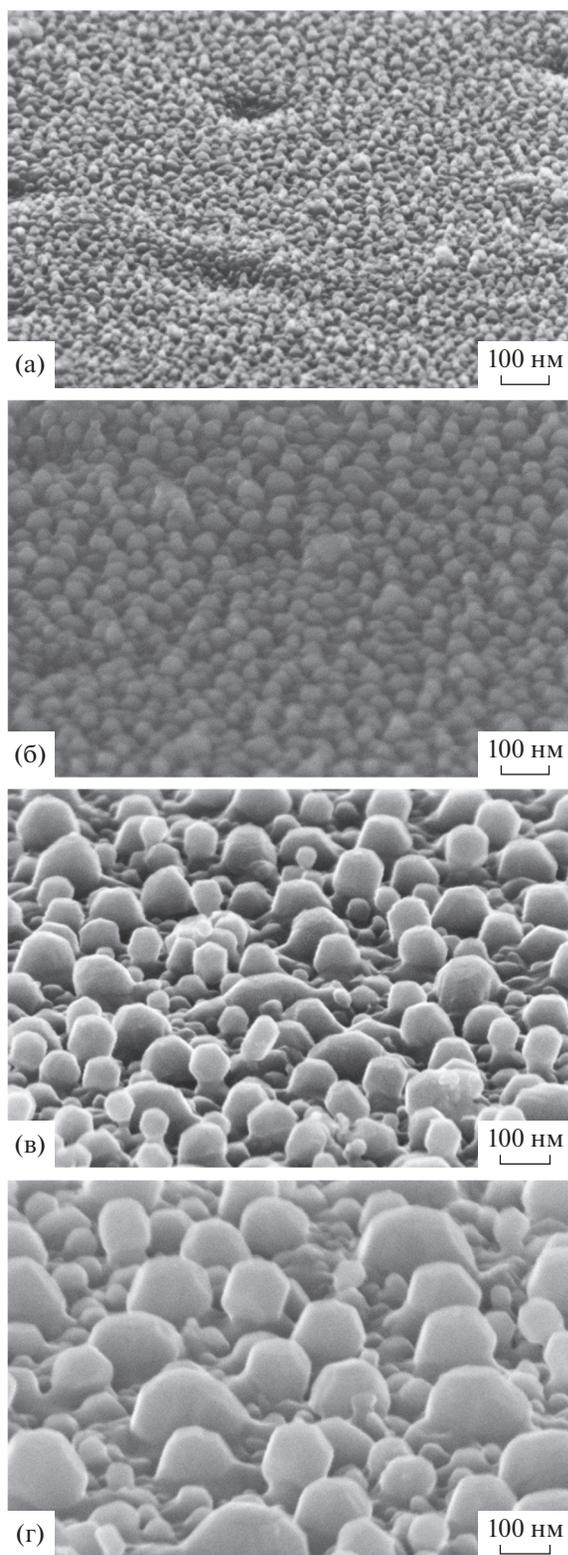


Рис. 2. Модификация поверхности пленки PbTe после плазменной обработки в течение 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г). Снимки получены при наклоне поверхности образца под углом 70° относительно оси колонны микроскопа.

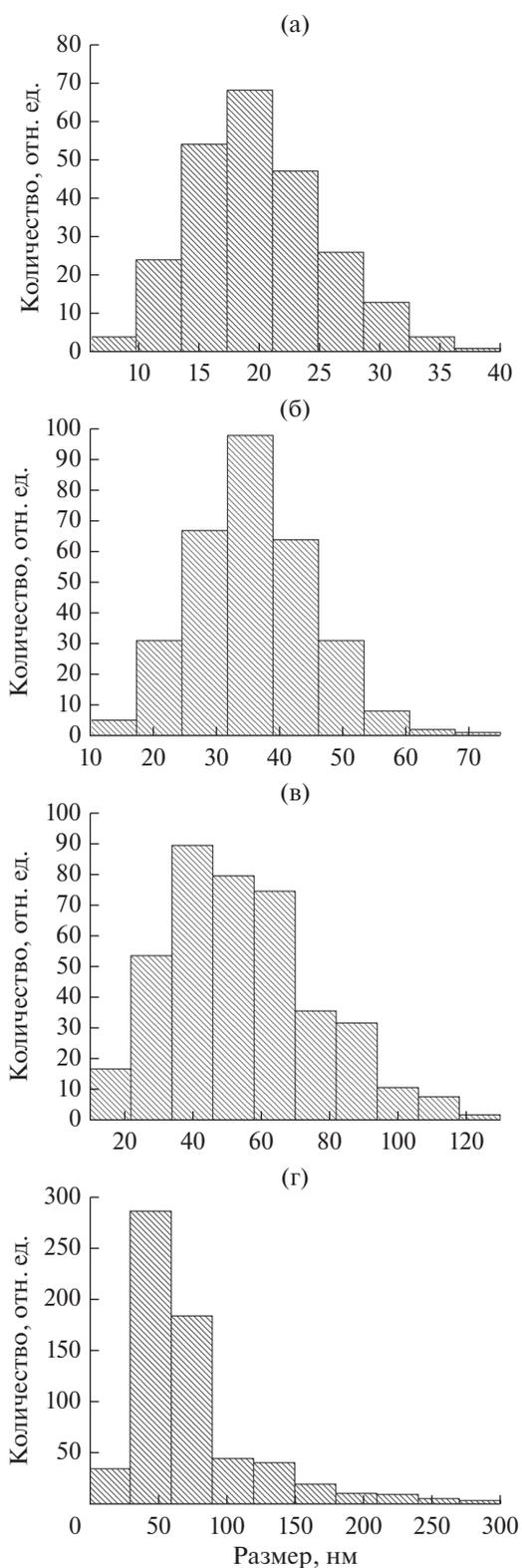


Рис. 3. Гистограммы распределения латеральных размеров частиц на поверхности пленки PbTe после плазменной обработки в течение 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г).

боте [16], был проведен химический анализ различных локальных областей поверхности PbTe, обработанной в плазме в течение 240 с. Были проанализированы спектры, полученные методом энергодисперсионного рентгеновского анализа, в области крупного выступа и между крупными выступами в сравнении с исходной поверхностью теллурида свинца. Если для исходной поверхности соотношение Pb/Te составляло 0.9, то после обработки ионами в области между крупными выступами оно увеличилось до 1.4, а в области крупного образования соотношение достигло значения 1.9. При использовании данной методики измерений в спектрах присутствует определенный вклад от нижележащего слоя теллурида свинца. Чтобы более точно определить состав крупных образований дополнительно были сняты спектры с большой площади поверхности. Для этого образцы наклоняли на угол 70° относительно оси колонны микроскопа. Показатели отношения Pb/Te в этом случае составили 0.9 для исходной пленки и 3.1 для поверхности выступов после плазменной обработки. Это позволяет сделать вывод об обогащении крупных выступов атомами свинца.

Самым наглядным доказательством металлического характера крупных выступов, образующихся при длительной плазменной обработке, явились результаты элементного картирования скола образца методом энергодисперсионного рентгеновского анализа после ионно-плазменного воздействия в течение 600 с. На рис. 5 представлены карты распределения химических элементов свинца и теллура на выбранном участке. Расчеты показали, что отношение Pb/Te в области крупного выступа (область 1) составляет 36.7, в то время как для объема пленки на разных расстояниях от поверхности (области 2 и 3) величина Pb/Te находится на прежнем уровне 0.9. Одинаковые цифры для областей 2 и 3 свидетельствуют о том, что атомы металла и теллура из объема пленки не участвуют в процессах формирования поверхностных структур. Таким образом, можно говорить о том, что длительная плазменная обработка поверхности пленок теллурида свинца при энергии ионов 25 эВ приводит к формированию полостей, на стенках которых присутствует свинец с небольшим количеством халькогена, но эти процессы идут медленнее, чем на поверхности селенида свинца.

Проанализируем процессы модификации поверхности пленок теллурида свинца-олова с содержанием олова $x = 0.8$ в процессе обработки ионами аргона с энергией 25 эВ. На рис. 6 представлены РЭМ-изображения поверхности пленки $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ после обработки в течение 60–240 с. Воздействие плазмы при $t = 60$ с (рис. 6а) привело

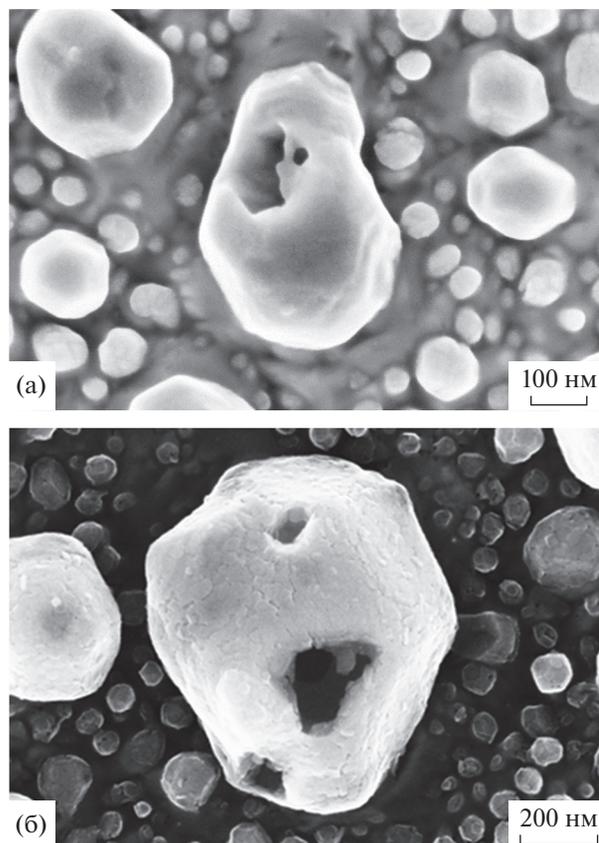


Рис. 4. структура больших выступов на поверхности пленок PbTe после обработки в течение 420 с (а) и 600 с (б).

к формированию на поверхности однородного ансамбля нанообразований в виде полусферических капель с латеральными размерами 6–12 нм (рис. 7а). Поверхностная плотность наноструктур составляла $\sim 1.4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При обработке в течение $t = 120$ с (рис. 6б, 7б) структуры увеличивались в размерах и приобретали квазисферическую форму. Поверхностная плотность таких структур составила $4.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При обработке длительностью 180 с и больше, на поверхности формировались вертикальные наностержни с квазисферической “шапкой”. Наностержни имели диаметр приблизительно 10 нм, длину 15 нм, диаметр квазисферической “шапки” равнялся 15–20 нм. При плазменной обработке $t = 240$ с (рис. 6г) диаметр наностержней практически не изменился, длина стержней увеличилась до 25 нм, размер квазисферической “шапки” (рис. 7г) увеличился до 30 нм, их поверхностная плотность уменьшилась до $\sim 3.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Распределение частиц по размерам с увеличением времени обработки стало довольно узким и при длительной обработке размеры частиц составляли 15–30 нм (рис. 7в, г).

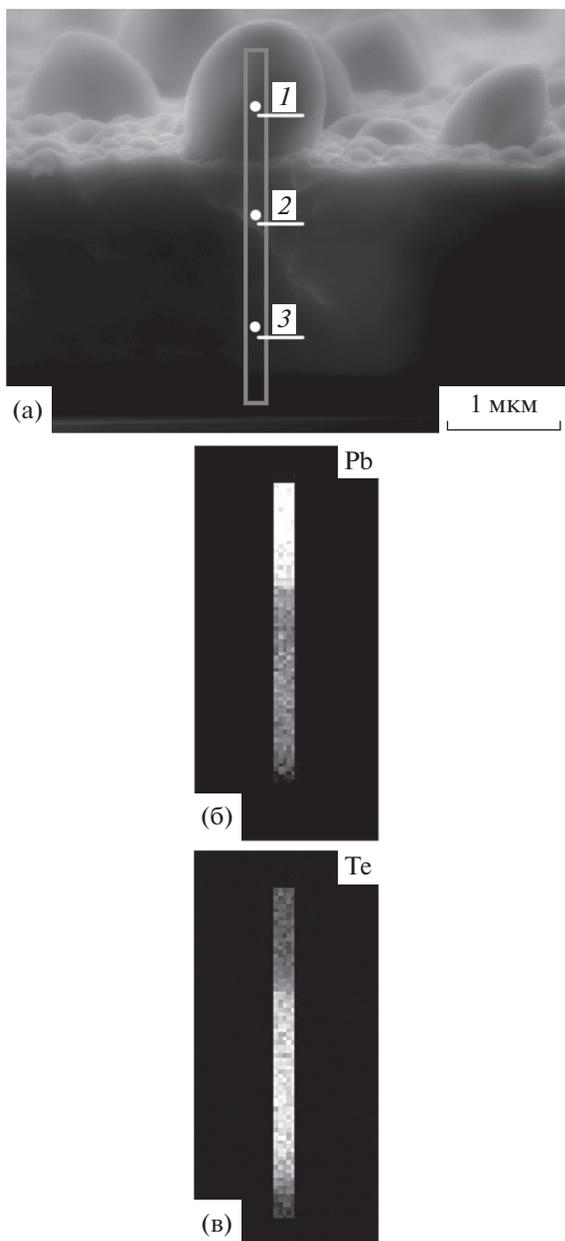


Рис. 5. Элементное картирование фрагмента скола пленки теллурида свинца с модифицированной поверхностью.

Формирование вертикальных наностержней в данном случае может быть объяснено в рамках механизма “пар–жидкость–кристалл”. Наноструктуры, формируемые на начальных стадиях процесса обработки пленки, представляли собой переосаждающиеся на поверхность пленки наночастицы олова-свинца, которые при больших временах ионной обработки переходят в жидкое состояние и являются катализатором-затравкой для дальнейшего вертикального роста наностержней теллурида свинца-олова. Рост нанони-

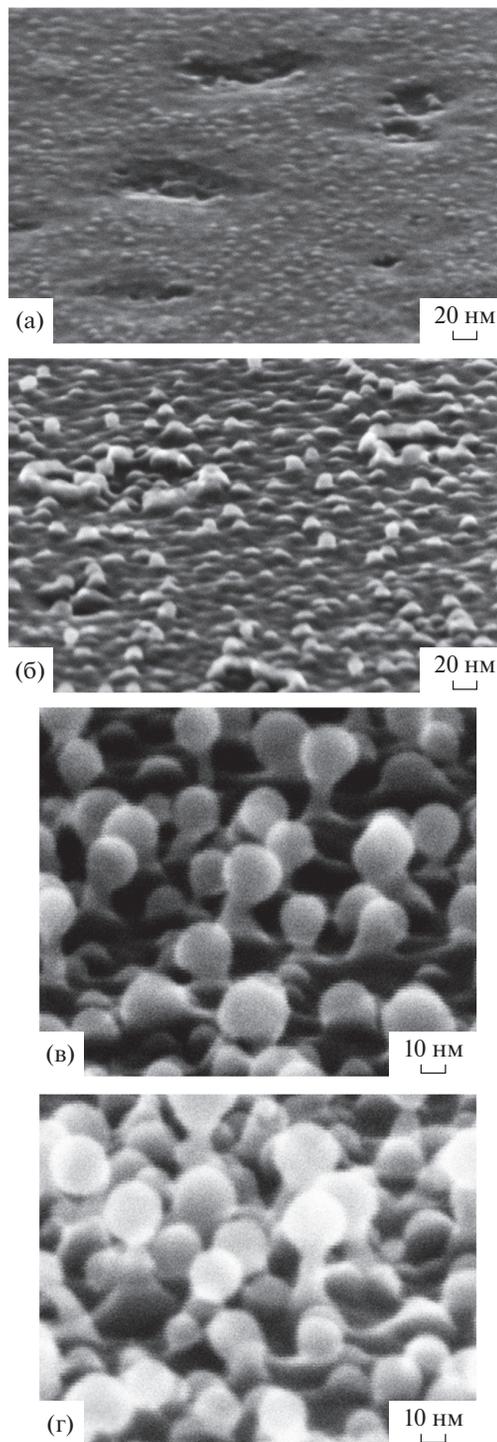


Рис. 6. Модификация поверхности пленки $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ после плазменной обработки в течение 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г). Изображения получены при наклоне поверхности образца под углом 70° относительно оси колонны микроскопа.

тей и наностержней твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ достаточно хорошо изучен (например, [11, 22, 23]). Важно отметить, что в условиях настоящего экс-

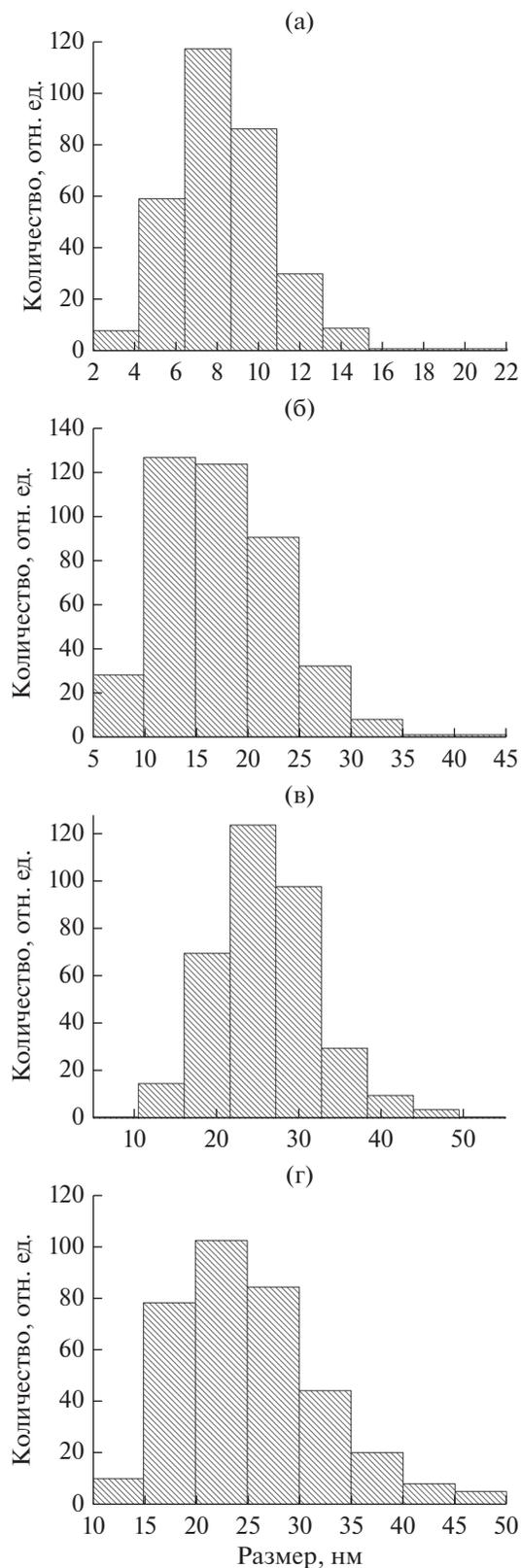


Рис. 7. Гистограммы распределения размеров металлических капель на поверхности (а, б) и металлических «шапок» на вершинах наностержней (в, г) для пленки $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ при времени обработки 60 (а), 120 (б), 180 (в) и 240 с (г).

перимента образование капель катализатора-затравки происходило не с помощью специально наносимых металлов (например, золота в [11, 22, 23]), а посредством самоформирования затравок из распыленной фазы. Рост вертикальных наноструктур $Pb_{1-x}Sn_xTe$ по механизму «пар–жидкость–кристалл» наблюдали и при использовании ионов с энергией 200 эВ [15], но происходило это в твердых растворах с большим содержанием свинца ($x \leq 0.6$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали, что модификация поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при ионно-плазменном распылении ионами аргона с энергией 25 эВ происходит по различным механизмам, зависящим от содержания олова в твердом растворе. Для составов с повышенным содержанием теллурида свинца ($x = 0.0; 0.2$) имело место формирование мелких и крупных выступов; последние являлись частично ограниченными полыми металлическими структурами. Размеры этих образований уменьшались при увеличении содержания олова и заметно уступали по размерам полым свинцовым структурам, образованным в результате плазменного распыления эпитаксиальных пленок селенида свинца [16]. Для составов с повышенным содержанием теллурида олова ($x = 0.8; 1.0$) при ионно-плазменной обработке ионами аргона с энергией 25 эВ происходило формирование ансамблей вертикальных наностержней, на вершинах которых находились квазисферические металлические «шапки». Рост таких наноструктур осуществлялся по механизму «пар–жидкость–кристалл», размеры квазисферических металлических «шапок» слабо зависели от времени плазменной обработки в интервале 120–240 с. Анализ механизмов модификации поверхности свидетельствовал о существенной роли процессов переосаждения химических элементов распыленного материала. Проведенные оценки показали, что для времени обработки 240 с объем переосажденных элементов (преимущественно металла) по отношению к объему распыленного приповерхностного слоя составлял 20% для пленок $PbTe$. Для слоев $Pb_{0.2}Sn_{0.8}Te$ в силу специфики механизма «пар–жидкость–кристалл» этот показатель меньше и составлял 6.5%.

Принимая во внимание многообразие форм наноструктурирования поверхности эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, описанное ранее при распылении поверхности ионами аргона с энергией 200 эВ [15], можно говорить, что метод ионно-плазменной обработки является эффективным методом формирования разнообразных по

форме нано- и микроструктур на поверхности пленок теллурида свинца-олова. Однако мы не исключаем появления наноструктур нового вида как в интервале энергий ионов 25–200 эВ, так и при последовательных обработках в различных режимах. Изучению этих процессов будут посвящены наши следующие работы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН, тема № FFNN-2022-0017 и в рамках инициативной НИР ЯрГУ. РЭМ-исследования проведены в ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур” при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nimtз G., Schlicht B.* // *Narrow-gap semicond.* Springer Tracts Modern Phys. 1983. V. 98. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BFb0044920>
2. *Yoneda S., Kato M., Ohsugi I.J.* // *J. Theor. Appl. Phys.* 2013. V. 7. P. 11. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-7-11>
3. *Xu E., Li Z., Acosta J.A., Li N., Swartzentruber B., Zheng S., Sinitsyn N., Htoon H., Wang J., Zhang S.* // *Nano Res.* 2016. V. 9. P. 820. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0961-1>
4. *Ishida A., Naruse K., Nakashima S., Takano Y., Du S., Hirakawa K.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. P. 72103. <https://doi.org/10.1063/1.5042764>
5. *Buczko R., Cywinski L.* // *Phys. Rev.* 2012. B. 85. P. 205319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205319>
6. *Xu S.-Y., Liu C., Alidoust N., Neupane M., Qian D., Belopolski I., Denlinger J.D., Wang Y.J., Lin H., Wray L.A., Landolt G., Slomski B., Dil J.H., Marcinkova A., Morosan E., Gibson Q., Sankar R., Chou F.C., Cava R.J., Bansil A., Hasan M.Z.* // *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 1192. <https://doi.org/10.1038/ncomms2191>
7. *Wang N., West D., Liu J., Li J., Yan Q., Bing-Lin Gu, Zhang S.B., Duan W.* // *Phys. Rev. Lett.* 2014. B. 89. P. 045142. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.045142>
8. *Krizman G., Assaf B.A., Bauer G., Springholz G., de Vaulchier L.A., Guldner Y.* // *Phys. Rev. Lett.* 2021. B. 103. P. 235302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.235302>
9. *Liu P., Han H.J., Wei J., Hynek D., Hart J., Han M., Trimble C., Williams J., Zhu Y., Cha J.* // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021. V. 3. № 1. P. 184. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00740>
10. *Sadowski J., Dziawa P., Kaleta A., Kurowska B., Reszka A., Story T., Kret S.* // *Nano. Res. Lett.* 2018. V. 10. P. 20772. <https://doi.org/10.1039/c8nr06096g>
11. *Saghir M., Sanchez A.M., Hindmarsh S.A., York S.J., Balakrishnan G.* // *Cryst. Grow. Des.* 2015. V.15. № 11. P. 5202. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00577>
12. *Zimin, S.P.; Gorlachev, E.S.; Amirov, I.I.*, *Encyclopedia of Plasma Technology* 1st ed. / Ed. Shohet J.L. CRC Press: New York, NY, USA, 2017. 679 p. <https://doi.org/10.1081/E-EPLT-120053966>
13. *Толпин К.А., Бачурин В.И., Юрасова В.Е.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2011. № 11. С. 101. <https://doi.org/10.31857/S1028096020090216>
14. *Zayachuk D.M., Zayachuk Y.D., Buga Cs., Slynko V.E., Csik A.* // *Vacuum.* 2021. V. 186. P.110058. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110058>
15. *Zimin S.P., Gorlachev E.S., Amirov I.I., Naumov V.V., Juskenas R., Skapas M., Abramof E., Rappl P.H.O.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2019. V. 34. № 9. P. 095001. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab2e9b>
16. *Зимин С.П., Амиров И.И., Наумов В.В., Гусева К.Е.* // *ПЖТФ* 2018. № 12. С. 32. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46288.17277>
17. *Амиров И.И., Зимин С.П., Наумов В.В., Гусева К.Е.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 11. С. 68. <https://doi.org/10.31857/S1028096020090216>
18. *Rappl P.H.O., Closs H., Ferreira S.O., Abramof E., Boschetti C., Motisuke P., Ueta A.Y., Bandeira I.N.* // *Cryst. Growth.* 1998. V. 191. P. 466. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00135-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00135-3)
19. *Bohdansky J., Roth J., Bay H.L.* // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51 № 5. P. 2861. <https://doi.org/10.1063/1.327954>
20. *Berchenko N.N., Nikiforov A.Yu., Fadeyev S.V.* // *Surf. Interface Anal.* 2006. V. 38. P. 518. <https://doi.org/10.1002/sia.2308>
21. *Тарасов А.С., Ищенко Д.В., Акимов А.Н., Ахундов И.О., Голяшов В.А., Климов А.Э., Пащин Н.С., Супрун С.П., Федосенко Е.В., Шерстякова В.Н., Терещенко О.Е.* // *ЖТФ.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1765. <https://doi.org/10.21883/JTF.2019.11.48347.128-19>
22. *Safdar M., Wang Q., Wang Z., Zhan X., Xu K., Wang F., Mirza M., He J.* // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 4. P. 2485. <https://doi.org/10.1021/nl504976g>
23. *Li Z., Shao S., Li N., McCall K., Wang J., Zhang S.X.* // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 11. P. 5443. <https://doi.org/10.1021/nl4030193>

Modification of the Surface of Lead-Tin Telluride Films by Low-Energy Argon Ions

S. P. Zimin^{1, 2, *}, I. I. Amirov^{2, **}, V. V. Naumov², Ya. D. Belov^{1, 2}, E. Abramof³, P. H. O. Rappl³

¹*P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

²*Yaroslavl Branch of the Valiev Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, Yaroslavl, 150007 Russia*

³*Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 12227010 Brazil*

**e-mail: zimin@uniyar.ac.ru*

***e-mail: ildamirov@yandex.ru*

The processes of surface modification of epitaxial films of lead-tin telluride $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0.0-1.0$) during ion-plasma treatment in argon plasma at an ion energy of ~ 25 eV are studied. Films 1–2 μm thick were grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates. The treatment was carried out in a dense argon plasma reactor of a low-pressure RF inductive discharge. It was found that the sputtering rate of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ decreased with increasing Sn content in the film. It was shown using scanning electron microscopy that nanostructures of various shapes were formed on their surface during the processing of samples. The size and shape of nanostructures depended of the tin content in the film and on the plasma treatment time t (60–240 s). At $x = 0.0$ and 0.2, hemispherical formations appeared on the surface of the sample, the sizes of which increased with increasing treatment time. At $t > 120$ s, two groups of quasi-spherical particles, differing in size, were formed on the surface. Large particles with a size of 250–500 nm were hollow and, in terms of chemical composition, consisted mainly of lead. When processing films with a high tin content ($x = 0.8$), an ensemble of vertical nanorods grew on their surface according to the “vapor–liquid–crystal” mechanism up to 30 nm in height with spherical “caps” 20–30 nm in diameter.

Keywords: lead-tin telluride, molecular beam epitaxy, ion-plasma treatment, sputtering, nanostructures, hollow structures, “vapour–liquid–crystal” mechanism.

УДК 538.931:538.971

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ GaAs, ОБЛУЧЕННОГО ИОНАМИ Ag⁺© 2022 г. А. П. Солоницына^а, *, Е. А. Макаревская^а, Д. А. Новиков^а, В. М. Микушкин^а^аФизико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принята к публикации 08.03.2022 г.

Особенности окисления поверхности GaAs, облученной низкоэнергетическими ионами Ag⁺, рассмотрены на основе анализа элементного и химического составов естественного оксида, расчетов распределения концентрации радиационных дефектов по глубине облученного материала, оценок коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии и диффузионных длин. Установлено, что слой естественного оксида существенно (в полтора раза) обогащается галлием в результате радиационно-стимулированной диффузии элементарного мышьяка по вакансиям даже при комнатной температуре. Элементарный мышьяк, образующийся на границе раздела материала с оксидным слоем, диффундирует в более глубокий радиационно-поврежденный слой, заполняя вакансии. При дозах облучения $Q > 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, достаточных для удаления оксидного слоя ионами Ag⁺ с энергией 3 кэВ, элементарный мышьяк уходит из оксидного слоя за 1 ч, а диффузионная длина достигает толщины радиационно-поврежденного слоя в течение суток. Общее количество вакансий в радиационно-поврежденном слое оказывается достаточным для поглощения всего элементарного мышьяка, образующегося при окислении. Рассматриваемая радиационно-усиленная диффузия может быть использована для удаления из оксидного слоя элементарного мышьяка, образующего центры безызлучательной рекомбинации, подавляющие люминесценцию нижележащего объемного слоя.

Ключевые слова: GaAs, мышьяк, естественный оксид, ионное облучение, точечные дефекты, радиационно-усиленная диффузия, элементный состав, фотоэлектронная спектроскопия, синхротронное излучение.

DOI: 10.31857/S1028096022100120

ВВЕДЕНИЕ

Исследования свойств поверхности арсенида галлия и способов ее обработки многие годы были и остаются актуальными, поскольку этот полупроводник является одним из наиболее важных материалов современной высокочастотной электроники и оптоэлектроники. Высокая химическая активность поверхности GaAs приводит к исключительно быстрому формированию слоя собственного оксида даже в нормальных условиях. Слой естественного оксида, неизбежно образующийся при применении всех невакуумных технологий, определяет свойства поверхности полупроводника и оказывает сильное влияние на оптические свойства его объемных слоев. В целом, процессы образования разнообразных видов собственного оксида GaAs (термического, анодного, естественного) широко исследованы [1–8]. Одним из важных результатов является предсказание [1] и обнаружение [1–4] слоя элементарного мышьяка на границе термического оксида с субстратом. Являясь центрами безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, между-

узельные атомы мышьяка и мышьяковые сегрегаты могут радикально подавлять люминесценцию нижележащего объемного слоя. При переходе к технологическим операциям на атомно-чистой поверхности в вакууме слой естественного оксида удаляют, но он быстро восстанавливается в атмосфере. Одним из распространенных способов удаления оксида в вакууме является травление поверхности пучком ионов аргона низких энергий (0.5–10.0 кэВ). Для поверхности, облученной ионами, характерна высокая концентрация дефектов, включая вакансии, которые, как известно, ускоряют диффузию (радиационно-усиленная диффузия) [9]. Поэтому вновь возникающий слой естественного оксида или специально создаваемого термического или анодного оксидов может приобрести новые свойства. В настоящей работе показано, что окисление поверхности GaAs, облученной ионами аргона, сопровождается диффузией мышьяка в облученную объемную область даже при комнатной температуре. Этот процесс приводит к удалению элементарного мышьяка из зоны границы раздела сред и к значи-

Таблица 1. Содержание галлия [Ga] и мышьяка [As] за вычетом кислорода и отношение [Ga]/[As] для оксидного слоя GaAs- α x и поверхности GaAs, очищенной ионами Ag^+ с энергией $E_i = 3$ кэВ

Образец	λ , нм	Поверхность	[Ga], ат. %	[As], ат. %	[Ga]/[As]
Пластина <i>n</i> -GaAs	~2.5	GaAs- α x	60	40	1.5
		GaAs	53	47	1.1

тельному обогащению оксидного слоя оксидом галлия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ окислительного процесса выполнен на основе экспериментальных данных о химическом составе естественного оксида, образующегося в атмосфере при комнатной температуре на атомно-чистой поверхности коммерческого *n*-GaAs(100). Образец представлял собой пластину, которая предварительно была подвергнута травлению ионами Ag^+ с энергией $E_i = 3$ кэВ и плотностью дозы облучения (флуенсом) $Q \sim 3 \times 10^{15}$ см⁻² в сверхвысоком вакууме электронного спектрометра [10]. Элементный и химический составы оксидного слоя определяли методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения накопительного кольца BESSY-II (Берлин).

Фотоэлектронные спектры Ga3d и As3d, измеренные при энергии квантов $h\nu = 150$ эВ, показали наличие только линий оксидов Ga₂O₃ и As₂O₃ с энергиями связи 3d-электронов $E_B = 20.5$ и 44.7 эВ, значительно отличающимися от энергий в неокисленной подложке из GaAs $E_B = 19.3$ и 41.1 эВ, соответственно. Глубина зондирования, определяемая здесь, как длина свободного пробега фотоэлектронов ($\lambda \sim 1$ нм), была меньше толщины оксидного слоя (2–3 нм) [6, 8, 11]. Для определения состава, усредненного по всему оксидному слою, спектры были измерены при энергии квантов $h\nu = 650$ эВ с глубиной зондирования ($\lambda \sim 2.5$ нм), сопоставимой с толщиной слоя. Положение линий спектра не изменилось, а их интенсивности, нормированные на соответствующие сечения фотоионизации, позволили выявить обогащение слоя галлием $[Ga_2O_3]/[As_2O_3] = [Ga]/[As] = 1.5$. Более подробно аналогичные эксперименты описаны в [10]. В табл. 1. приведены усредненные по слою значения содержания галлия [Ga] и мышьяка [As] без учета кислорода, а также отношения [Ga]/[As] для оксидного слоя и атомно-чистой поверхности GaAs после ионного травления. Для атомно-чистой поверхности наблюдали некоторое обогащение галлием ($[Ga]/[As] = 1.1$), связанное с известным эффектом преимущественного распыления мышьяка [12, 13]. В результате окисления поверхностного слоя обогащение галлием значительно возрастает до величины $[Ga]/[As] = 1.5$, что указывает на диффузию мышьяка за пределы оксидного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе окисления элементарный мышьяк может образовываться в результате экзотермической реакции (1) оксида мышьяка уже окисленного слоя с нижележащим слоем GaAs [1]. Авторы работ [1–4] считают, что неокисленный мышьяк накапливается в виде моноатомного слоя на границе раздела оксида GaAs- α x и арсенида галлия GaAs. Рассматриваемая модель окисления GaAs [1] не предполагает обогащение оксидного слоя каким-либо элементом.



Вывод о диффузии элементарного мышьяка за пределы оксидного слоя, сделанный на основе обнаруженного обогащения оксидного слоя галлием (табл. 1), на первый взгляд представляется ошибочным, поскольку диффузия атомов в кристалле при комнатной температуре, как известно, практически отсутствует. Действительно, данные на рис. 1, подтверждающие это представление. На рис. 1 приведены экспериментальные значения коэффициента диффузии мышьяка D в GaAs из работ [14, 15] и температурные зависимости этих коэффициентов, экстраполированные в область комнатной температуры (пунктирная и штрих-пунктирная линии). Экспериментальные данные получены методом изотопных индикаторов. Коэффициент диффузии мышьяка при комнатной температуре настолько мал ($D \sim 10^{-52}$ см²/с), что даже за год диффузионная длина практически не отличается от нуля ($L \sim 10^{-17}$ нм). Аналогичный результат дает и расчетная зависимость коэффициента диффузии мышьяка (сплошная линия).

Экстраполяция экспериментальной зависимости $D(1/T)$ проведена по формуле Аррениуса $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$, традиционно используемой в экспериментальных работах для представления значений D_0 и E_a . В настоящей работе использовали экспериментальные значения коэффициента D_0 и энергии активации диффузии $E_a = 3.2$ [14] и 3.0 эВ [15]. Расчетную зависимость $D(1/T)$ строили с использованием усредненного экспериментального значения E_a и коэффициента D_0 , вычисленного из первых принципов (см. ниже). Основанием для линейной экстраполяции $D(1/T)$ в область низких температур является отсутствие в нашем случае дополнительных механизмов усиления диффузии при низких температурах, таких как диффузия по дислокациям, по границам зерен и междоузлиям. Согласно [16, 17], в каче-

ственно изготовленных кристаллах GaAs зерна и дислокации присутствуют в концентрациях, недостаточных для того, чтобы оказывать существенное влияние на интенсивность диффузии, а междоузельная диффузия в GaAs при низких температурах ничтожна из-за его плотноупакованной структуры [18].

Коэффициент диффузии рассчитывали по известной формуле (2) для вакансионного механизма диффузии с участием радиационных вакансий [19]:

$$D = D_0 \exp(-E_m/kT)(C_{eq} + C_{rad}), \quad (2)$$

где $C_{eq} \sim A \exp(-E_f/kT)$ – равновесная концентрация спонтанно возникающих вакансий; A и D_0 – независимые от температуры константы; E_m – энергия активации миграции (энергетический барьер миграции) диффундирующего атома; E_f – энергия образования вакансии; C_{rad} – концентрация радиационных вакансий, возникающих, например, под действием ионной бомбардировки.

В расчетах энергия образования вакансии ($E_f = 2.2$ эВ) была взята как средняя величина двух близких значений: $E_f = 2.3$ эВ для As, рассчитанной по так называемой микроскопической кавитационной модели [20], и $E_f = 2.1$ эВ для Ga, вычисленной в работе [21]. Значение E_f для Ga вместо As было использовано на том основании, что в GaAs для перехода разных атомов в междоузельное состояние разрываются одни и те же ковалентные связи. И действительно, значения E_f для As и Ga в работе [20] совпадают.

Величина энергии активации миграции ($E_m = 0.9$ эВ) была получена из экспериментальных данных об энергии активации диффузии: $E_a = E_m + E_f = 3.2$ эВ [14] или 3.0 эВ [15]. Величину $D_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ см²/с вычисляли согласно [17, 19] с учетом характерных для гранецентрированной решетки корреляционного множителя и поправки на длину перескока относительно постоянной решетки. Близость расчетной температурной зависимости коэффициента диффузии к экспериментальным данным (рис. 1) свидетельствует об обоснованности выбранных параметров уравнения (2). Поэтому эти параметры были использованы при анализе диффузии мышьяка по вакансиям, образованным под действием ионного пучка. Как известно [9], в области температур $T \sim 600$ – 1200 К для такой радиационно-усиленной диффузии характерны коэффициенты, на несколько порядков превышающие значения в кристалле с малым количеством дефектов за счет дополнительного вклада радиационных вакансий. В настоящей работе расчеты выполнены из предположения, что радиационно-стимулированная диффузия окажется эффективной и в области комнатных температур.

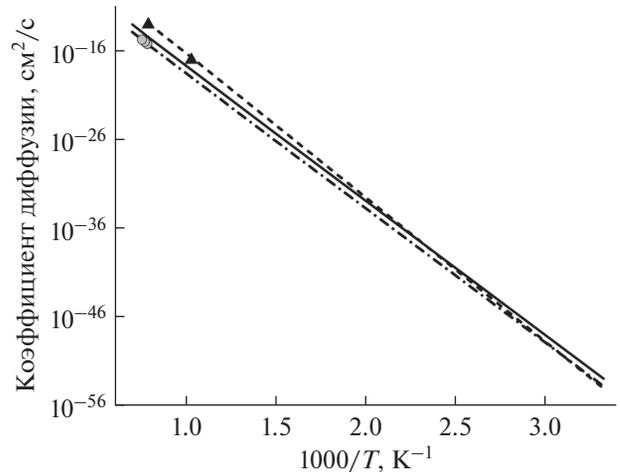


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента диффузии мышьяка в кристаллическом GaAs: экспериментальные данные, полученные в диапазоне температур $T = 1000$ – 1350 К [14, 15] и экстраполированные в область комнатной температуры (пунктирная и штрихпунктирная линии). Энергии активации диффузии соответственно равны $E_a = 3.2$ эВ [14] (треугольники) и $E_a = 3.0$ эВ [15] (кружки). Расчетные данные (сплошная линия) приведены для усредненной энергии активации $E_a = 3.1$ эВ.

Расчет концентрации вакансий, образующихся под действием пучка ионов аргона, проводили с помощью программы TRIM [22]. На рис. 2а показано распределение по глубине (профиль) концентрации ионов аргона, имплантированных в GaAs с энергией $E_i = 3$ кэВ и флуенсе $Q = 3 \times 10^{14}$ см⁻², в сравнении с профилем образованных этими ионами вакансий или пар точечных дефектов “вакансия–междоузельный атом”. Для удобства сравнения интенсивность профиля имплантированных ионов увеличена в 80 раз. Максимум распределения находится на глубине $R_p = 4.1$ нм. Следует учитывать, что толщина имплантированного слоя достигает 10 нм, что примерно в пять раз превышает толщину слоя естественного оксида, образующегося на поверхности после ионного облучения и извлечения образца из спектрометра. Профиль распределения вакансий заметно сдвинут к поверхности из-за уменьшения энергии первичных и вторичных ионов на большой глубине. На рис. 2б показан набор профилей распределения вакансий при различных дозах облучения, количество образованных вакансий линейно зависит от дозы. На основе этих данных для разных доз облучения были определены усредненные по дефектному слою концентрации вакансий, которые использовали для расчета коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии.

Из рис. 2 видно, что при дозе $Q = 3 \times 10^{14}$ см⁻² максимальная расчетная плотность дефектов (3×10^{22} см⁻³) близка к плотности материала ($4.42 \times$

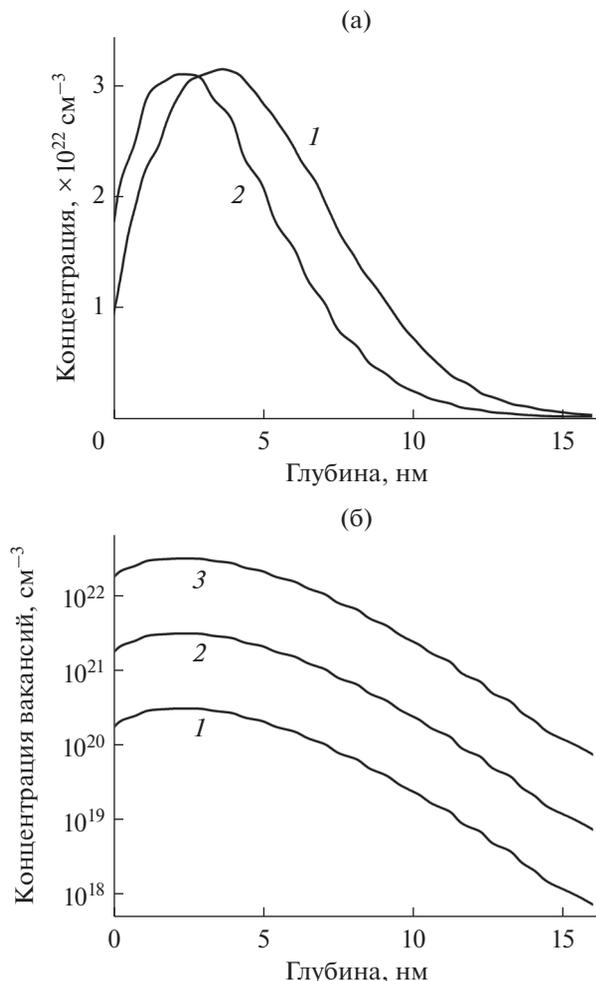


Рис. 2. а) Расчетное распределение концентрации ионов аргона (увеличена в 80 раз), имплантированных в GaAs с энергией $E_i = 3$ кэВ и флуенсом $Q = 3 \times 10^{14}$ см $^{-2}$ (1), в сравнении с профилем образованных этими ионами вакансий (2). б) Расчетные распределения концентрации вакансий, образованных ионами аргона с энергией $E_i = 3$ кэВ при флуенсе $Q = 3 \times 10^{12}$ (1), 3×10^{13} (2) и 3×10^{14} см $^{-2}$ (3).

$\times 10^{22}$ см $^{-3}$), и при дальнейшем увеличении дозы превысит плотность материала, что невозможно. Очевидно, что при более высоких дозах дефекты просто дополнительно перемешиваются. Поэтому концентрация дефектов, рассчитанная при “критической дозе” $Q = 3 \times 10^{14}$ см $^{-2}$, была принята за максимально возможную для всех более высоких доз, включая и использованную в эксперименте ($Q = 3 \times 10^{15}$ см $^{-2}$).

На рис. 3а в логарифмическом масштабе показана зависимость коэффициента радиационно-стимулированной диффузии от плотности дозы облучения GaAs ионами аргона с энергией $E_i = 3$ кэВ. При увеличении дозы вклад радиационно-стимулированных переходов увеличивается, согласно формуле (2), и зависимость общего ко-

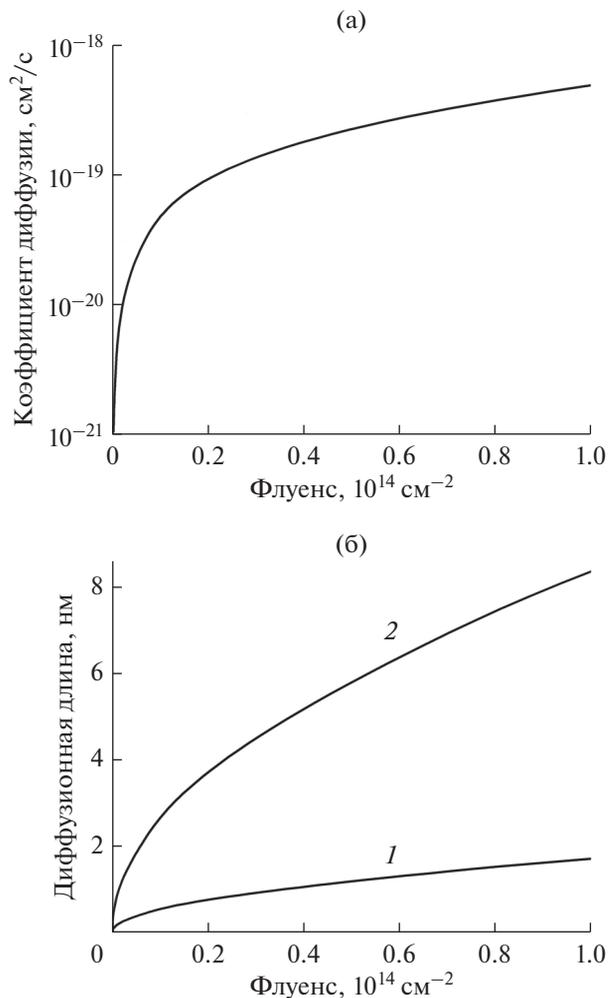


Рис. 3. Дозовые зависимости коэффициента радиационно-стимулированной диффузии (а) и диффузионной длины атомов мышьяка за один 1 ч (1) и за сутки (2) (б).

эффициента диффузии от дозы становится линейной. Видно, что даже при незначительной дозе облучения $Q = 3 \times 10^{12}$ см $^{-2}$ (начало шкалы “Флуенс”) коэффициент диффузии возрастает на 30 порядков по сравнению с диффузией по равновесным вакансиям (диффузия в бездефектном кристалле) и достигает весьма заметной величины ($D \sim 10^{-20}$ см 2 /с).

На рис. 3б представлена зависимость диффузионной длины от дозы облучения GaAs ионами аргона. Диффузионная длина рассчитана по формуле $L^2 = 16 \ln 2 D t$ [23]. Длину L определяли, как полуширину гауссианы, получающейся в результате дифференцирования расчетного диффузионного профиля. Полученная величина L примерно соответствует длине, на которой концентрация диффундирующего элемента уменьшается от 0.9 до 0.1 своего максимального значения. Из рис. 3б видно, что диффузионная длина быстро нарастает с увеличением дозы облучения (кор-

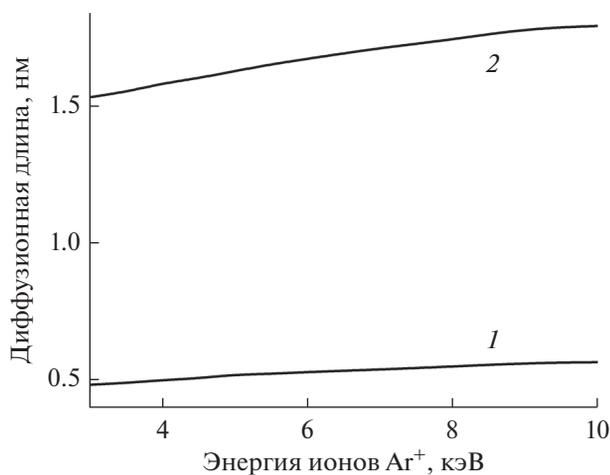


Рис. 4. Зависимость диффузионной длины атомов мышьяка в GaAs, облученном ионами аргона, от энергии ионов. Продолжительность диффузии 1 ч. Плотность дозы облучения $Q \sim 3 \times 10^{13}$ (1) и $\sim 3 \times 10^{14}$ см⁻² (2).

невая зависимость). При флуенсе $Q = 10^{14}$ см⁻² через 1 ч после начала окисления поверхности диффузионная длина достигает ~ 2 нм, т.е. величины, равной толщине оксидного слоя. Это означает, что восстанавливаемый в реакции (1) элементарный мышьяк может уйти из зоны роста оксидного слоя, даже если он возник вблизи поверхности в начале окислительного процесса, а не в его медленной заключительной части при формировании конечной границы раздела с подложкой. Процесс окисления может быть представлен, как движение фронта окисления и диффузионного фронта вглубь материала. На каком-то этапе диффузионный фронт опережает окислительный. За сутки диффузионная длина достигает толщины радиационно-поврежденного слоя (9 нм). Диффундирующий элементарный мышьяк распространяется по всему радиационно-поврежденному слою и заполняет вакансии, частично “залечивая” дефекты.

В технологиях очистки поверхности и определения профиля состава материала с использованием ионного травления широко применяют пучки ионов аргона с энергией в диапазоне 3–10 кэВ. Поэтому необходимо рассмотреть вопрос об энергетической зависимости диффузионной длины радиационно-усиленной диффузии. На рис. 4 приведены такие зависимости для атомов мышьяка в GaAs, рассчитанные для двух доз облучения ($Q \sim 3 \times 10^{13}$ и $\sim 3 \times 10^{14}$ см⁻²) в случае развития диффузии в течение 1 ч. Видно, что энергетическая зависимость в рассматриваемой области энергий ионов аргона очень слабая (увеличение в 1.2 раза). Это обусловлено быстрым увеличением проекционной длины ($R_p = 4.1 \rightarrow 10.2$ нм) при увеличении энергии ударяющего иона. Это приводит к практически неизменной плотности де-

фектов в облученном слое, которая определяет коэффициент диффузии в рассматриваемой области плотностей радиационных доз. Вместе с тем, увеличение энергии облучающих ионов значительно увеличивает толщину радиационно-поврежденного слоя и его емкость, как слоя-поглотителя диффундирующих атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ элементного и химического составов естественного оксида, расчеты распределений концентрации радиационных дефектов по глубине облученного материала и оценка коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии и диффузионных длин показали, что в приповерхностном слое GaAs, подвергнутом воздействию ускоренных ионов, возможна диффузия атомов вглубь материала даже при комнатной температуре. Диффузия развивается по вакансионному механизму, в котором перескоки диффундирующих атомов осуществляются по вакансиям, образованным бомбардирующими ионами. Окисление облученного GaAs происходит так же, как и кристаллического: с выделением атомов мышьяка, которые освобождаются от химических связей в результате восстановительной реакции оксида мышьяка на границе с GaAs. Диффузия элементарного мышьяка из оксидного слоя и его поглощение нижележащим радиационно-поврежденным слоем происходит преимущественно на медленной завершающей стадии окислительного процесса. Радиационно-стимулированная диффузия элементарного мышьяка при комнатной температуре позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое обогащение естественного оксида галлием ($[Ga]/[As] = 1.5$). При дозах облучения $Q > 3 \times 10^{14}$ см⁻², достаточных для удаления оксидного слоя ионами аргона с энергией 3 кэВ, элементарный мышьяк уходит из оксидного слоя за 1 ч, а диффузионная длина достигает толщины радиационно-поврежденного слоя в течение суток. Общее количество вакансий в радиационно-поврежденном слое оказывается достаточным для поглощения всего элементарного мышьяка, который может образоваться в окислительном процессе. Изменение энергии облучающих ионов слабо влияет на рассматриваемый диффузионный процесс в диапазоне энергий, обычно используемом в технологиях ионного травления, хотя и значительно увеличивает толщину радиационно-поврежденного слоя. Исследуемый процесс радиационно-усиленной диффузии может быть использован для удаления из оксидного слоя элементарного мышьяка, образующего центры безызлучательной рекомбинации, подавляющие люминесценцию нижележащих объемных слоев.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование поддержано Российским научным фондом (проект 17-19-01200-П).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thurmond C.D., Schwartz G.P., Kammlott G.W., Schwartz B.* // Sol. St. Sci. Technol. 1980. V. 127. P. 1366.
<https://www.doi.org/10.1149/1.2129900>
2. *Torkhov N.A.* // Semiconductors. 2003. V. 37. P. 1177.
<https://www.doi.org/10.1134/1.1619513>
3. *Bezryadin N.N., Kotov G.I., Arsentev I.N. et al.* // Semiconductors. 2012. V. 46. P. 736.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782612060073>
4. *Ishikawa T., Ikoma H.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 3981.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.31.3981>
5. *Contour J.P., Massies J., Saletes A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. № L563.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.24.L563>
6. *Surdu-Bob C.C., Saied S.O., Sullivan J.L.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 183. P. 126.
[https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00583-9](https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00583-9)
7. *Bideux L., Baca D., Gruzza B., Matolin V., Robert-Goumet C.* // Surf. Sci. 2004. V. 566–568. P. 1158.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.076>
8. *Feng L., Zhang L., Liu H. et al.* // Proc. SPIE. 2013. V. 8912. № 89120N.
<https://www.doi.org/10.1117/12.2033679>
9. *Sambeek Van A.I., Averbach R.S.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 12. P. 7576.
<https://www.doi.org/10.1063/1.367873>
10. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Nikonov S.Yu. et al.* // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 593.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782618050214>
11. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Makarevskaya E.A. et al.* // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 2057.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782618160194>
12. *Gnaser H., Heinz B., Bock W., Oechsner H.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 14086.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.14086>
13. *Mizuhara Y., Bungo T., Nagatomi T., Takai Y.* // Surf. Interface Anal. 2005. V. 37. P. 343.
<https://www.doi.org/10.1002/sia.1957>
14. *Kendall D.L.* // Semiconductors and Semimetals / Ed. Willardson R.K., Beer A.C. N.Y.: Academic, 1968. P. 565.
15. *Palfrey H.D., Brown M., Willoughby A.F.W.* // J. Electron. Mater. 1983. V. 12. № 5. P. 863.
<https://www.doi.org/10.1007/BF02655299>
16. *Tan T.Y., You H.M., Yu S., Gösele U.M., Jäger W., Boeringer D.W., Zypman F., Tsu R., Lee S.-T.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 11.
<https://www.doi.org/10.1063/1.352002>
17. *Калин Б.А.* Физическое материаловедение. Учебник для вузов. М.: МИФИ. 2007. 636 с.
18. *Shaw D.* Atomic diffusion in semiconductors. London and N.Y. Plenum Press. 1973. P. 607.
<https://www.doi.org/10.1007/978-1-4615-8636-4>
19. *Mehrer H.* // Diffusion in solids. Springer Science & Business Media, 2007. P. 654.
<https://www.doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0>
20. *Wager J.F.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 3022.
<https://www.doi.org/10.1063/1.348589>
21. *Bockstedte M., Scheffler M.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 200. P. 195.
https://www.doi.org/10.1524/zpch.1997.200.Part_1_2.195
22. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* // The Stopping and Range of Ions in Solids. N.Y.: Pergamon Press, 1985. P. 93.
23. *Mikoushkin V.M., Solonitsyna A.P., Lavchiev V.M.* // Nano-interface formation in the processes of plasma assisted MBE growth. Proc. of 21st Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology. Saint-Petersburg, 2013. P. 206.

Oxidation Specific of the GaAs Irradiated by Ar⁺ Ions

A. P. Solonitsyna¹*, E. A. Makarevskaya¹, D. A. Novikov¹, V. M. Mikoushkin¹

¹Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: Anna.Solonitsina@mail.ioffe.ru

Oxidation specific of the GaAs surface irradiated by low-energy Ar⁺ ions was considered on the basis of elemental and chemical composition analysis, calculations of concentration profiles for radiation defects, estimations of radiation-enhanced diffusivities and diffusion lengths. The natural oxide layer was revealed to be essentially enriched in Ga (by a factor of 1.5) due to radiation-enhanced diffusion of elemental arsenic through vacancy defects even at room temperature. The Elemental arsenic emerged on the interface with oxide layer leaves the oxide layer for the deeper radiation-damaged layer and fills vacancies there. At irradiation doses $Q > 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, sufficient to remove the oxide layer by Ar⁺ ions with an energy of 3 keV, elemental arsenic leaves the oxide layer in one hour, and the diffusion length reaches the thickness of the radiation-damaged layer within a day. The total number of vacancies in the radiation-damaged layer is sufficient to absorb all the elemental arsenic emerged during oxidation. The considered radiation-enhanced diffusion may be used to remove from the oxide layer the elemental arsenic which is known to form the centers of nonradiative recombination quenching the luminescence of the underlying bulk layer.

Keywords: GaAs, arsenic, native oxide, ion irradiation, point defects, radiation-enhanced diffusion, elemental composition, photoelectron spectroscopy, synchrotron radiation.

УДК 538.971:539.534.9

***p*–*n*-СТРУКТУРА, СОЗДАВАЕМАЯ НА ПОВЕРХНОСТИ *n*-GaAs НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Ag⁺**

© 2022 г. Е. А. Макаревская^а, *, Д. А. Новиков^а, В. М. Микушкин^а, В. С. Калиновский^а, Е. В. Контрош^а, И. А. Толкачев^а, К. К. Прудченко^а

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

*e-mail: elenamakarevskaia@gmail.com

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 25.03.2022 г.

Исследованы темновые вольт-амперные характеристики *p*–*n*-структуры, создаваемой на поверхности *n*-GaAs пластины ионами Ag⁺ с энергией $E_i = 2500$ эВ. Чтобы исключить металлизацию тонкого (~10 нм) ионно-модифицированного *p*-слоя, многослойные металлические контакты наносили на обе стороны пластины без последующего отжига. В противоположность необлученному контрольному образцу, по вольт-амперным характеристикам в изученной структуре обнаружили диодный эффект с отношением прямого тока к обратному до трех порядков в области напряжений до 0.7 В. Линейная зависимость большей части вольт-амперной характеристики контрольного образца и совпадение экспериментальной вольт-амперной характеристики опытного образца с рассчитанной для ионно-индуцированной *p*–*n*-структуры свидетельствуют о преимущественно омическом характере металлических контактов и обусловленности наблюдаемого диодного эффекта *p*–*n*-структурой, создаваемой ионной бомбардировкой. Анализ двух участков вольт-амперной характеристики с разным наклоном позволил выявить два механизма токопрохождения: рекомбинационного и диффузионного. Рассматриваемый эффект ионно-индуцированного формирования *p*–*n*-структуры ограничивает использование низкоэнергетических ионов аргона в приготовлении атомно-чистой поверхности полупроводников на основе *n*-GaAs для их исследования поверхностно-чувствительными методами, поскольку вместо однородного материала на поверхности образуется *p*–*n*-структура.

Ключевые слова: GaAs, ионная имплантация, модификация поверхности, пучок ионов Ag⁺, дефекты, *p*–*n*-структура, *p*–*n*-переход, вольт-амперная характеристика, ВАХ, омический контакт.

DOI: 10.31857/S1028096022100107

ВВЕДЕНИЕ

Низкоэнергетические ионы Ag⁺ широко используют для приготовления атомно-чистой поверхности материалов, необходимой для их диагностики поверхностно-чувствительными методами в условиях сверхвысокого вакуума [1, 2]. Одним из наиболее распространенных среди этих методов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [3, 4]. Обычно считают, что ионная бомбардировка не изменяет свойства приповерхностного слоя по сравнению с объемными, и поэтому получаемая информация относится ко всему материалу. Это предположение основано на том, что ионное облучение не изменяет ближний порядок и, следовательно, химическое состояние атомов. Метод РФЭС в сочетании с ионным травлением широко используют для контроля элементного и химического составов полупроводников на основе GaAs, являющихся одними из наиболее распространенных в

высокочастотной $A^{III}B^V$ электронике [5]. Однако в недавнем исследовании фотоэлектронных спектров валентной зоны атомно-чистой поверхности полупроводника *n*-GaAs было обнаружено, что облученный ионами Ag⁺ слой толщиной несколько нм изменяет тип проводимости и становится *p*-слоем [6]. Этот эффект проявляется в сближении вершины валентной зоны с уровнем Ферми и происходит в результате преимущественного распыления атомов мышьяка, обогащения облученного слоя галлием и образования положительно заряженных Ga-антисайт центров в результате заполнения части вакансий мышьяка атомами галлия [7]. Обнаруженный эффект принципиально отличается от известных процессов формирования радиационно-индуцированных дефектов *n*-типа E_1 (0.04 эВ), E_2 (0.14 эВ) и других вблизи зоны проводимости, связанных с образованием вакансий мышьяка V_{As} и наблюдавшихся при воздействии на поверхность *n*-GaAs водородной [8, 9],

гелиевой [10] и аргоновой плазмой [11], высокоэнергетическими α -частицами [12, 13], электронами [12, 14–16] и протонами [17, 18]. Формирование указанных дефектов не изменяло тип проводимости и увеличивало высоту барьера Шоттки при формировании диода Шоттки с предварительной обработкой поверхности n -GaAs плазмой.

Поскольку в работе [6] ионами Ag^+ облучали полупроводник n -типа, был сделан вывод о ионно-стимулированном образовании p - n -структуры. Этот вывод подтвержден обнаружением сателлитных линий глубокого n -слоя в дополнении к основным фотоэлектронным линиям спектров $\text{Ga}3d$ и $\text{As}3d$ модифицированного p -слоя [7]. В результате исследования темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) облученного образца, на лицевую и обратную сторону которого были нанесены металлические контакты, обнаружен диодный эффект [19]. Однако связанные с малой толщиной облученного p -слоя жесткие температурные ограничения не позволили использовать стандартную процедуру нанесения омических контактов. Поэтому вопрос о свойствах структуры с контактами остался исследованным не в полной мере, особенно в части оценки степени омичности контактов и их возможного вклада в обнаруженный диодный эффект.

В настоящей работе приведены данные дополнительного эксперимента по исследованию темновых ВАХ ионно-модифицированной поверхности n -GaAs с более совершенными металлическими контактами. Исследование ВАХ контрольного образца и сравнение полученных экспериментальных данных с модельными расчетами, выполненными в программном пакете Silvaco Atlas [20], позволили сделать вывод о преимущественно омическом характере металлических контактов, созданных “холодным” способом, и связи наблюдаемого диодного эффекта с ионно-индуцированным p - n -переходом, а не с металлическими контактами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была использована пластина GaAs(100) n -типа ($n = 1.25\text{--}2.50 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Образец облучали ионами Ag^+ с энергией $E_i = 2500 \text{ эВ}$ в сверхвысоком вакууме ($\sim 5 \times 10^{-10}$ торр) электронного спектрометра Leybold-AG. Плотность дозы облучения (флуенс) $Q \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ была достаточной для удаления слоя естественного оксида и формирования ионно-модифицированного p -слоя, расположенного на немодифицированном полупроводнике n -типа. Отсутствие кислорода в приповерхностном слое образца контролировали по спектрам ОКВВ оже-электронов.

Темновые ВАХ измеряли при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на зондовой станции MDS с использованием источника-измерителя Keithly 2635. Для этого на обратную сторону облученного образца и обе стороны необлученного (контрольного) образца были нанесены усиленные золотом многослойные омические контакты по методике, изложенной в работе [21]. Металлические контакты общей толщиной не более 0.2 мкм наносили напылением в высоком вакууме ($\sim 5 \times 10^{-7}$ торр). Контакт AgMn-Ni-Au наносили на лицевую (p -типа) сторону образца, а контакт AuGe-Ni-Au — на тыльную (n -типа) и на обе стороны контрольного образца. В отличие от стандартной методики нанесения омических контактов, отжиг, увеличивающий адгезию, не проводили. Из-за термоиспарительных источников потоков атомов металлов температура образца отличалась от комнатной, но не превышала 100°C . “Холодное” нанесение металлических контактов исключало эффективную диффузию атомов металла в сверхтонкий p -слой и его металлизацию. Для уменьшения толщины остаточного оксидного слоя перед нанесением контактов поверхности облученной пластины подвергали химическому травлению и промывке. Интервал времени между промывкой и помещением образца в вакуум было сокращено по сравнению с нашим предыдущим экспериментом [19], что позволило уменьшить толщину слоя естественного оксида с обычных 2–3 нм [22–24] до 0.7 нм [23]. После нанесения контактов пластина была разрезана на установке дисковой резки на несколько образцов площадью 1–2 мм². Для целостности изложения данные настоящего эксперимента (эксперимент 2) с двумя опытными и одним контрольным образцами приведены в сравнении с данными ранее выполненного эксперимента [19] (эксперимент 1) с тремя опытными и контрольными образцами. В обоих экспериментах контакты наносили “холодным” способом.

Моделирование ВАХ образцов с описанной выше структурой было выполнено с помощью программного пакета Silvaco Atlas TCAD [20]. В расчетах использовали модели безызлучательной рекомбинации Шокли–Рида–Холла [25, 26], сужения ширины запрещенной зоны [27], а также статистику Ферми–Дирака. В применяемых моделях для GaAs при $T = 300 \text{ К}$ были использованы параметры из работы [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Толщину модифицированного слоя, использованную при моделировании, оценивали по профилю распределения аргона, имплантированного в GaAs, и близкому к нему профилю точечных дефектов, образующихся при бомбардировке.

ровке ионами Ag^+ с энергий $E_i = 2500$ эВ, которые рассчитывали с помощью программы TRIM [29]. Следует отметить, что после облучения имплантированный аргон практически полностью покидает тонкий модифицированный слой, а остающиеся химически нейтральные атомы не влияют на свойства слоя [4]. Профиль плотности дефектов приведен на рис. 1 (сверху). За толщину *p*-слоя взята ширина распределения профиля концентрации имплантированного аргона на половине высоты $d = 7.2$ нм $\sim 2R_p$, где R_p – проекционная глубина, или глубина, соответствующая максимуму плотности имплантированных ионов. Из рис. 1 видно, что на глубине *d* плотность дефектов уменьшается на полпорядка. Как показали измерения профиля *p-n*-структуры методом фотоэлектронной спектроскопии с варьированием глубины зондирования [30], данная оценка оказалась весьма точной для слоя, облученного ионами Ag^+ несколько меньшей энергии ($E_i = 1500$ эВ). Поэтому показанная в нижней части рис. 1 идеализированная зонная диаграмма исследуемой *p-n*-структуры с переходом в области $d \sim 7$ нм представляется близкой к реальной. Пунктирной прямой обозначено положение уровня Ферми. В приповерхностной области, где концентрация имплантированных ионов высока, к уровню Ферми примыкает “вершина” валентной зоны, а в глубоком слабо модифицированном слое – “дно” зоны проводимости. Резкий по сравнению с шириной профиля *p-n*-переход формируется в узкой области, в которой концентрация ионно-индуцированных акцепторов начинает превышать плотность исходной легирующей *n*-примеси (Si) [7, 30].

На рис. 2 показаны темновые ВАХ трех структур из серии ионно-модифицированных образцов *p-n*-GaAs, которые были получены из одной пластины в эксперименте 1 [19]. Для прямой ветви ВАХ характерен экспоненциальный рост, а разница токов в прямом и обратном направлениях достигает двух порядков. В то же время прямая и обратная ветви ВАХ контрольного образца *n*-GaAs совпадают по величине. Эти данные свидетельствуют о наличии диодного эффекта в исследуемой структуре. Таким образом, было установлено, что *p-n*-структура, сформированная бомбардировкой поверхности *n*-GaAs низкоэнергетическими ионами Ag^+ и снабженная “холодными” металлическими контактами, демонстрирует ярко выраженный диодный эффект. Однако данные эксперимента 1 [19] характеризуются недостаточной воспроизводимостью и узкой (до 0.1–0.15 В) областью экспоненциального роста. Ряд образцов оказался неудачным из-за отслаивания металлического слоя или плохого контакта с ним. ВАХ контрольного образца существенно отклонялась от линейной зависимости, а

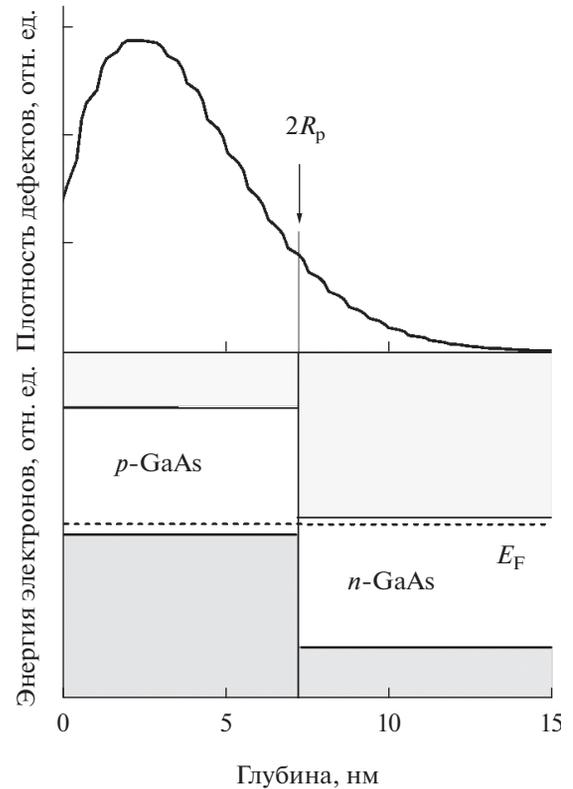


Рис. 1. Профиль распределения плотности точечных дефектов, образующихся при бомбардировке GaAs ионами Ag^+ с энергий $E_i = 2500$ эВ (верхняя часть) в сопоставлении с идеализированной зонной диаграммой *p-n*-структуры, образованной на поверхности *n*-GaAs бомбардировкой ионами Ag^+ (нижняя часть). Центр области *p-n*-перехода отмечен вертикальной линией на уровне $d = 2R_p$, где R_p – проекционная глубина, соответствующая максимальной концентрации имплантированных ионов.

анализ ВАХ опытных образцов не был подкреплен расчетами.

Выполненный в настоящей работе эксперимент 2 лишен многих из перечисленных недостатков благодаря более совершенной технологии “холодного” нанесения контактов, включавшей дальнейшее уменьшение толщины оксидного слоя. На рис. 3 приведены темновые ВАХ двух опытных образцов в сравнении с ВАХ контрольного образца *n*-GaAs (точки). Видно (рис. 3а), что отношение величин прямого и обратного токов в ионно-модифицированных образцах достигает трех порядков в значительно более широкой области напряжений, простирающейся до 0.7 В (рис. 4). В то же время ветви ВАХ контрольного образца совпадают. ВАХ двух исследованных образцов (рис. 3а, кривые 3 и 4) свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости. Таким образом, в эксперименте 2 ионно-модифицированные образцы показали еще более сильный диодный эф-

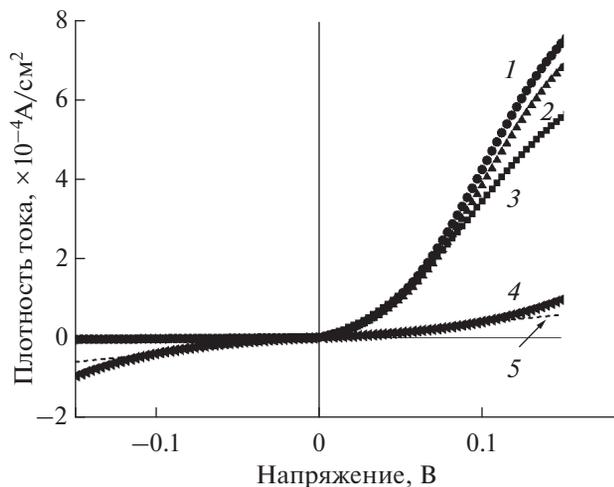


Рис. 2. Темновые ВАХ серии (1–3) ионно-модифицированных образцов и необлученного n -GaAs (4) по данным эксперимента 1. Экспериментальная (4) и модельная (5) ВАХ необлученного n -GaAs уменьшены в 500 раз.

фект в значительно более широкой области напряжений, а контрольный образец – нет. Более широкая область диодного эффекта, по-видимому, связана с лучшей адгезией металлического слоя с лицевой поверхностью исследуемых образцов и косвенно свидетельствует о формировании p – n -перехода, а не диода Шоттки, для которого типичная область напряжений прямой ветви, как известно, в 2–3 раза уже. Однако ВАХ контрольного образца заметно отличается от расчетной линейной зависимости омического контакта, также показанной на рис. 3а (кривая 2). Поэтому эти ВАХ необходимо рассмотреть более подробно в линейном масштабе.

Приведенное на рис. 3б сравнение в линейном масштабе ВАХ контрольного образца n -GaAs (треугольники) с расчетной линейной зависимостью для соответствующего омического контакта (сплошная линия) показывает, что зависимости существенно отличаются в области малых напряжений ($U < 0.1$ В), а при увеличении напряжения выше порогового значения ($U > 0.1$ В) экспериментальная ВАХ может быть описана практически линейной зависимостью (пунктирная линия). Отклонение ВАХ контрольного образца от линейной зависимости в области малых напряжений, очевидно, связано с наличием тонкого остаточного слоя естественного оксида, который не исчезает без отжига контактов. Отражение электронов от барьера оксидного слоя резко уменьшает ток в области ниже порога $U = 0.1$ В. Однако малая толщина оксидного слоя (~ 0.7 нм [23]) обеспечивает достаточно эффективное туннелирование электронов, ускоренных напряжением $U > 0.1$ В.

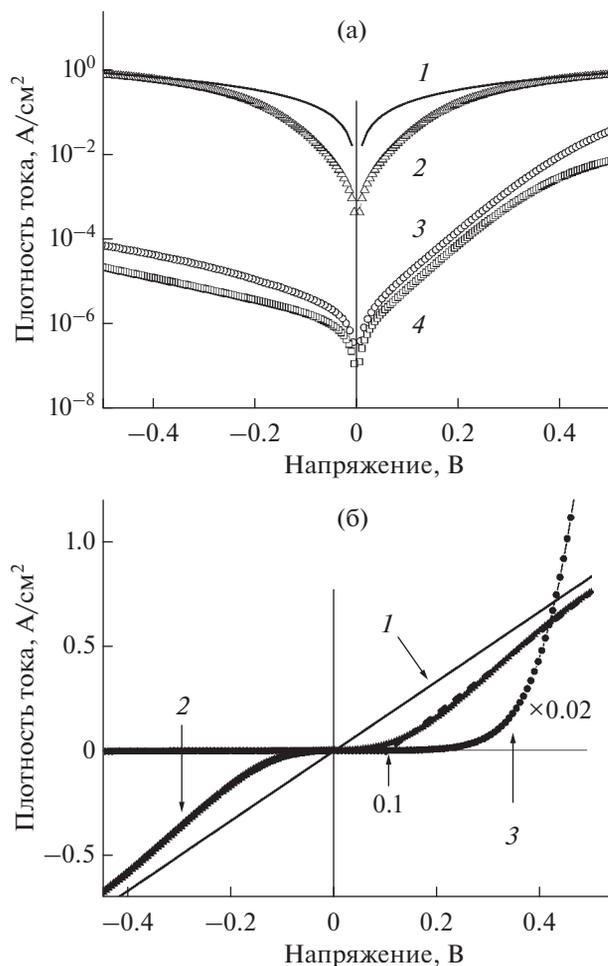


Рис. 3. Темновые ВАХ омического контакта для n -GaAs (1, расчет), контрольного необлученного образца n -GaAs (2) и опытных облученных образцов (3) и (4) в полулогарифмическом (а) и линейном (б) масштабах на основе данных эксперимента 2. Кривая 3 в линейном масштабе (б) увеличена в 50 раз для удобства сравнения.

Важной особенностью ВАХ контрольного образца является высокая плотность тока в области $U > 0.1$ В, достигающая значений омического контакта. Такое поведение ВАХ никак не может быть связано с формированием барьеров Шоттки на лицевой и обратной сторонах контрольного образца с образованием двух включенных навстречу Шоттки-контактов. В этом случае величина тока в обеих ветвях соответствовала бы обратной ветви ВАХ диода Шоттки. Плотностью такого тока была бы меньше наблюдаемой на 2–3 порядка, если взять в качестве ориентира обратную ветвь диодной ВАХ опытного образца (рис. 3) или расчетную ВАХ двух включенных навстречу диодов Шоттки, приведенную на рис. 4а (кривая 1). На последнем рис. 4 в полулогарифмическом масштабе показаны расчетные прямые ветви двух включенных навстречу барьеров Шоттки на n -GaAs

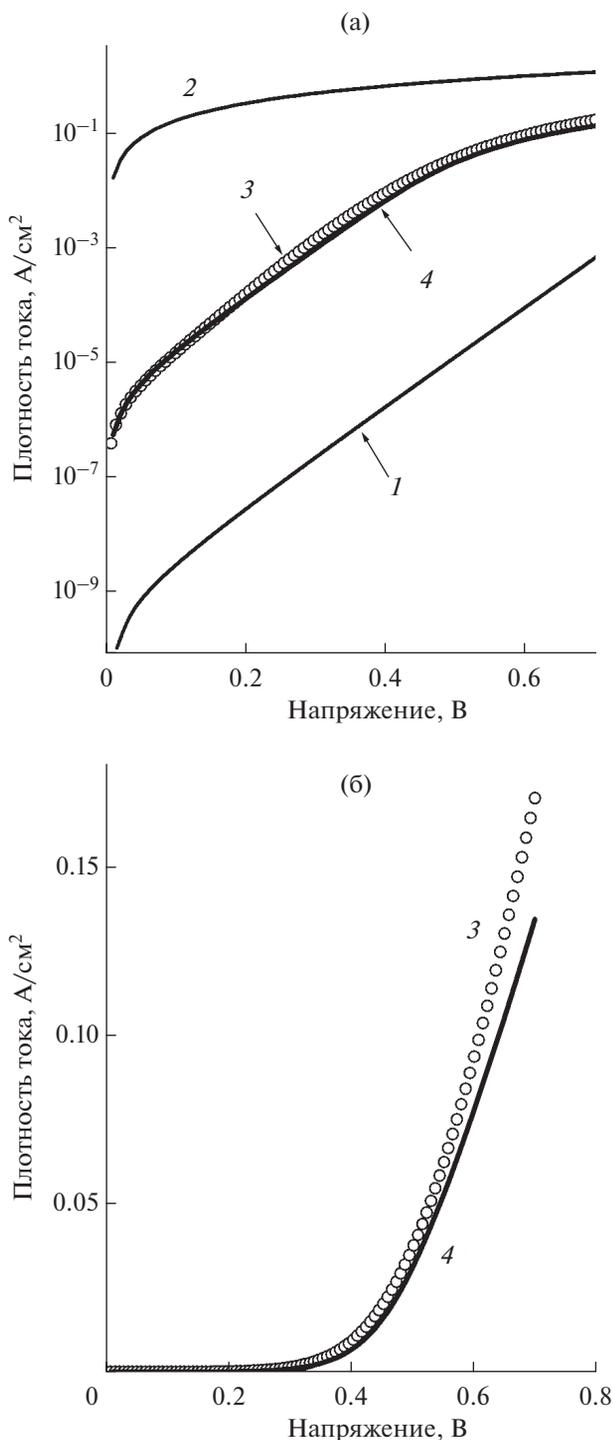


Рис. 4. Прямые ветви темновых ВАХ опытного облученного образца (3) и модельные ВАХ *p-n* GaAs перехода (4), двух включенных навстречу барьеров Шоттки на *n*-GaAs (1) и омического контакта на *n*-GaAs (2) в полулогарифмическом (а) и линейном (б) масштабах на основе данных эксперимента 2.

(кривая 1) и омического контакта на *n*-GaAs (кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что включенный навстречу барьер Шоттки уменьшает

протекающий через него ток на несколько порядков. Поэтому формирование идеальных Шоттки-контактов можно исключить из анализа и сделать вывод о том, что контакты контрольного образца имеют в значительной мере омический характер.

Приведенные на рис. 3 прямая и обратная ветви ВАХ опытных образцов (кривые 3 и 4) также свидетельствуют об отсутствии ярко выраженных барьеров Шоттки и обусловленности наблюдаемого диодного эффекта ионно-индуцированным *p-n*-переходом. В самом деле, если бы металлические контакты сформировали барьеры Шоттки на какой-либо одной (*p*- или *n*-) или на обеих сторонах опытного образца, то во всех этих случаях направление ветвей ВАХ поменялось бы на противоположное: большой ток потек бы при отрицательном напряжении, что не соответствует экспериментальным данным.

Вывод об определяющей роли ионно-индуцированного *p-n*-перехода в формировании экспериментальной ВАХ подтверждается ее сравнением с модельной ВАХ. Обе кривые – экспериментальная (3) и расчетная (4) – показаны на рис. 4 в полулогарифмическом (а) и линейном (б) масштабах. Модельную ВАХ рассчитывали для показанной на рис. 1 *p-n*-GaAs структуры с омическими контактами. Экспериментальная ВАХ (кривая 3) демонстрирует экспоненциальную зависимость в широкой области напряжений (до 0.7 В), в которой есть два участка с различным наклоном. Наличие двух разных участков указывает на вклады двух разных механизмов токопрохождения. Поэтому расчет проводили по двухэкспоненциальной модели [31, 32], предполагающей преимущественное действие двух механизмов токопрохождения в области относительно низких напряжений, а именно: механизм рекомбинационного тока (Саа-Нойса–Шокли) [33] и диффузионный механизм (Шокли) [34]. Оба механизма связаны с дефектами и легирующими примесями. Показанная на рис. 4 модельная кривая ВАХ (кривая 4) хорошо описывает экспериментальную (кривая 3), подтверждая образование полупроводникового *p-n*-перехода с преимущественно омическими контактами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы ВАХ *p-n*-структуры, возникающей на поверхности *n*-GaAs под действием химически нейтральных низкоэнергетических ионов аргона. Для измерения ВАХ была разработана методика “холодного” нанесения многослойных металлических контактов на предельно тонкий (~10 нм) ионно-модифицированный слой. ВАХ контрольного необлученного образца оказалась практически линейной в области напряжений $U > 0.1$ В, что указывает на преимущественно омический характер металлических

контактов. На экспериментальных ВАХ обнаружили диодный эффект с отношением величины прямого тока к обратному до трех порядков в области напряжений до 0.7 В. Моделирование ВАХ подтвердило преимущественно омический характер контактов, показало обусловленность диодного эффекта созданным $p-n$ -переходом и выявило действие двух механизмов токопрохождения: рекомбинационного и диффузионного. Таким образом, было показано, что бомбардировка поверхности n -GaAs низкоэнергетическими ионами Ag^+ приводит к формированию $p-n$ -структуры с $p-n$ -переходом, демонстрирующим ярко выраженный диодный эффект. Рассматриваемый эффект ограничивает использование низкоэнергетических ионов аргона в приготовлении атомно-чистой поверхности полупроводников на основе GaAs для их исследования поверхностно-чувствительными методами, поскольку вместо однородного материала на поверхности образуется $p-n$ -структура.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (№ 17-19-01200-П).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Czanderna A.W., Lu C.* // Methods Phenomena. 1984. V. 7. P. 1. <https://www.doi.org/10.1016/B978-0-444-42277-4.50007-7>
2. *Nix R.* Surface Science. Chapter 5. Surface Analytical Techniques. London, 2021.
3. *Briggs D., Seah M.P.* // Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. N.Y.: John Wiley & Sons, 1983. P. 533. https://www.doi.org/10.1002/sia.74006061_1
4. *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F.* // Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Minnesota, USA. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie. 1979. P. 190. <https://www.doi.org/org/10.1002/sia.740030412>
5. *Vaca A.G., Ashby C.I.H.* // Fabrication of GaAs devices. London, UK: IET, 2005. P. 368. <https://www.doi.org/10.1049/PBEP006E>
6. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Nikonov S.Yu., Solonitsyna A.P., Marchenko D.E.* // EPL. 2018. V. 122. P. 27002. <https://www.doi.org/10.1209/0295-5075/122/27002>
7. *Mikoushkin V.M., Makarevskaya E.A., Brzhezinskaya M.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 539. P. 148273. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148273>
8. *Cho H.Y., Kim E.K., Min S., Kim J.B., Jang J.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. P. 856. <https://www.doi.org/10.1063/1.100094>
9. *Leitch A.W.R., Prescha Th., Weber J.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 14400. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.14400>
10. *Auret F.D., Meyer W.E., Deenapanray P.N.K., Goodman S.A., Myburg G., Murtagh M., Shu-Ren Ye, Crean G.M.* // J. Appl. Phys. 1998. 1992. V. 84. P. 1973. <https://www.doi.org/10.1063/1.368329>
11. *Venter A., Nyamhere C., Botha J.R., Auret F.D., Janse van Rensburg P.J., Meyer W.E., Coelho S.M.M., Kolkovsky V.I.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 013703. <https://www.doi.org/10.1063/1.3673322>
12. *Auret F.D., Goodman S.A., Myburg G., Meyer W.E.* // Appl. Phys. A: Solids Surf. 1993. V. 56. P. 547. <https://www.doi.org/10.1007/BF00331403>
13. *Jayavel P., Kumar J., Santhakumar K., Magudapathy P., Nair K.G.M.* // Vacuum. 2000. V. 57. P. 51. [https://www.doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00211-0](https://www.doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00211-0)
14. *Ziebro B., Hemsley J.W., Look D.C.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 78. <https://www.doi.org/10.1063/1.352098>
15. *Pons D., Bourgoin J.C.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 3839. <https://www.doi.org/10.1088/0022-3719/18/20/012>
16. *Auret F.D., Bredell L.J., Myburg G., Barnard W.O.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 80.
17. *Goodman S.A., Auret F.D., Meyer W.E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 90. P. 349. [https://www.doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95569-7](https://www.doi.org/10.1016/0168-583X(94)95569-7)
18. *Zhan F., Hu J., Zhang Y., Lu F.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 8257. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.092>
19. *Mikoushkin V.M., Kalinovskii V.S., Kontrosh E.V., Makarevskaya E.A.* // Semiconductors. 2019. V. 53. № 14. P. 56. <https://www.doi.org/10.1134/S1063782619140136>
20. *Galal A.* / Silvaco Atlas User's Manual Device Simulation Software. Santa Clara, CA: Silvaco Inc., 2016. http://ridl.cfd.rit.edu/products/Manuals/Silvaco/atlas_users.pdf
21. *Малевская А.В., Калиновский В.С., Ильинская Н.Д., Малевский Д.А., Контрош Е.В., Шварц М.З., Андреев В.М.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. P. 1211. <https://www.doi.org/10.21883/JTF.2018.08.46311.2591>
22. *Surdu-Bob C.C., Saied S.O., Sullivan J.L.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 183. P. 126. <https://www.doi.org/10.1117/12.2033679>
23. *Feng L., Zhang L., Liu H., Gao X., Miao Z., Cheng H.C., Wang L., Niu S.* // Proc. SPIE. 2013. V. 89120N. <https://www.doi.org/10.1117/12.2033679>
24. *Mikoushkin V.M., Bryzgalov V.V., Makarevskaya E.A., Solonitsyna A.P., Marchenko D.E.* // Semiconductors. 2018. V. 52. P. 2057. <https://www.doi.org/10.1134/S1063782618160194>
25. *Shockley W., Read W.T.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 835. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.87.835>
26. *Hall R.N.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 387. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.87.387>
27. *Slotboom J.W., De Graaf H.C.* // Solid State Electronics. 1976. V. 19. P. 857. [https://www.doi.org/10.1016/0038-1101\(76\)90043-5](https://www.doi.org/10.1016/0038-1101(76)90043-5)

28. *Kilway R.I.I.* // Five-junction solar cell optimization using Silvaco ATLAS. United States: Naval Postgraduate School Monterey, 2017. P. 100.
29. *Ziegler J.F., Manoyan J.M.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1988. V. 35. P. 215.
[https://www.doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90273-X](https://www.doi.org/10.1016/0168-583X(88)90273-X)
30. *Mikoushkin V.M., Makarevskaya E.A., Solonitsyna A.P., Brzhezinskaya M.* // Semiconductors. 2020. V. 54. №12. P. 1702.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782620120222>
31. *Sze S.M.* // Physics of Semiconductor Devices. New York: John Wiley&Sons, 1981. P. 815.
<https://www.doi.org/10.1002/0470068329>
32. *Андреев В.М., Евстропов В.В., Калиновский В.С., Лантратов В.М., Хвостиков В.П.* // 2007. Т. 41. № 6. С. 756.
33. *Sah C.T., Noyce R.N., Shockley W.* // Proc. IRE. 1957. V. 45. P. 1228.
<https://www.doi.org/10.1109/JRPROC.1957.278528>
34. *Shockley W.* // Bell System Technical J. 1949. V. 28. № 3. P. 435.

p - n Structure Formed on the n -GaAs Surface by Low-Energy Ar⁺ Ions

E. A. Makarevskaya¹*, D. A. Novikov¹, V. M. Mikoushkin¹, V. S. Kalinovskii¹,
E. V. Kontrosh¹, I. A. Tolkachev¹, K. K. Prudchenko¹

¹*Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia*

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

Electrical properties of the p - n structure created on the n -GaAs surface by Ar⁺ ions with energy $E_i = 2500$ eV have been studied by measuring current-voltage characteristics. To avoid metallization of a thin (~10 nm) ion-modified p -layer, multilayer metal contacts were deposited to the face and back sides of the sample at room temperature. The diode effect with forward-to-reverse current ratio up to three orders of magnitude in the voltage range as high as 0.7 eV was observed contrary to the reference unirradiated sample. Linear dependence of the most of the current-voltage characteristics of the control non-irradiated sample and agreement of the experimental current-voltage characteristics with calculated ones for the ion-induced p - n -structure evidence for the predominantly ohmic nature of the metallic contacts and for the conditionality of the observed diode effect by the ion-induced p - n -structure. An analysis of two regions with different slopes in current-voltage characteristics revealed the effect of two current transport mechanisms: recombination and diffusion. The considered effect of ion-induced formation of a p - n -structure limits the use of low-energy argon ions in the preparation of an atomically clean surface of n -GaAs based semiconductors for their study by surface-sensitive methods, since a p - n -structure is formed on the surface instead of a homogeneous material.

Keywords: GaAs, ion implantation, surface modification, Ar⁺ ion beam, defects, p - n -structure, p - n -junction, current-voltage characteristic, ohmic contact.

УДК 537.533.9:620.187:51-73

О МОДЕЛИРОВАНИИ И КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ШИРОКИМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ В ОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МИШЕНЯХ

© 2022 г. М. А. Степович^а, *, Д. В. Туртин^б, В. В. Калманович^а^аКалужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, Калуга, 248023 Россия^бРоссийский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Ивановский филиал, Иваново, 153025 Россия

*e-mail: m.stepovich@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 22.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Рассмотрены некоторые аспекты математического моделирования и качественного анализа стационарных процессов диффузии, обусловленной взаимодействием широких пучков электронов с однородными полубесконечными полупроводниковыми мишенями. Использование широких пучков электронов, падающих нормально на поверхность мишени, позволило свести задачу моделирования диффузии неравновесных неосновных носителей заряда к одномерной. Рассмотрение проведено для электронных пучков с энергией от нескольких единиц до нескольких сотен кэВ. Изучены две математические модели: классическая математическая модель так называемой коллективной диффузии и так называемая модель независимых источников. В первой модели рассматривается дифференциальное уравнение диффузии, решением которого является функция, описывающая распределение неравновесных носителей заряда в объеме полупроводника. Во второй модели рассматривается дифференциальное уравнение диффузии, описывающее распределение носителей заряда, генерированных в объеме полупроводника бесконечно тонкой плоскостью, параллельной поверхности мишени. Для второй модели искомое распределение носителей заряда по глубине находится путем суммирования распределений, полученных от каждой бесконечно тонкой плоскости. Для обеих математических моделей показано, что небольшое изменение условий эксперимента приводит к небольшому изменению распределения неосновных носителей заряда по глубине мишени. Для обеих моделей приведены оценки влияния условий проведения эксперимента на распределение неравновесных неосновных носителей заряда в результате их диффузии в полупроводнике.

Ключевые слова: широкий электронный пучок, полупроводниковая мишень, взаимодействие, неравновесные неосновные носители заряда, диффузия, качественные оценки.

DOI: 10.31857/S1028096022080179

ВВЕДЕНИЕ

При проектировании микро- и нанoeлектронных систем, работающих в условиях воздействия на них потоков заряженных частиц и/или электромагнитного излучения, или использовании этих явлений в электронно-зондовых технологиях, в том числе для диагностики таких объектов, одной из важных задач является оценка степени внешнего воздействия на эти системы. В некоторых случаях для решения таких задач используют методы математического моделирования, поскольку регистрация информативных сигналов от реальных объектов может быть затруднена. В материаловедении полупроводников при исследовании с использованием пучков электронов с энергией несколько кэВ наиболее часто (пожалуй, за исключением рентгеноспектрального микроанализа) в качестве информативного регистрируют сигнал,

связанный с генерацией и диффузией в полупроводниковой мишени неравновесных неосновных носителей заряда, и/или регистрируют сигналы, характеристики которых существенно зависят от распределения таких носителей: например ток, наведенный электронным зондом, или катодолюминесценция [1–3]. Ранее [4–6] вопросы оценки влияния условий внешнего воздействия на распределение неосновных носителей заряда в результате их диффузии в полупроводнике рассматривали лишь в случае остро сфокусированных пучков — изучали нестационарную диффузию носителей заряда методом времяпролетной катодолюминесценции полупроводников [5, 7–9]. Для широких электронных пучков такая задача не решалась, за исключением частного случая [10]. В настоящей работе для решения подобной задачи рассмотрены математические модели диф-

фузии неравновесных неосновных носителей заряда, генерированных широким пучком электронов с энергией несколько кэВ в однородных полупроводниковых мишенях.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Математическая модель коллективной диффузии

Математическая модель одномерной коллективной диффузии неравновесных неосновных носителей заряда, генерируемых широким электронным пучком в однородной полубесконечной полупроводниковой мишени, имеет вид [11–13]:

$$D \frac{d^2 \Delta p(z)}{dz^2} - \frac{\Delta p(z)}{\tau} = -(z), \quad (1)$$

$$\frac{d\Delta p(0)}{dz} = v_s \Delta p(0), \quad \Delta p(\infty) = 0. \quad (2)$$

Здесь функция $\Delta p(z)$ описывает искомое распределение носителей заряда по глубине мишени в результате их диффузии, z – координата, отсчитываемая от плоской поверхности вглубь полупроводника, $\rho(z)$ – концентрация генерированных неосновных носителей заряда на глубине z до их диффузии, а D , τ , v_s – коэффициент диффузии, время жизни и скорость поверхностной рекомбинации носителей заряда соответственно.

Зависимость от координаты концентрации носителей заряда, генерированных широким электронным пучком в однородной полупроводниковой мишени $\rho(z)$, может быть найдена из выражения для плотности энергии электронного пучка $\rho^*(z)$, выделяемой в мишени в единицу времени до начала процесса диффузии, путем деления $\rho^*(z)$ на энергию образования электронно-дырочной пары (она приблизительно равна трем ширинам запрещенной зоны полупроводника). В случае широкого электронного пучка $\rho^*(z)$ можно найти по формуле [3, 14, 15]:

$$\rho^*(z) = \frac{1.085(1-\eta)P_0}{\sqrt{\pi}z_{ms}(1-\eta+\eta z_{ss}/z_{ms})} \times \left\{ \exp\left[-\left(\frac{z-z_{ms}}{z_{ms}}\right)^2\right] + \frac{\eta}{1-\eta} \exp\left[-\left(\frac{z-z_{ss}}{z_{ss}}\right)^2\right] \right\}.$$

Здесь P_0 – мощность электронного пучка, рассеянная в мишени, z_{ms} – глубина максимальных потерь энергии первичными электронами, испытавшими малоугловое рассеяние, z_{ss} – глубина максимальных потерь энергии обратного рассеянными электронами, $z_{ss} = Z^{-1/3}z_{ms}$, Z – атомный номер вещества мишени, η – коэффициент обратного рассеяния электронов пучка, $\eta = 0.24eZ^{1.67}/A$, A – относительная атомная масса вещества мишени.

Для зондирующих электронов с энергией E_0 [кэВ], падающих перпендикулярно поверхности мишени с плотностью ρ_0 [г/см³], z_{ms} можно выразить через полный путь электронов пучка R в твердом теле [16]:

$$z_{ms} [\text{мкм}] = \frac{R}{2} \left[1 - \left(\frac{C\gamma}{1+\gamma} \right)^2 \right],$$

$$R [\text{мкм}] = \frac{2.76 \times 10^{-2} A E_0^{5/3} (1 + 0.978 \times 10^{-3} E_0)^{5/3}}{0Z^{8/9} (1 + 1.957 \times 10^{-3} E_0)^{1/3}}.$$

Здесь $\gamma = 0.187Z$, $C \approx 1.1$. Решение задачи (1), (2) приведено в [12].

Отметим также, что использование широкого пучка электронов позволяет не рассматривать вопросы, связанные с нагревом полупроводниковой мишени, что может быть необходимо при использовании остро сфокусированного электронного зонда, даже при использовании электронов низких энергий [17–19].

Математическая модель независимых источников

Диффузию неосновных носителей заряда, генерированных в полупроводниковой мишени электронным пучком, можно моделировать с использованием модели независимых источников, согласно которой на диффузию носителей из любого микрообъема полупроводника не оказывают влияния другие электроны или дырки из других микрообластей материала. В этом случае при одномерной диффузии в полубесконечном полупроводнике распределение избыточных носителей заряда по глубине $\Delta p(z)$ дается выражением:

$$\Delta p(z) = \int_0^\infty \Delta p(z, z_0) dz_0.$$

Функция $\Delta p(z, z_0)$ описывает распределение по глубине неосновных носителей заряда, генерированных плоским бесконечно тонким источником, находящимся на глубине z_0 , $z_0 \in [0, \infty)$; z – координата, отсчитываемая от плоской поверхности вглубь полупроводника.

Распределение $\Delta p(z, z_0)$ находится как решение дифференциального уравнения

$$D \frac{d^2 \Delta p(z, z_0)}{dz^2} - \frac{\Delta p(z, z_0)}{\tau} = -(z) \delta(z - z_0) \quad (3)$$

с граничными условиями:

$$D \frac{d\Delta p(0, z_0)}{dz} = v_s \Delta p(0, z_0), \quad \Delta p(\infty, z_0) = 0. \quad (4)$$

Здесь $\rho(z)$ пропорционально плотности энергии первичного электронного пучка, рассеянной в тонком слое мишени, а D , τ и v_s – электрофизиче-

ческие параметры полупроводниковой мишени: коэффициент диффузии, время жизни и скорость поверхностной рекомбинации неосновных носителей заряда соответственно, $\delta(z - z_0)$ – дельта-функция.

Решение задачи (3), (4) приведено в [3, 20]. Отметим, что данный подход также использовался для нахождения распределений неосновных носителей заряда в результате их диффузии в двух- [21, 22] и трехслойных [23, 24] мишенях.

ОЦЕНКИ

Модель коллективной диффузии

Решение этой задачи приведено в [12]. Однако оно может быть записано и в ином виде, более удобном для получения оценок. Используя метод вариации произвольной постоянной, запишем решение задачи (1) в виде [10]:

$$\Delta p(z) = A_1 \exp(\sqrt{\sigma}z) + B_1 \exp(-\sqrt{\sigma}z) - \frac{1}{D\sqrt{\sigma}} \int_0^z \rho(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{\sigma}(z - \xi)] d\xi.$$

Здесь A_1 и B_1 – произвольные постоянные, которые могут быть определены из граничных условий.

Учтем влияние условий проведения эксперимента на распределение неравновесных неосновных носителей заряда в результате их диффузии в полупроводнике. При различных внешних воздействиях на изучаемый полупроводник в математической модели будем иметь различные функции

$\rho(z)$ в правой части дифференциального уравнения (1) и, соответственно, два различных его решения.

Пусть

$$|\rho_2(z) - \rho_1(z)| \leq \varepsilon. \tag{5}$$

Тогда для решений $\Delta p_1(z)$, $\Delta p_2(z)$ получим:

$$\begin{aligned} \Delta p_1(z) &= A_1 \exp(\sqrt{\sigma}z) + B_1 \exp(-\sqrt{\sigma}z) - \frac{1}{D\sqrt{\sigma}} \int_0^z \rho_1(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{\sigma}(z - \xi)] d\xi, \\ \Delta p_2(z) &= A_1 \exp(\sqrt{\sigma}z) + B_1 \exp(-\sqrt{\sigma}z) - \frac{1}{D\sqrt{\sigma}} \int_0^z \rho_2(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{\sigma}(z - \xi)] d\xi. \end{aligned}$$

Вычитая первое равенство из второго и учитывая оценку (5), имеем:

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| \leq \varepsilon \frac{1}{D\sqrt{\sigma}} \int_0^z \operatorname{sh}[\sqrt{\sigma}(z - \xi)] d\xi.$$

Тогда для всех $0 \leq z \leq l$ справедлива оценка:

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| \leq c\varepsilon, \quad c = \frac{1}{D\sigma} [\operatorname{ch}(l\sqrt{\sigma}) - 1].$$

Здесь l – толщина реальной мишени.

Модель независимых источников

Решение этой задачи имеет вид [3, 20]:

$$\begin{aligned} \Delta p(z, z_0) &= \\ &= \begin{cases} \frac{(z_0)\tau}{2L} \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \right] \quad \forall z \in [0, z_0], \\ \frac{(z_0)\tau}{2L} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z_0}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \right] \quad \forall z \in [z_0, \infty). \end{cases} \end{aligned}$$

Здесь $L = (D\tau)^{1/2}$ – диффузионная длина неосновных носителей заряда, а $S = v_s L / D$ – приведенная скорость их поверхностной рекомбинации.

Пусть $\Delta p_1(z, z_0)$ – решение уравнения

$$D \frac{d^2 \Delta p_1(z, z_0)}{dz^2} - \frac{\Delta p_1(z, z_0)}{\tau} = -\rho_1(z) \delta(z - z_0),$$

с граничными условиями (4), $\Delta p_2(z, z_0)$ – решение уравнения

$$D \frac{d^2 \Delta p_2(z, z_0)}{dz^2} - \frac{\Delta p_2(z, z_0)}{\tau} = -\rho_2(z) \delta(z - z_0),$$

с граничными условиями (4), и, аналогично рассмотренной выше модели коллективного движения, пусть для всех $z \geq 0$ справедливо (5). Тогда для функций $\Delta p_1(z, z_0)$ и $\Delta p_2(z, z_0)$ имеем:

$$\begin{aligned} \Delta p_1(z, z_0) &= \frac{\rho_1(z_0)\tau}{2L} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \right], \\ \Delta p_2(z, z_0) &= \frac{\rho_2(z_0)\tau}{2L} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \right], \end{aligned}$$

откуда

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{|\rho_2(z_0) - \rho_1(z_0)|\tau}{2L} \times \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \right].$$

Применив оценку (5) для $z \in [0, z_0]$, получим:

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{\varepsilon\tau}{L} \exp\left(-\frac{z_0 - z}{L}\right). \quad (6)$$

Тогда для функций $\Delta p_1(z, z_0)$ и $\Delta p_2(z, z_0)$ имеем:

$$\begin{aligned} \Delta p_1(z, z_0) &= \frac{\rho_1(z_0)\tau}{2L} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z_0}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \right], \\ \Delta p_2(z, z_0) &= \frac{\rho_2(z_0)\tau}{2L} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z_0}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \right], \end{aligned}$$

откуда

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{|\rho_2(z_0) - \rho_1(z_0)|\tau}{2L} \times \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \left[\exp\left(\frac{z_0}{L}\right) - \frac{S-1}{S+1} \exp\left(-\frac{z_0}{L}\right) \right].$$

Применив оценку (5) для $z \in [z_0, \infty)$, получим:

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{\varepsilon\tau}{L} \exp\left(-\frac{z - z_0}{L}\right). \quad (7)$$

Объединяя оценки (6) и (7), получим, что при всех $z \geq 0$

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{\varepsilon\tau}{L} \exp\left(-\frac{|z - z_0|}{L}\right), \quad (8)$$

откуда вытекает:

$$|\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| \leq \frac{\varepsilon\tau}{L}.$$

Оценим выражение:

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| = \int_0^{\infty} |\Delta p_2(z, z_0) - \Delta p_1(z, z_0)| dz_0.$$

Применив оценку (8), получим:

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| \leq \frac{\varepsilon\tau}{L} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{|z - z_0|}{L}\right) dz_0. \quad (9)$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{|z - z_0|}{L}\right) dz_0 &= \int_0^z \exp\left(\frac{z - z_0}{L}\right) dz_0 + \\ &+ \int_z^{\infty} \exp\left(\frac{z_0 - z}{L}\right) dz_0 = L \exp\left(-\frac{z}{L}\right), \end{aligned}$$

из (9) имеем:

$$|\Delta p_2(z) - \Delta p_1(z)| = \varepsilon\tau.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены математические модели стационарной диффузии неравновесных неосновных носителей заряда, генерируемых широким электронным пучком в однородных полупроводниковых материалах. Рассмотрены модели коллективного движения и независимых источников. Использование широких электронных пучков позволяет свести рассматриваемые задачи к одномерным и описать эти математические модели обыкновенными дифференциальными уравнениями. Получены оценки решений рассматриваемых задач, позволяющие использовать их в электронно-зондовых технологиях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применение / Ред. Жу У., Уанга Ж.Л. М.: БИНОМ, 2013. 582 с.
2. *Yacobi B.G., Holt D.B.* Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. N.Y.: Plenum Press, 1990. 354 p.
3. *Степович М.А.* Количественная катодолюминесцентная микроскопия прямозонных материалов полупроводниковой оптоэлектроники: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 351 с.
4. *Polyakov A.N., Smirnova A.N., Stepovich M.A., Turtin D.V.* // Lobachevskii J. Math. 2018. V. 39. № 2. P. 259. <https://doi.org/10.1134/S199508021802021X>
5. *Stepovich M.A., Turtin D.V., Seregina E.V., Kalmanovich V.V.* // ITM Web Conf. 2019. V. 30. P. 07014. <https://doi.org/10.1051/itmconf/20193007014>
6. *Stepovich M.A., Turtin D.V., Seregina E.V., Polyakov A.N.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1203. P. 012095. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1203/1/012095>
7. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 11. С. 35.
8. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 9. С. 1082.
9. *Поляков А.Н., Noltemeyer M., Hempel T., Christen J., Степович М.А.* // Прикладная физика. 2012. № 6. С. 41.
10. *Степович М.А., Туртин Д.В., Калманович В.В.* // Науч. тр. Калужского гос. ун-та им. К.Э. Циолковского. Естеств. и тех. науки. Калуга: КГУ им. К.Э. Циолковского, 2021. С. 219.

11. *Wittry D.B., Kyser D.F.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 375.
12. *Kyser D.F., Wittry D.B.* // J. Proc. IEEE. 1967. V. 55. № 3. P. 733.
13. *Rao-Sahib T.S., Wittry D.B.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 9. P. 3745.
14. *Мухеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 8. С. 1474.
15. *Мухеев Н.Н., Степович М.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 4. С. 20.
16. *Капая К., Окаята С.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1972. V. 5. № 1. P. 43.
17. *Амрастанов А.Н., Серегина Е.В., Степович М.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1304. <https://doi.org/10.1134/S036767651809003X>
18. *Амрастанов А.Н., Серегина Е.В., Степович М.А., Филиппов М.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 8. С. 48. <https://doi.org/10.1134/S0207352818080036>
19. *Stepovich M.A., Amrastanov A.N., Seregina E.V., Filipov M.N.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 955. P. 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/955/1/012040>
20. *Белов А.А., Петров В.И., Степович М.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 9. С. 13172.
21. *Степович М.А., Снопина М.Г., Хохлов А.Г.* // Прикладная физика. 2004. № 3. С. 61.
22. *Stepovich M.A., Khokhlov A.G., Snopina M.G.* // Proc. SPIE. 2004. V. 5398. P. 159.
23. *Снопина М.Г., Бурялова И.В., Петров В.И., Степович М.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 7. С. 1.
24. *Burylova I.V., Petrov V.I., Snopina M.G., Stepovich M.A.* // Semiconductors. 2007. V. 41. № 4. P. 444. <https://doi.org/10.1134/S1063782607040161>

On Simulation and Qualitative Analysis of Diffusion Processes Due to Wide Electron Beams in Homogeneous Semiconductor Targets

M. A. Stepovich^{1, *}, D. V. Turtin², V. V. Kalmanovich¹

¹*Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia*

²*Plekhanov Russian University of Economics, Ivanovo Branch, Ivanovo, 153025 Russia*

*e-mail: m.stepovich@rambler.ru

Some aspects of mathematical modeling and qualitative analysis of stationary diffusion processes caused by the interaction of wide electron beams with homogeneous semi-infinite semiconductor targets are considered. The use of wide electron beams incident normally on the target surface makes it possible to reduce the problem of modeling the diffusion of nonequilibrium minority charge carriers to a one-dimensional one. The consideration is carried out for electron beams with energies from several units to several hundreds of keV. Two mathematical models are studied: the classical mathematical model of the so-called collective diffusion and the so-called model of independent sources. The first model considers a differential diffusion equation, the solution of which is a function that describes the distribution of nonequilibrium charge carriers in the volume of a semiconductor. The second model considers a differential diffusion equation that describes the distribution of charge carriers generated in the volume of a semiconductor by an infinitely thin plane parallel to the target surface. For the second model, the desired depth distribution of charge carriers is found by summing the distributions obtained from each infinitely thin plane. For both mathematical models, it is shown that a small change in the experimental conditions leads to a small change in the distribution of minority charge carriers over the target depth. For both models, estimates are given for the influence of the experimental conditions on the distribution of nonequilibrium minority charge carriers as a result of their diffusion in the semiconductor.

Keywords: wide electron beam, semiconductor target, interaction, nonequilibrium minority charge carriers, diffusion, qualitative estimates.

УДК 004.85:004.94:544.478:544.723

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ СО С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОЧАСТИЦ Pd

© 2022 г. А. А. Терещенко^{a, *}, Д. М. Пашков^{a, b}, А. А. Гуда^{a, **},
С. А. Гуда^{a, b}, Ю. В. Русалев^a, А. В. Солдатов^a

^aМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^bИнститут математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича,
Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344058 Россия

*e-mail: tereshch1@gmail.com

**e-mail: guda@sfedu.ru

Поступила в редакцию 29.01.2022 г.

После доработки 07.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Исследована применимость методов машинного обучения для аппроксимации энергии связи адсорбатов монооксида углерода на наночастице палладия. Тренировку алгоритмов машинного обучения осуществляли с использованием выборки из структур, представляющих собой модели взаимодействия молекулы СО с разными участками нанокластера Pd₅₅ с варьируемым расстоянием от молекулы до поверхности, для которых методами теории функционала плотности была рассчитана энергия. Для структур из этой выборки были рассчитаны функции радиального распределения атомов палладия относительно атома углерода молекулы СО. Используя эти функции и их участки в качестве дескрипторов, была проверена эффективность различных алгоритмов машинного обучения таких как “градиентный бустинг”, “гребневая регрессия”, “экстремально случайные деревья” и метод опорных векторов для расчета энергии связи. На основании трех различных метрик установлено, что погрешность определения энергии связи была наименьшей при использовании метода опорных векторов: среднее абсолютное отклонение составило 0.093 эВ. Приведено сравнение эффективности использования различных отдельных участков функции распределения в качестве дескрипторов. Установлено, что для корректной аппроксимации энергии наиболее критичен учет участка функции радиального распределения от 1.5 до 2.5 Å.

Ключевые слова: машинное обучение, катализаторы, наночастицы, палладий, адсорбция, зондирующие молекулы, монооксид углерода, функция радиального распределения.

DOI: 10.31857/S1028096022100144

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы благородных металлов, в частности палладия – известные катализаторы множества химических реакций окисления [1] и восстановления [2]. Их каталитическая активность, помимо размера частиц [3] и материала подложки [4], также во многом определяется и формой наночастиц [5–8].

Одной из методик, позволяющих оценить доступность каталитически активных центров и изучить морфологию поверхности наночастиц, является инфракрасная спектроскопия адсорбированных молекул [9]. С помощью данной методики зондирующие молекулы, например, монооксида углерода, осаждают на поверхности катализатора и по инфракрасным спектрам, из-

меренным в ходе этого процесса, проводят оценку морфологии поверхности наночастиц. Это возможно благодаря тому, что энергия связи молекул СО с атомами катализатора в значительной мере определяет частоту колебаний адсорбированных молекул [10]. Например, для наночастиц палладия на инфракрасных спектрах можно различить линии, соответствующие колебаниям молекул СО, адсорбированных на дефектах наночастиц. Такими дефектами могут быть вершины и края кластеров, протяженные грани Pd(100) и Pd(111). Кроме того, по спектрам можно отличать друг от друга молекулы, связанные с одним, двумя или тремя атомами палладия [11]. Далее, по отношению площадей под соответствующими полосами поглощения возможно проведение как ка-

чественной [12, 13], так и количественной оценки размера наночастиц Pd [14].

Однако влияние температуры, давления газа или концентрации зондирующих молекул в общем потоке газа, проходящем через образец (в случае проведения эксперимента в проточной системе), геометрии эксперимента, инструментальных и иных экспериментальных факторов в сочетании с человеческим фактором осложняет анализ. Для дальнейшего развития описанной выше методики спектрального анализа адсорбции зондирующих молекул требуется разработка однозначной, быстрой и максимально автоматизированной процедуры извлечения информации о поверхности наночастиц из инфракрасных спектров адсорбированных молекул.

В качестве первого шага для развития такой процедуры необходимо с высокой точностью рассчитывать энергию связи адсорбатов и только потом определять частоты и интенсивности колебаний на энергетически выгодных центрах адсорбции. Обычно для такой задачи применяют времязатратные и требующие значительных ресурсов вычисления с помощью теории функционалов плотности [15]. Для наночастиц большого размера или наночастиц на подложках необходим поиск новых способов надежного и быстрого определения энергии адсорбции.

Машинное обучение уже продемонстрировало высокий потенциал в предсказании спектров рентгеновского поглощения [16] и их анализе, в частности, в предсказании координационных чисел атомов [17], функций радиального распределения [18] монометаллических наночастиц и реконструкции структуры биметаллических наночастиц с атомным разрешением [19]. Однако рентгеновская спектроскопия – это “объемный” метод, зачастую не чувствительный к процессам, происходящим на поверхности.

Ранее было показано, что для извлечения информации о микроструктуре наночастиц из инфракрасных спектров можно использовать полиномиальную регрессию с помощью нейросетевых ансамблей [20]. Авторы собрали выборку из теоретически рассчитанных (из первых принципов) спектров молекул CO и NO, адсорбированных на платиновых нанокатализаторах, и определили для них функции распределения вероятностей обобщенных координационных чисел. Чтобы установить соответствие спектров адсорбируемых молекул с микроструктурой наночастиц, на которых изучают адсорбцию, использовали дескрипторы – идентификаторы конкретных центров адсорбции, которые выделяют их из множества остальных. Дескрипторы должны обеспечивать инвариантность нахождения соответствия между спектром и центром адсорбции. В работе были выбраны частоты и интенсивности полос

поглощения CO и Pt–C на ИК-спектрах в качестве дескрипторов микроструктуры, зависящих от типов связывания адсорбатов (на одном, двух, трех или четырех атомах платины) и обобщенных координационных чисел. [21] Таким образом, натренировав алгоритмы машинного обучения на выборке инфракрасных спектров для одиночных молекул CO и NO, адсорбированных на разных участках частицы платины, авторы смогли предсказывать для экспериментально измеренных спектров центры, где происходит адсорбция, и функции распределения обобщенных координационных чисел, тем самым устанавливая координацию поверхности.

Применение алгоритма “регрессии градиентного бустинга” [22] позволяет осуществить предсказания величины энергии адсорбции на различных участках наночастиц платины различного размера (0.2–1.5 нм). [23] Для данной цели авторами было использовано сочетание как структурных (обобщенные координационные числа центров адсорбции, размер кластера, длины связей), так и энергетических дескрипторов. В качестве последнего, в частности, выступало положение центра *d*-полосы. Это часто используемый дескриптор при изучении адсорбции молекул на переходных металлах в силу того, что взаимодействие происходит между валентными электронами адсорбата и *s*- и *d*-электронами поверхности переходного металла. Также авторы предложили использование в качестве дескриптора энергию “полностью замороженной структуры”, т.е. энергию, рассчитанную для случая, когда все атомы системы – кластера Pt и CO – неподвижны. Такой дескриптор является “недорогой” в вычислительном отношении величиной. Выбранный в работе подход позволил определить энергии связи адсорбатов с точностью, сопоставимой с результатами расчетов методами теории функционалов плотности.

В настоящей работе использовали функцию радиального распределения атомов палладия относительно атома углерода молекулы CO и ее участки как основной дескриптор для определения энергии адсорбции. Тренировку алгоритмов машинного обучения проводили на основе выборки энергий, рассчитанных с помощью теории функционалов плотности для молекул CO, находящихся на разном расстоянии от поверхности наночастицы Pd. Проверена эффективность различных алгоритмов машинного обучения для задачи аппроксимации энергии связи, таких как “градиентный бустинг”, “гребневая регрессия”, “экстремально случайные деревья” и метод опорных векторов.

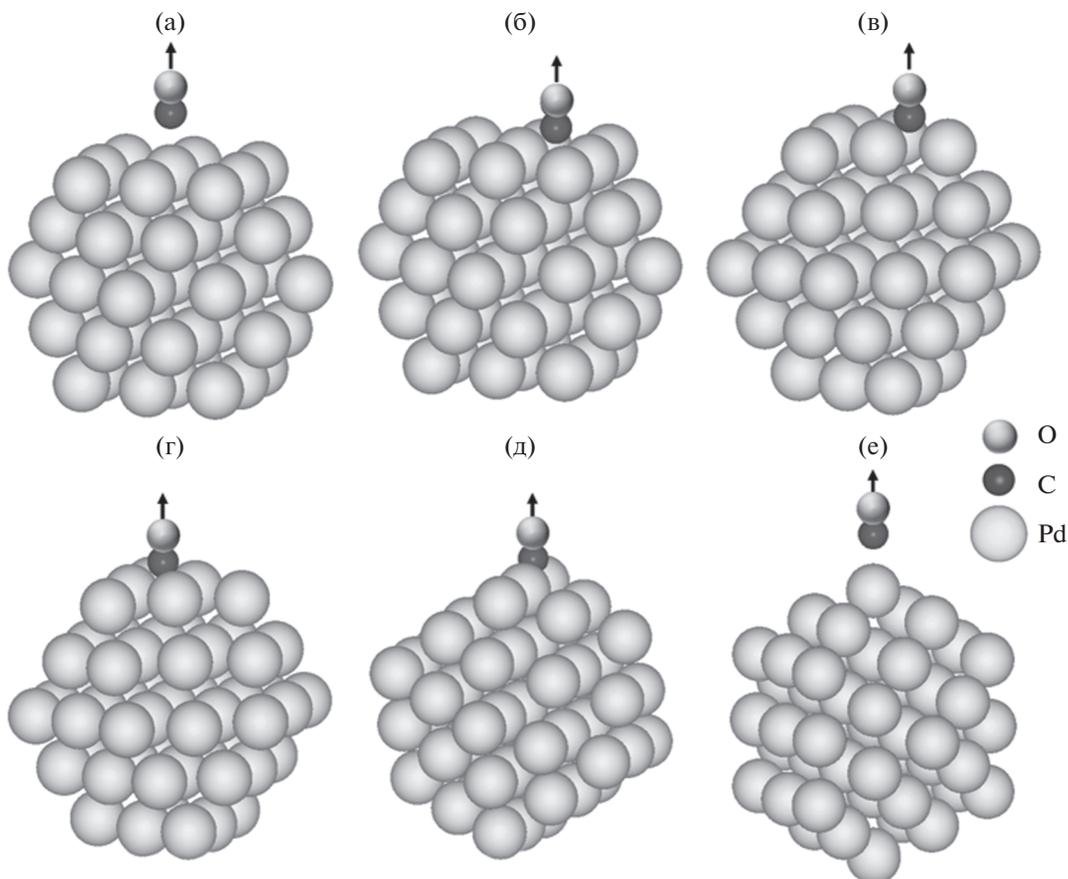


Рис. 1. Конфигурации, используемые для расчета потенциальной энергии при удалении молекулы CO от выбранных участков кластера Pd₅₅: CO адсорбирован (а) на одном атоме грани Pd(100); (б) на двух атомах грани Pd(100); (в) на трех атомах грани Pd(111); (г) на двух атомах грани Pd(111); (д) на двух атомах на краю на стыке поверхностей Pd(111) и Pd(100); (е) на одном атоме на вершине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составление тренировочной выборки

Оптимизация геометрии и расчет энергий связи адсорбированных молекул были проведены с помощью программного комплекса VASP 5.3.5 (Vienna Ab initio simulation package) [24, 25] методом псевдопотенциала для периодических структур. Расчеты проводили в прямом пространстве, используя разложение волновой функции по плоским волнам в рамках теории функционала плотности. В расчетах применяли обобщенное градиентное приближение [26] и обменно-корреляционный функционал Пердюю–Берка–Эрнзерхофа [27].

Была осуществлена оптимизация позиций атомов структуры нанокластера Pd₅₅, помещенного в центр ячейки размером 30 × 30 × 30 Å. Далее был проведен расчет энергии при моделировании взаимодействия молекулы CO с различными участками поверхности нанокластера Pd₅₅ (рис. 1) в зависимости от расстояний Pd–C в диапазоне 0.5–5 Å с шагом 0.1 Å, от наибольших рас-

стояний с последующим приближения к поверхности. Положение всех атомов при расчетах на каждом отдельном шаге было зафиксировано, причем межатомное расстояние C–O составляло всегда 1.128 Å. Также был проведен расчет энергии при перемещении молекулы CO вдоль поверхностей Pd(100) и Pd(111). Таким образом, был составлен набор структур, каждая из которых представляет собой один и тот же нанокластер Pd₅₅ и одиночную молекулу CO, с их различным взаимным расположением. Из полученного набора энергий был проведен расчет энергии связи Pd–CO, с использованием формулы:

$$E_{\text{связи}} = E_{\text{Pd} + \text{CO}} - (E_{\text{Pd}} + E_{\text{CO}}). \quad (1)$$

Далее для каждой структуры из вышеуказанного набора был проведен расчет функций радиального распределения. Эти функции, известные также как парные корреляционные функции, нужны для описания изменения плотности частиц в системе в зависимости от расстояния от эталонной частицы (в нашем случае атомов пал-

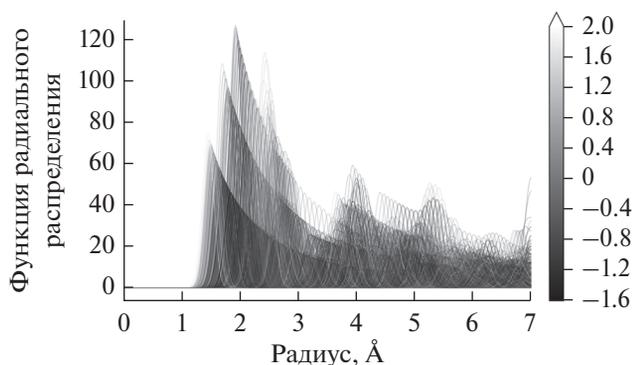


Рис. 2. Пример функций радиального распределения, рассчитанных для структур из выборки. Оттенками серого показана энергия связи СО (в эВ), рассчитанная для этих структур. Индикация величины энергии меняется от черного к белому при ее увеличении.

ладия относительно атома углерода) и рассчитываются по формуле:

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r}, \quad (2)$$

где $g(r)$ – функция радиального распределения, которая определяет вероятность расположения атомов на расстоянии от r до $r + \Delta r$ друг от друга; V – объем всей системы; N – число частиц; $\Delta n_i(r)$ – число частиц в сферическом слое Δr на расстоянии r от i -й частицы.

Расчет производили с использованием пакета Rumatgen для Python, в диапазоне значений r от 0.00 до 7.00 Å с шагом 0.01 Å. После была проведена свертка рассчитанных функций с использованием Гауссовой функции и параметром размытия, влияющим на уширение пиков функций радиального распределения, равным 0.1 (значение по умолчанию в Rumatgen). Выборка итоговых функций радиального распределения показана на рис. 2.

Таким образом, была собрана выборка из более чем 1000 конфигураций нанокластеров Pd₅₅ с разным положением СО относительно кластера, для каждой из которых известна энергия связи и построена функция радиального распределения. После того как из полученной выборки были исключены значения энергии, соответствующие сильному отталкиванию (энергия связи положительна и превышает 2 эВ), тренировочная выборка была представлена набором из 878 структур.

Тренировка алгоритмов машинного обучения и оценка качества предсказаний

Задача аппроксимации энергии по функциям радиального распределения является в терминах машинного обучения типичной задачей регрес-

сии. В качестве признаков каждого объекта используют значения функции радиального распределения атомов для каждого значения радиуса в заданном интервале от 0.10 до 7.00 Å с шагом 0.01 Å. Таким образом, каждый объект обучающей выборки был представлен 690 значениями. Целевыми значениями являлись энергии, рассчитанные в диапазоне от -2.64 до 1.97 эВ. Предсказание энергии связи по функциям радиального распределения проводили двумя способами: по всем значениям функции или по ее отдельным отрезкам.

Для решения задачи были применены 4 различных метода машинного обучения, среди них ансамблевые методы: “экстремально случайные деревья” и “градиентный бустинг”, метод опорных векторов, а также линейная модель – регрессия с регуляризацией (“гребневая регрессия”).

Обучение и тестирование моделей машинного обучения проводили с помощью метода перекрестной проверки (известного как “cross-validation”), в ходе которого вся обучающая выборка делится случайным образом на k частей, ($k - 1$) из которых используются для обучения модели, а оставшаяся для тестирования. Данный процесс повторяется k раз, благодаря чему каждая из частей обучающей выборки в свою очередь будет использована для тестирования. Такая процедура тестирования позволяет наиболее объективно оценить качество предсказаний. Процедуру перекрестной проверки проводили с разделением выборки на 10 частей с предварительным перемешиванием, так что для обучения модели и тестирования использовали структуры из выборки со случайным взаимным расположением СО и нанокластера Pd₅₅ (в случайном порядке).

Оценку качества предсказаний проводили с помощью трех метрик: коэффициента детерминации R^2 , средней абсолютной ошибки (MAE) и среднеквадратичной ошибки (MSE):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N \|E_i - \hat{E}_i\|^2}{\sum_{i=1}^N \|E_i - \langle E \rangle\|^2}, \quad (3)$$

$$MAE(E, \hat{E}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |E_i - \hat{E}_i|, \quad (4)$$

$$MSE(E, \hat{E}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_i - \hat{E}_i)^2, \quad (5)$$

где E_i – теоретические значения энергии, рассчитанные в VASP; \hat{E}_i – значения энергии, предсказанные методом машинного обучения; $\langle E \rangle$ – среднее значение энергии, рассчитанное как

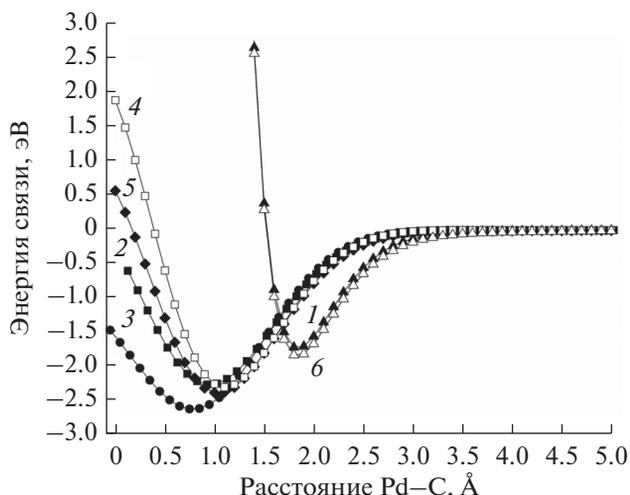


Рис. 3. Кривые потенциальной энергии, рассчитанные при удалении молекул СО от участков на поверхности кластера Pd₅₅: 1 – на одном атоме грани Pd(100); 2 – на двух атомах грани Pd(100); 3 – на трех атомах грани Pd(111); 4 – на двух атомах грани Pd(111); 5 – на двух атомах на краю наночастицы; 6 – на одном атоме на вершине. Расстояние Pd–C рассчитывали от атома углерода до ближайшего к нему атома палладия.

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i. \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среди расчетов, проведенных для составления тренировочной выборки, можно выделить шесть серий, соответствующих процессу адсорбции молекулы СО в зависимости от того, к какому участку поверхности кластера происходит ее приближение. Так можно выделить модели линейных карбониллов, образуемых при связи СО с одним атомом на поверхности Pd(100) или одним атомом на вершине наночастицы, а также модели различных мостиковых карбониллов: при связи с двумя атомами на поверхности Pd(100); двумя атомами на поверхности Pd(111); двумя атомами на стыке поверхностей Pd(111) и Pd(100); тремя атомами на поверхности Pd(111).

Согласно этим сериям расчетов (рис. 3), сильнее всего молекула СО связана с участками, состоящими из трех атомов на поверхности Pd(111) (энергия связи равна –2.64 эВ), затем идут позиции, где молекула СО связана с двумя атомами Pd (от –2.40 эВ для крайних позиций до –2.28 эВ на Pd(100)). Наименее прочная связь молекулы СО обнаружена при взаимодействии с одиночными атомами палладия. В частности, при адсорбции на атоме, расположенном на вершине кластера, энергия связи составляет –1.85 эВ, а на атоме на поверхности Pd(100) энергия связи равна –1.74 эВ.

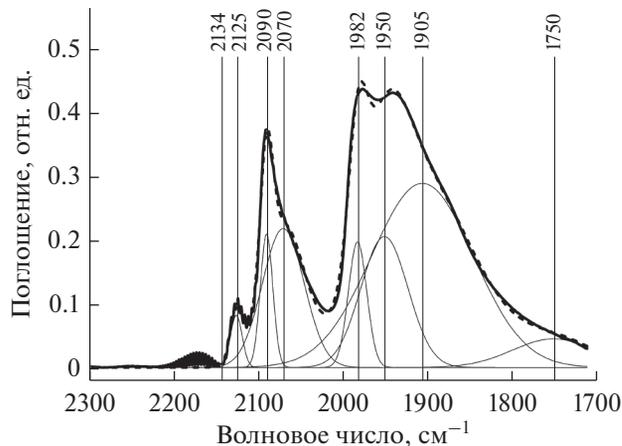


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения Pd/Al₂O₃, измеренный после адсорбции СО при комнатной температуре (полушириная сплошная линия). Тонкими линиями показаны функции Гаусса, с помощью которых осуществлялась аппроксимация спектра, результирующий спектр показан штриховой линией. Вертикальные серые линии показывают положение центров тяжести пиков. Центру полосы поглощения СО в газовой фазе соответствует значение волнового числа 2125 см⁻¹.

Полученные данные согласуются с результатами, описанными в литературе [10].

Известно, что относительно частоты колебаний свободных молекул СО наименьший сдвиг испытывают линейно-адсорбированные молекулы, сильнее сдвинуты частоты колебаний молекул СО, адсорбированных на двух атомах палладия, и наибольший сдвиг характерен адсорбатам на трех атомах Pd [14, 28]. Таким образом, чем сильнее связь адсорбат–адсорбент, тем сильнее величина сдвига частоты колебания. Для иллюстрации данного вывода, проведено измерение ИК-спектра поглощения молекул СО, адсорбированных на коммерческом катализаторе Pd/Al₂O₃ (Chimet SpA) со средним размером наночастиц 2.5 ± 0.5 нм. Пробоподготовка, измерение и анализ данных осуществляли по методике, описанной ранее [9] с единственным отличием: напуск молекул СО осуществляли при комнатной температуре. Полученный спектр приведен на рис. 4.

Центр полосы поглощения СО в газовой фазе был расположен на 2143 см⁻¹. Наиболее близкий пик (2125 см⁻¹) соответствовал колебаниям молекул СО, адсорбированных на ионах Pd⁺. Далее были обнаружены пики, связанные с линейной адсорбцией на Pd(100) (2090 см⁻¹) и атомах-вершинах кластера (2070 см⁻¹). Сильнее сдвинута относительно полосы поглощения газообразного СО группа полос, связанная с адсорбцией на 2, 3 и 4 атомах палладия. Среди них были выявлены пики, отнесенные к адсорбции СО на 2 атомах (мостиковые карбонилы) на поверхности Pd(100)

Таблица 1. Сравнение используемых алгоритмов машинного обучения по их эффективности для предсказания энергии связи по всему интервалу рассчитанных функций радиального распределения

Алгоритм машинного обучения	Метрика		
	среднее абсолютное отклонение, эВ	среднеквадратичное отклонение, эВ	коэффициент детерминации R^2
“Экстремально случайные деревья”	0.114	0.042	0.924
“Градиентный бустинг”	0.132	0.047	0.916
Метод опорных векторов	0.093	0.019	0.966
“Гребневая регрессия”	0.373	0.229	0.595

и на стыке Pd(111) и Pd(100) (1982 см^{-1}), а также на поверхности Pd(111) (1950 см^{-1}). Далее был выявлен широкий пик, связанный с адсорбцией на 3 атомах Pd(111) (1905 см^{-1}). Пик, выявленный на 1705 см^{-1} , был отнесен к адсорбции CO на границах раздела металл/подложка.

Таким образом, рассчитанные энергии связи согласуются с результатами эксперимента, и величина энергии связи коррелирует с величиной сдвига полос поглощения адсорбированных молекул CO относительно полосы поглощения молекул CO в газовой фазе.

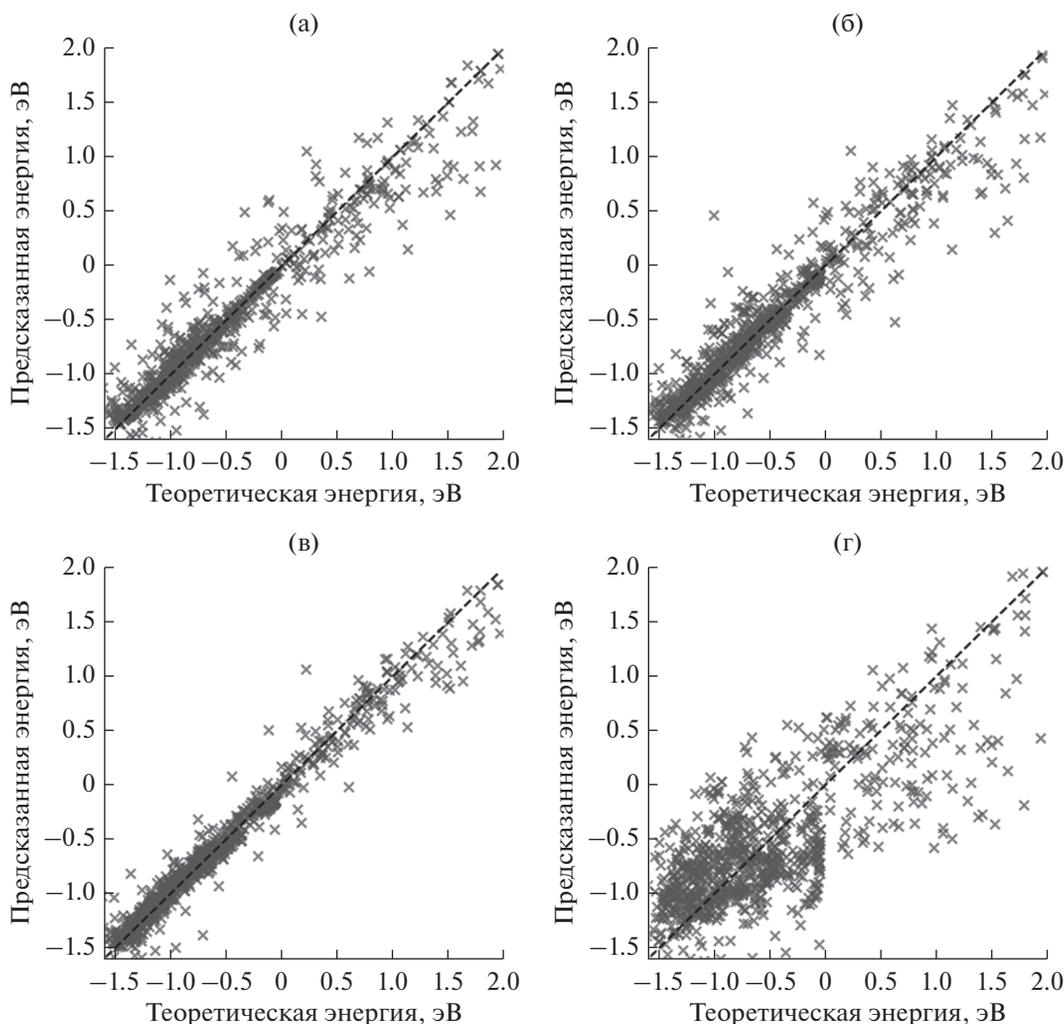
**Рис. 5.** Результаты определения энергии связи с помощью различных алгоритмов машинного обучения: (а) “экстремально случайные деревья”; (б) “градиентный бустинг”; (в) метод опорных векторов; (г) “гребневая регрессия”. Штриховой линией показано идеальное совпадение теоретической и предсказанной энергии.

Таблица 2. Влияние диапазона функции радиального распределения, используемого для определений энергий связи методом опорных векторов

Диапазон, Å	Метрика		
	среднее абсолютное отклонение, эВ	среднеквадратичное отклонение, эВ	коэффициент детерминации R^2
Варьирование длины отрезка			
0.1–7.0	0.094	0.019	0.966
0.1–6.0	0.09	0.018	0.968
0.1–5.5	0.091	0.018	0.968
0.1–5.0	0.095	0.018	0.968
0.1–4.5	0.097	0.018	0.968
0.1–4.0	0.1	0.02	0.965
0.1–3.5	0.109	0.023	0.959
0.1–3.0	0.119	0.028	0.95
0.1–2.5	0.184	0.08	0.859
0.1–2.0	0.329	0.291	0.488
С использованием различных интервалов длиной 1 Å			
0.5–1.5	0.45	0.369	0.35
1.0–2.0	0.329	0.29	0.488
1.5–2.5	0.184	0.079	0.862
2.0–3.0	0.336	0.318	0.439
2.5–3.5	0.456	0.438	0.227
3.0–4.0	0.484	0.516	0.091
3.5–4.5	0.435	0.442	0.221
4.0–5.0	0.432	0.436	0.231
4.5–5.5	0.43	0.397	0.301
5.0–6.0	0.445	0.437	0.23
5.5–6.5	0.509	0.518	0.086
6.0–7.0	0.496	0.526	0.072

Результаты предсказания всех моделей машинного обучения, тренировка которых была проведена по всей функции радиального распределения, представлены на рис. 5. Значения метрик качества для полученных предсказаний приведены в табл. 1. По значениям данных параметров можно сделать вывод, что наилучший результат в определении энергии по полному интервалу функций распределения (0.1–7.0 Å) показал метод опорных векторов, со средней абсолютной ошибкой в 0.093 эВ, что сопоставимо с погрешностью расчетов с помощью теории функционала плотности. Более того, этот результат превосходит точность аппроксимации энергии связи СО с кластерами Pd, указанной в работе [23] (средняя абсолютная ошибка была равна 0.12 эВ). Несколько менее эффективны для предсказания энергии ансамблевые методы – “экстремально случайные деревья” и “градиентный бустинг” – они позволили предсказать энергию с точностью

0.114 и 0.132 эВ соответственно. Их более низкая эффективность по сравнению с методом опорных векторов может быть связана с недостаточным размером обучающей выборки (менее 1000 объектов). Наименьшую эффективность показал метод “гребневой регрессии” (абсолютное значение ошибки составило 0.373 эВ), что может быть обусловлено сложной зависимостью энергии связи от функций радиального распределения, из-за чего аппроксимации линейной моделью недостаточно.

Для модели, показавшей наилучший результат (метод опорных векторов), было проведено обучение на отрезках функции радиального распределения различной длины (табл. 2). Сокращение интервала с 0.1–7.0 до 0.1–3.0 Å слабо повлияло на точность предсказания, которая, однако, резко уменьшилась при уменьшении интервала до 0.1–2.0 Å. Практически на всем отрезке от 0 до 1.5 Å функции радиального распределения имеют ну-

левые или близкие к нулю значения, поэтому обучение невозможно. При дроблении функции радиального распределения на отрезки длиной в 1, 1.5, 2, 2.5 и 3 Å наибольшую точность аппроксимации энергии обеспечили отрезки 1.5–2.5, 1.5–3.0, 1.5–3.5, 1.5–4.0 и 1.5–4.5 Å, соответственно, тем самым подтверждая влияния локального окружения на энергию связи адсорбата и применимость вышеописанного подхода для ультрамалых частиц. Тем не менее, даже исключение части функции радиального распределения, лежащей в диапазоне 1.5–3.0 Å приводило к увеличению погрешности определения энергии приблизительно в 2 раза, свидетельствуя о возможности восстановления информации об участке, на котором происходит адсорбция, и по удаленным атомам наночастицы.

Таким образом, можно сделать вывод о высокой эффективности функций радиального распределения и их частей в качестве дескрипторов для задачи аппроксимации энергии связи нанокластеров палладия, где локальное окружение атомов адсорбатов имеет решающее значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование функций радиального распределения и их частей в качестве дескрипторов и применение методов машинного обучения, таких как “градиентный бустинг”, “гребневая регрессия”, “экстремальные случайные деревья” и метод опорных векторов, позволили с высокой точностью провести аппроксимацию энергии связи молекул CO с нанокластером Pd. Данные подходы не требуют больших вычислительных мощностей после того, как проведена генерация тренировочной выборки, и в дальнейшем могут быть расширены для задач расчета энергий адсорбции на наночастицах разной формы и размеров.

Развитие этого подхода в дальнейшем может привести к быстрому и точному предсказанию не только энергий связи, но и частот и интенсивностей колебаний атомов, что, в свою очередь, позволит создать однозначную автоматизированную методику извлечения информации о поверхности наночастиц из инфракрасных спектров адсорбированных молекул.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1363). Андрей Терещенко благодарит фонд РФФИ за финансовую поддержку (проект № 20-32-90048) экспериментальных исследований по верификации результатов теоретического моделирования методами ИК спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pakhare D., Spivey J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 22. P. 7813.
<https://www.doi.org/10.1039/C3CS60395D>
2. Pareek V., Bhargava A., Gupta R., Jain N., Panwar J. // Adv. Sci. Eng. Med. 2017. V. 9. № 7. P. 527.
<https://www.doi.org/10.1166/asem.2017.2027>
3. Kinoshita K. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 137. № 3.
<https://www.doi.org/10.1149/1.2086566>
4. Rojluetchai S., Chavadej S., Schwank J.W., Meeyoo V. // Catal. Commun. 2007. V. 8. № 1. P. 57.
<https://www.doi.org/10.1016/j.catcom.2006.05.029>
5. DeSantis C.J., Pevery A.A., Peters D.G., Skrabalak S.E. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 5. P. 2164.
<https://www.doi.org/10.1021/nl200824p>
6. Sun C., Cao Z., Wang J., Lin L., Xie X. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 6. P. 2567.
<https://www.doi.org/10.1039/C8NJ05152F>
7. Vatti S.K., Ramaswamy K.K., Balasubramanian V. // J. Adv. Nanomat. 2017. V. 2. № 2. P. 127.
<https://www.doi.org/10.22606/jan.2017.22006>
8. Cuenya B.R. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 12. P. 3127.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
9. Терещенко А., Поляков В., Гуда А., Булгаков А., Тарасов А., Кустов Л., Бутова В., Тригуб А., Солдатов А. // Поверхность. Рентген. синхротрон. исслед. 2020. № 5. С. 17.
<https://www.doi.org/10.31857/s1028096020050180>
10. Yudanov I.V., Sahnoun R., Neyman K.M., Rösch N., Hoffmann J., Schauer mann S., Johanek V., Unterhalt H., Rupprechter G., Libuda J. // J. Chem. Phys. B. 2003. V. 107. № 1. P. 255.
<https://www.doi.org/10.1021/jp022052b>
11. Wang X., Wu G., Guan N., Li L. // Appl. Catal. B-Environ. 2012. V. 115. № P. 7.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.011>
12. Fan Q., He S., Hao L., Liu X., Zhu Y., Xu S., Zhang F. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/srep42172>
13. Sheu L.L., Karpinski Z., Sachtler W.M. // J. Chem. Phys. 1989. V. 93. № 12. P. 4890.
<https://www.doi.org/10.1021/j100349a042>
14. Tereshchenko A., Guda A., Polyakov V., Rusalev Y., Butova V., Soldatov A. // Analyst. 2020. №.
<https://www.doi.org/10.1039/D0AN01303J>
15. Cuenya B.R., Behafarid F. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. № 2. P. 135.
<https://www.doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.01.001>
16. Rankine C.D., Madkhali M.M., Penfold T.J. // J. Chem. Phys. A. 2020. V. 124. № 21. P. 4263.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jpca.0c03723>
17. Timoshenko J., Lu D., Lin Y., Frenkel A.I. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 20. P. 5091.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02364>
18. Timoshenko J., Anspoks A., Cintins A., Kuzmin A., Purans J., Frenkel A.I. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. Thin Solid Films. № 22. P. 225502.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.225502>
19. Tupy S.A., Karim A.M., Bagia C., Deng W., Huang Y., Vlachos D.G., Chen J.G. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 11.

- P. 2290.
<https://www.doi.org/10.1021/cs3004227>
20. *Lansford J.L., Vlachos D.G.* // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 1. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/s41467-020-15340-7>
21. *Calle-Vallejo F., Martínez J.I., García-Lastra J.M., Sautet P., Loffreda D.* // Angew. Chem. Int. Edit. 2014. V. 53. № 32. P. 8316.
<https://www.doi.org/10.1002/anie.201402958>
22. *Takigawa I., Shimizu K.-i., Tsuda K., Takakusagi S.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 58. P. 52587.
<https://www.doi.org/10.1039/C6RA04345C>
23. *Gasper R., Shi H., Ramasubramaniam A.* // J. Chem. Phys. C. 2017. V. 121. № 10. P. 5612.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12800>
24. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169
25. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comp. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15
26. *Grimme S.* // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. № 15. P. 1787
27. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 4. P. 891.
28. *Lamberti C., Zecchina A., Groppo E., Bordiga S.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 12. P. 4951.
<https://www.doi.org/10.1039/C0CS00117A>

Application of Machine Learning Methods to Approximate the Binding Energy of CO Molecules on the Surface of Pd Nanoparticles

A. A. Tereshchenko^{1,*}, D. M. Pashkov^{1,2}, A. A. Guda^{1,**}, S. A. Guda^{1,2}, Yu. V. Rusalev¹, A. V. Soldatov¹

¹International Research Institute of Intellectual Materials, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

²Vorovich Institute of Mathematics, Mechanics, and Computer Sciences, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344058 Russia

*e-mail: tereshch1@gmail.com

**e-mail: guda@sfedu.ru

This manuscript presents a study of the applicability of machine learning methods for the problem of approximating the binding energy of carbon monoxide adsorbates on the surface of a palladium nanoparticle. Machine learning algorithms were trained using a set of structures that represent models of CO interaction with different parts of the Pd₅₅ nanocluster with a variable distance from the molecule to the surface, for which the energy was calculated using the density functional theory methods. For structures that make up a training set, the radial distribution functions were calculated. Using these functions and their parts as descriptors, the effectiveness of various machine learning algorithms, such as gradient boosting, ridge regression, extra trees, and support vector machine for calculating the binding energy, was tested. Based on three different metrics, it was found that the error in determining the binding energy was the smallest when using the support vector machine: the mean absolute deviation was 0.093 eV. A comparison is made of the efficiency of using various individual sections of the distribution function as descriptors. It was found that for a correct approximation of the energy, it is most critical to take into account the part of the radial distribution function from 1.5 to 2.5 Å.

Keywords: machine learning, catalysts, nanoparticles, palladium, adsorption, probing molecules, carbon monoxide, radial distribution function.

УДК 66.081.5

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ ПОТОКОВ АТОМАРНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

© 2022 г. В. В. Кулагин^а*, А. Ю. Хомяков^а, Ю. М. Гаспарян^а^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*e-mail: vvkulagin@mephi.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Одной из перспективных методик контроля содержания трития в стенках термоядерных установок является анализ лазерно-индуцированной десорбции захваченного газа. Неопределенность в соотношении потоков атомов и молекул в ходе измерения десорбции может вносить дополнительную погрешность. Целью работы была оценка атомарной фракции в потоке десорбированных частиц в зависимости от условий на поверхности. Анализировали поверхность вольфрама и состав потока водорода с поверхности. Получено аналитическое выражение, определяющее поток атомов в зависимости от температуры и интегрального потока при десорбции. Показано, что при больших потоках водорода с поверхности, характерных для лазерно-индуцированной десорбции, можно ожидать малую фракцию атомарного водорода.

Ключевые слова: вольфрам, водород, десорбция, лазерное излучение, управляемый термоядерный синтез, поверхность.

DOI: 10.31857/S1028096022100090

ВВЕДЕНИЕ

Накопление радиоактивного трития в стенках будущих термоядерных установок типа ИТЭР ограничено требованиями безопасности в случае возникновения чрезвычайных ситуаций. На данный момент долю накопленного трития определяют по балансу напускаемого и откачиваемого рабочего газа, а также путем анализа содержания в отдельных элементах стенки, извлеченных после завершения экспериментальной кампании [1]. Для локального контроля захваченного трития в стенках установки рассматривают диагностики лазерно-индуцированных процессов, которые являются наиболее подходящими методами для удаленного анализа захваченного газа [2].

В основе этих диагностик лежит взаимодействие лазерного излучения с частью исследуемой поверхности. При малой плотности мощности лазерного пучка облучение ведет только к нагреву поверхности, что инициирует десорбцию захваченного газа. Масс-спектрометрический анализ вышедшего из стенки газа лежит в основе метода лазерно-индуцированной десорбции [3, 4].

Поток десорбированных изотопов водорода ($H/D/T$) содержит как молекулы H_2 , так и атомы H (в случае смеси изотопов также возможна десорбция молекул разных изотопов, например, HD). В зависимости от состояния и температуры

поверхности соотношение между потоками атомов и молекул может меняться. На этом эффекте основаны, например, капиллярные источники атомарного водорода [5]. В случае лазерно-индуцированной десорбции определение атомарной и молекулярных фракций в потоке с поверхности важно для корректной и наиболее точной интерпретации масс-спектрометрических измерений.

В настоящей работе на примере вольфрама как одного из наиболее перспективных материалов, обращенных к плазме в термоядерных установках [6], получено аналитическое выражение для атомарного потока водорода в зависимости от условий на поверхности. На основе полученного выражения приведена оценка атомарной фракции водорода в ходе лазерно-индуцированной десорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Диаграмма потенциальной энергии часто применяется для описания процессов взаимодействия водорода с металлом [7–10]. На рис. 1 приведена упрощенная схема потенциальной энергии водорода вблизи поверхности вольфрама, на основе которой строится рассматриваемая элементарная модель десорбции.

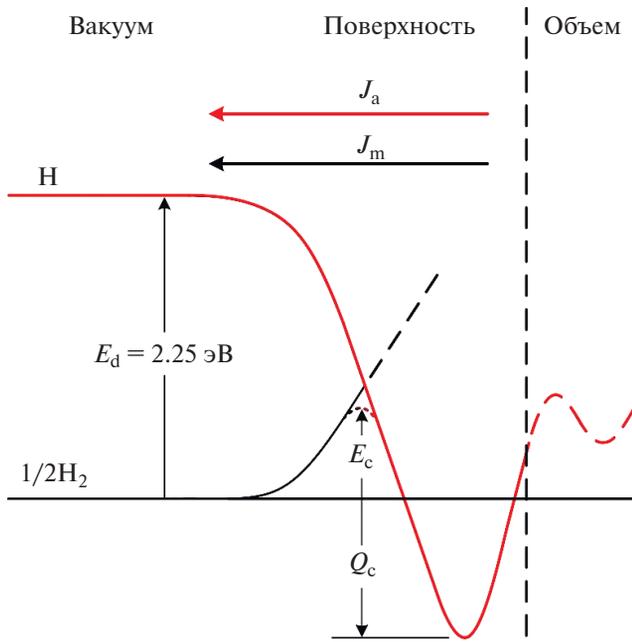


Рис. 1. Диаграмма потенциальной энергии водорода вблизи поверхности металла: E_d – энергия диссоциации молекулы водорода; E_c – энергия активации хемосорбции; Q_c – теплота хемосорбции, J_a – поток атомов; J_m – поток атомов в составе молекул.

Энергия отсчитывается относительно уровня молекулы H_2 в вакууме, поэтому при таком рассмотрении теплота хемосорбции $Q_c < 0$, а энергия активации хемосорбции $E_c \geq 0$. Рассмотрим два канала десорбции с поверхности: в атомарном и молекулярном виде. Полагаем, что для десорбции одиночному атому H требуется преодолеть барьер $E_d - Q_c$. Однако два атома водорода на поверхности могут рекомбинировать с образованием молекулы H_2 . В этом случае вероятность процесса будет характеризоваться барьером $2(E_d - Q_c)$.

Потенциальный барьер E_c зависит от множества факторов. В случае атомарно чистой поверхности было установлено, что хемосорбция молекулы водорода происходит безактивационно [11–13]. Однако наличие микроскопических или атомистических дефектов может влиять на величину E_c . Так, например, наличие примесей на поверхности приводит к увеличению этого барьера [14].

Теплоту хемосорбции Q_c определяли как при помощи моделирования, так и на основе эмпирических результатов. Работы по термодесорбции водорода из вольфрама [15–17] указывают на зависимость теплоты хемосорбции от степени покрытия поверхности θ , которая определяется как отношение поверхностной концентрации сорбированных атомов C к поверхностной концентрации атомов вольфрама C_w : $\theta = C/C_w \approx C\lambda^2$, где $\lambda \approx 3.16 \text{ \AA}$ – период кристаллической решетки воль-

фрама. Глубина потенциальной ямы уменьшается при росте степени покрытия. Аналогичная зависимость была получена в работах по моделированию адсорбции водорода методом теории функционала электронной плотности для различных степеней покрытия и ориентаций поверхности вольфрама [12, 18, 19].

На основе высоты потенциальных барьеров можно определить потоки атомарного и молекулярного водорода в процессе десорбции:

$$J_a = J_0 \theta \exp\left(-\frac{E_d - Q_c(\theta)}{kT}\right), \quad (1)$$

$$J_m = 2J_0 \theta^2 \exp\left(-2\frac{E_c - Q_c(\theta)}{kT}\right), \quad (2)$$

где J_a – поток атомарного водорода с поверхности, J_m – поток атомов в составе молекул, $J_0 = v\lambda^{-2} \approx 10^{32} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $v \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – эффективная частота попыток десорбции водорода, k – постоянная Больцмана, T – температура поверхности. Поток атомов с поверхности (1) описывается уравнением десорбции первого порядка, поток H_2 – второго порядка. В уравнения (1) и (2) входят θ , E_c , $Q_c(\theta)$, которые зависят от состояния поверхности и параметров облучения. Предположим, что интегральный поток частиц J состоит из атомов и молекул одного изотопа H : $J = J_a + J_m$. Подстановка в это уравнение молекулярного потока, выраженного через атомарный поток, позволяет решить уравнение относительно J_a :

$$J_a = \frac{(1 + 4J\eta)^{1/2} - 1}{2\eta}, \quad \eta = 2J_0^{-1} \exp\left(2\frac{E_d - E_c}{kT}\right). \quad (3)$$

Полученное выражение зависит от интегрального потока водорода J , температуры и барьера на поверхности E_c . Величина J определяется потоком выходящего водорода из объема на поверхность. Энергия E_c зависит от дефектов и примесей на поверхности. Стоит отметить, что аналогичное выражение было получено при рассмотрении процессов образования молекулярного водорода на поверхности космической пыли в условиях межзвездной среды [20].

Из (3) можно получить температуру T_x , при которой потоки атомов и молекул сравниваются. Положив в (3) $J_a = J/2$ и используя выражение для η , получим:

$$T_x = 2\frac{E_d - E_c}{k \ln(J_0/J)}. \quad (4)$$

В соответствии с (3) температура, начиная с которой атомарный поток H преобладает, сильно зависит от высоты потенциального барьера: $T_x \propto E_d - E_c$. Рост барьера на поверхности, очевидно, снижает выход молекул водорода. С другой стороны, присутствует более слабая зависимость от полного потока атомов: $T_x \propto \ln^{-1}(J_0/J)$. В случае больших

потоков можно ожидать увеличение степени покрытия поверхности, что повышает вероятность десорбции молекул водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения оценки соотношения потоков в ходе лазерно-индуцированной десорбции необходимо выбрать характерные значения потенциального барьера E_c и полного потока J , которые зависят как от условий первоначального облучения, так и от параметров лазерного импульса. Обычно для лазерно-индуцированной десорбции используют миллисекундные лазеры (например [4], длительность импульса 1–10 мс, плотность энергии 1–2 МДж/м²), что позволяет анализировать содержание водорода на относительно больших глубинах. В [21] показана возможность проведения измерений с помощью наносекундных лазеров (длительность импульса 10 нс, плотность энергии ~10 кДж/м²) для анализа более тонкого поверхностного слоя.

Полный поток с поверхности, очевидно, зависит как от параметров лазера, так и от свойств материала, а также от концентрации захваченных частиц в образце. Согласно расчетам [21] большая часть дейтерия выходит из образца за время порядка длительности лазерного импульса. Характерное количество вышедшего дейтерия в ходе лазерно-индуцированной десорбции в случае миллисекундного лазера 10^{21} – 10^{22} м⁻², в случае наносекундного 10^{19} – 10^{20} м⁻². Таким образом, поток десорбции может достигать величины 10^{27} – 10^{28} м⁻² · с⁻¹. Выбрав это значение за верхний предел, можно оценить соотношение атомарной и молекулярной фракций в ходе лазерно-индуцированной десорбции. На рис. 2 приведены зависимости J_a/J от температуры для различных J , полученные на основе выражения (3).

Поток J варьировали в широком диапазоне 10^{16} – 10^{28} м⁻² · с⁻¹ при $E_c = 0$ (случай чистой поверхности вольфрама). Из графика следует, что при увеличении полного потока снижается вероятность выхода атомарного водорода. При средних потоках 10^{20} м⁻² · с⁻¹ (рис. 2, кривая 3) доминирование атомарного потока начинается при температурах порядка 2000 К, что согласуется с практикой использования атомизаторов на основе вольфрамовых капилляров [5]. При $J = 10^{28}$ м⁻² · с⁻¹ молекулярная фракция доминирует вплоть до температуры плавления вольфрама (рис. 2, кривая 1). В ходе лазерно-индуцированной десорбции температура поверхности обычно не превышает температуру плавления, а максимума потока десорбции можно достичь до установления максимума температуры, поэтому доминирование молекулярной фракции можно ожидать и при меньших потоках. Пунктирными линиями пока-

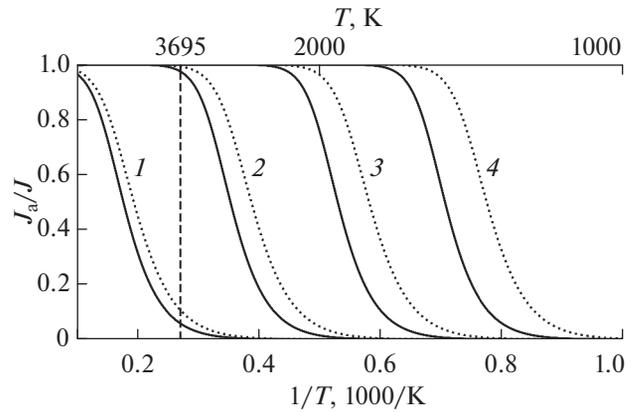


Рис. 2. Зависимость нормированного потока атомарного водорода от обратной температуры при $E_c = 0$ (сплошные линии), 0.2 эВ (пунктирные линии) и J : 10^{28} (1); 10^{24} (2); 10^{20} (3); 10^{16} м⁻² · с⁻¹ (4). Вертикальная штриховая линия обозначает температуру плавления вольфрама.

заны аналогичные зависимости при $E_c = 0.2$ эВ. Из графика, как и из выражения (4), следует, что при постоянной температуре увеличение потенциального барьера хемосорбции ведет к росту атомарной фракции в потоке. Таким образом, в случае относительно чистой поверхности вольфрама при характерных для лазерно-индуцированной десорбции потоках можно ожидать преимущественный выход молекул.

Интересно, что в анализируемое уравнение (3) не входит энергия $Q_c(\theta)$. Однако выбор этого параметра произвольным образом может приводить к нереалистичной степени покрытия θ . Часто считают, что энергия $Q_c(\theta)$ порядка -1 эВ. При потоке 10^{28} м⁻² · с⁻¹, $E_c = 0$ и температуре 1500 К оценке степени покрытия в рамках используемого подхода дает значение $\theta \approx 16$.

На основе выражений (1) и (2) можно получить допустимую оценку полного потока десорбированного водорода при фиксированном значении степени покрытия θ . На рис. 3 приводится оценка величины J для двух значений степени покрытия $\theta = 1, 2$, что соответствует одному монослою водорода на поверхностях вольфрама W(110) [22–24] и W(100) [19]. Для простоты потенциальный барьер на поверхности $E_c = 0$. Сплошными линиями обозначены зависимости полного потока от температуры, при которых степень покрытия $\theta = 1$ (штриховыми — $\theta = 2$), для трех значений теплоты хемосорбции Q_c . Выбранные значения степени покрытия характеризуют предельную оценку, при которой можно ожидать, что десорбция протекает только двумя путями, рассматриваемыми в работе. Таким образом, области под

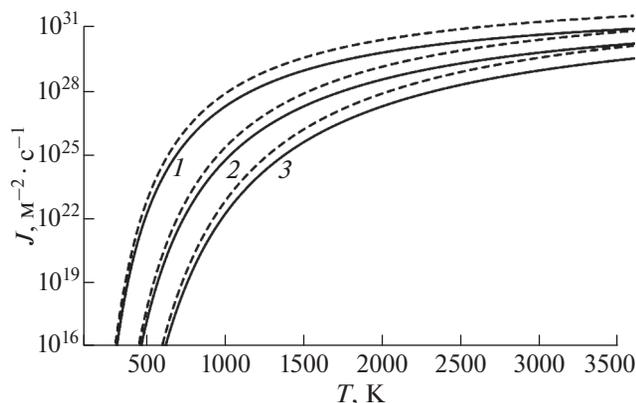


Рис. 3. Зависимость полного потока десорбции от температуры при степени покрытия поверхности $\theta = 1$ (сплошные линии), $\theta = 2$ (штриховые линии), $E_c = 0$ и Q_c : -0.5 (1); -0.75 (2); -1.0 эВ (3).

кривыми определяют допустимый набор параметров (J , T).

Из графика также видно, что при низких потоках ($\sim 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) степень покрытия поверхности $\theta < 1$ для $T > 600 \text{ К}$ при $Q_c = -1 \text{ эВ}$ (рис. 2, кривые 3). В случае же больших потоков, характерных для лазерно-индуцированной десорбции ($\sim 10^{28} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), степень покрытия $\theta < 1$ при больших температурах. При снижении Q_c ($Q_c = -0.5, -0.75 \text{ эВ}$) (рис. 2, кривые 1, 2) граница $\theta = 1$ смещается в область меньших температур. Несмотря на то, что водород может выходить из многих материалов уже при этих температурах, лазерно-индуцированная десорбция обычно начинается при более высоких температурах в силу большой скорости нагрева. Тем не менее, чтобы получить реалистичные значения степени покрытия поверхности в режимах лазерно-индуцированной десорбции, нужно предположить либо достаточно маленькое значение Q_c , либо возможность дополнительных каналов десорбции атомов в составе молекул. Снижения Q_c при больших степенях покрытия поверхности вполне можно ожидать. Дополнительным каналом десорбции может быть, например, ассоциативная десорбция адсорбированного атома водорода и атома водорода из приповерхностного слоя [25]. Математически это также приводит к снижению эффективного энергетического барьера в показателе экспоненты в уравнении (2) для J_m и повышению фракции молекулярного водорода. Таким образом, разница в механизмах десорбции при больших степенях покрытия не должна повлиять на основной вывод о доминировании молекулярной фракции при больших потоках водорода с поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ состава потока водорода в процессе десорбции с поверхности вольфрама. На основе рассматриваемой модели было получено аналитическое выражение для потока атомов водорода с поверхности в зависимости от температуры, интегрального потока десорбированных частиц и потенциального барьера активации хемосорбции, определяемого содержанием примесей на поверхности. Была получена характерная температура, при которой атомарная фракция начинает преобладать над молекулярной. Анализ полученных выражений показал, что при увеличении интегрального потока десорбированного водорода можно ожидать снижения фракции атомов из-за увеличения концентрации на поверхности. Однако наличие на поверхности примесей может осложнить выход молекул и увеличить атомарную фракцию.

Представлена оценка атомарной фракции водорода при потоках, характерных для лазерно-индуцированной десорбции. Согласно расчетам, десорбция с чистой поверхности вольфрама будет происходить преимущественно в виде молекул вплоть до температуры плавления вольфрама.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0723-2020-0043).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichle R., Andrew P., Bates P. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.039>
2. Philipps V., Malaquias A., Hakola A. et al. // Nucl. Fusion. 2013. V. 53. № 9. P. 093002. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/53/9/093002>
3. Zlobinski M., Sergienko G., Martynova Y. et al. // Nucl. Mater. En. 2019. V. 19. P. 503. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.007>
4. Zlobinski M., De Temmerman G., Porosnicu C. et al. // Phys. Scr. 2020. V. T171. P. 014075. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab5ea1>
5. Tschersich K.G., von Bonin V. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 8. P. 4065. <https://doi.org/10.1063/1.368619>
6. Pitts R.A., Bonnin X., Escourbiac F. et al. // Nucl. Mater. En. 2019. V. 20. P. 100696. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100696>
7. Ogorodnikova O.V. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 277. № 2–3. P. 130. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00206-8)

8. *Pick M.A., Sonnenberg K.* // J. Nucl. Mater. 1985. V. 131. № 2–3. P. 208.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90459-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90459-3)
9. *Schmid K., Zibrov M.* // Nucl. Fusion. 2021. V. 61. № 8. P. 086008.
<https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac07b2>
10. *Pisarev A.A., Ogorodnikova O.V.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 248. P. 52.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00201-8)
11. *Busnengo H.F., Martínez A.E.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 14. P. 5579.
<https://doi.org/10.1021/jp711053c>
12. *Bergstrom Z.J., Li C., Samolyuk G.D., Uberuaga B.P., Wirth B.D.* // J. Phys. Condens. Matter. 2019. V. 31. № 25. P. 255002.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0f6b>
13. *Tamm P.W., Schmidt L.D.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 12. P. 5352. <https://doi.org/10.1063/1.1671956>
14. *Ogorodnikova O.V.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.017>
15. *Toyoshima I., Somorjai G.A.* // Catal. Rev. 1979. V. 19. № 1. P. 105.
<https://doi.org/10.1080/03602457908065102>
16. *Tamm P.W., Schmidt L.D.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 11. P. 4775. <https://doi.org/10.1063/1.1674753>
17. *Nahm T.-U., Gomer R.* // Surf. Sci. 1997. V. 380. № 2–3. P. 434.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00040-X)
18. *Ajmalghan M., Piazza Z.A., Hodille E.A., Ferro Y.* // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. № 10. P. 106022.
<https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab33e7>
19. *Piazza Z.A., Ajmalghan M., Ferro Y., Kolasinski R.D.* // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 388.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.029>
20. *Katz N., Furman I., Biham O., Pirronello V., Vidali G.* // Astrophys. J. 1999. V. 522. № 1. P. 305.
<https://doi.org/10.1086/307642>
21. *Gasparyan Y., Bulgadaryan D., Efimov N. et al.* // Fusion Eng. Des. 2021. V. 172. P. 112882.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112882>
22. *Wang S.C., Gomer R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 8. P. 4193.
<https://doi.org/10.1063/1.449084>
23. *Kolasinski R.D., Hammond K.D., Whaley J.A., Buchenauer D.A., Wirth B.D.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 1053.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.115>
24. *King D.A., Thomas G.* // Surf. Sci. 1980. V. 92. № 1. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90254-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90254-X)
25. *Richards P.M.* // J. Nucl. Mater. 1988. V. 152. № 2–3. P. 246.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90333-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90333-9)

Analytical Estimation of the Atomic and Molecular Flux Ratio from the Tungsten Surface

V. V. Kulagin^{1, *}, A. Yu. Khomyakov¹, Yu. M. Gasparyan¹

¹National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: vvkulagin@mephi.ru

One of the promising methods for monitoring the content of tritium in the walls of thermonuclear devices is the analysis of laser-induced desorption of the trapped gas. Uncertainty in the ratio of atomic and molecular fluxes during desorption measurements can introduce an additional error. The aim of the work was to estimate the atomic fraction in the desorption flux depending on surface conditions. The tungsten surface and the composition of the hydrogen flux were analyzed. An analytical expression was obtained that determined the atomic flux from the surface depending on the surface temperature and total flux during desorption. It was shown that at high hydrogen fluxes from the surface, which are characteristic of laser-induced desorption, a small fraction of atomic hydrogen could be expected.

Keywords: tungsten, hydrogen, desorption, laser radiation, controlled thermonuclear fusion, surface.

УДК 539.412:539.1.09

КЛАССИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОЕ ОПИСАНИЯ ЭФФЕКТА КАНАЛИРОВАНИЯ КАК ВЗАИМНО ДОПОЛНЯЮЩИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

© 2022 г. Н. П. Калашников^а, *, А. С. Ольчак^а, **^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Москва, 115409 Россия

*e-mail: kalash@mephi.ru

**e-mail: asolchak@mephi.ru

Поступила в редакцию 28.12.2021 г.

После доработки 18.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Работа продолжает серию исследований, посвященную разным аспектам каналирования релятивистских электронов в монокристаллах. Движение заряженной частицы в режиме каналирования удобно рассматривать в так называемой сопутствующей системе отсчета, движущейся вдоль направления каналирования со скоростью, равной продольной компоненте скорости каналированной частицы. В такой системе движение частицы финитно и подобно колебательному движению в случае одномерного потенциала (при плоскостном каналировании) или двумерному финитному движению в центральном поле (при аксиальном каналировании). Движение электронов достаточно больших (релятивистских) энергий можно рассматривать как в квантовом, так и в классическом приближении. При классическом рассмотрении удастся достаточно просто, аналитически рассчитать интенсивность возникающего электромагнитного излучения, его спектральные характеристики и даже характерные времена жизни квантовых каналированных состояний и вероятности переходов между ними, что непосредственно в квантовом подходе удается сделать только численно. В настоящей работе метод упрощенного аналитического рассмотрения применен к расчету спектральных характеристик и интенсивности излучения, возникающего как при плоскостном, так и при аксиальном каналировании электронов ультрарелятивистских энергий (до нескольких ГэВ). Показано, что при прохождении ориентированной монокристаллической мишени толщиной несколько миллиметров — это излучение способно привести к конверсии значительной части энергии электронного пучка в гамма-кванты высокой энергии.

Ключевые слова: когерентное взаимодействие, каналирование, монокристалл, электромагнитное излучение, квантовая механика, гамма-излучение.

DOI: 10.31857/S1028096022080088

ВВЕДЕНИЕ

Движение заряженной частицы в поле кристаллической плоскости (плоскостное каналирование) или атомной цепочки (аксиальное каналирование), а также электромагнитное излучение, возникающее при таком движении, можно теоретически рассматривать как в классическом приближении, так и в квантовом. В литературе можно найти примеры обоих подходов [1–9]. Традиционно считается, что при относительно невысоких энергиях ($E < 100$ МэВ), когда число квантовых связанных каналированных состояний невелико, следует применять квантовый подход — решать релятивистское уравнение Шредингера для определения спектра состояний, применять квантовую электродинамическую теорию возмущений для расчета матричных элементов радиационных переходов. Для приближенных к реаль-

ности моделей усредненных потенциалов выполнить такие расчеты можно только численно, что не способствует ясному пониманию физики таких процессов.

При энергии от сотен МэВ и выше, когда число квантовых состояний становится велико, можно воспользоваться классической (не квантовой) релятивистской механикой и классической электродинамикой. В этом приближении многие вычисления можно проделать аналитически, хотя для “формально усредненных” потенциалов даже классические расчеты иначе как численно не выполнишь. “Формальное усреднение” — это усреднение атомных потенциалов по соответствующей плоскости или оси. Если отталкиваться от известных в литературе приближений атомных потенциалов (потенциал Мольер, приближение Хартри–Фока и других), то после формального усред-

нения для осевого потенциала можно получить функции, в лучшем случае выражаемые через сложные логарифмические (так называемый стандартный потенциал Линдхарда [1]) или специальные (Макдональда [2]) функции, работать с которыми можно только численно.

С другой стороны, точность известных экспериментов по измерению спектров излучения каналированных частиц высоких энергий, как правило, не настолько велика, чтобы можно было заметить отличия близких по форме функций потенциальной энергии от координат. Расчеты в разных приближениях и с разными модельными потенциалами дают сходные результаты и качественно сходное совпадение с экспериментами [4, 9, 10]. В этой связи возникает вопрос: если численный расчет не позволяет качественно улучшить совпадение результата с экспериментом, не лучше ли провести расчет хотя и приближенно, но физически прозрачно и понятно, т.е. аналитически? Численный расчет – это, безусловно, мощнейший математический инструмент, но понять и почувствовать физический смысл рассчитываемого эффекта он не помогает.

В настоящей работе авторы предлагают примеры расчета спектра состояний и интенсивности излучения каналированной частицы, сознательно выполненные для максимально простых (математически) модельных потенциалов с использованием классического и упрощенного квантового подходов. Целью является демонстрация возможности и желательности использования приближенных методов при изучении как самого явления каналирования, так и излучения при каналировании.

Для удобства движение частиц рассматривается как в лабораторной системе отсчета, так и в так называемой сопутствующей системе отсчета [11–13], движущейся вдоль направления каналирования со скоростью, равной продольной компоненте скорости каналированной частицы. В сопутствующей системе отсчета движение частицы финитно и подобно колебательному движению в случае одномерного потенциала (при плоскостном каналировании) или двумерному финитному движению по орбитам в центральном поле (при аксиальном каналировании). Используя удобные приближенные модели усредненного потенциала, можно достаточно просто, аналитически рассчитать спектральные характеристики возникающего электромагнитного излучения, его интенсивность и характерные времена жизни квантовых каналированных состояний. Покажем это на нескольких примерах.

ПЛОСКОСТНОЕ КАНАЛИРОВАНИЕ – ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

В сопутствующей системе отсчета каналированные в плоскостном канале частицы совершают финитные колебания между соседними ионными плоскостями (если они заряжены положительно) или вблизи одной из таких плоскостей (если они заряжены отрицательно). По сути, электрон в режиме плоскостного каналирования представляет собой одномерную модель атома. Аналитически несложно решить задачу о движении частиц в случае параболического потенциала, имеющего минимум посередине между соседними ионными плоскостями и достигающего максимумов точно на плоскостях (вполне реалистичное приближение для каналирования положительно заряженных частиц – позитронов или протонов):

$$U = kx^2/2 = 4U_0x^2/d^2, \quad (1)$$

где $x < d/2$, d – межплоскостное расстояние, U_0 – глубина усредненного плоскостного потенциала в лабораторной системе отсчета, определяемая параметрами кристалла. В большинстве кристаллов эта глубина составляет 20–50 эВ [2, 9]. Если рассматривать такое движение в сопутствующей системе отсчета и при классическом подходе, то в случае параболического потенциала (1) частица должна совершать гармонические колебания с циклической частотой:

$$\omega_{кл} = c\sqrt{k/E} = (2c/d)(2U_0/E)^{1/2}, \quad (2)$$

где E – полная энергия каналированной частицы. При низких (нерелятивистских) энергиях $E = mc^2$, c – скорость света.

В квантовом приближении уровни поперечной энергии связанного одномерного движения можно определить из одномерного (в сопутствующей системе отсчета) релятивистского уравнения Шредингера с потенциалом атомной плоскости $U(x)$, умноженным на лоренц-фактор:

$$\hbar c^2 d^2 \psi(x) / dx^2 + 2E(E_{x,n} - U(x))\psi(x) = 0, \quad (3)$$

или, для простоты, можно воспользоваться правилом Бора–Зоммерфельда [14], которое принято записывать как

$$\oint p dx = 2\pi\hbar(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

где $p = (2E(\epsilon_x - U(x)))^{1/2}/c$ – классический поперечный импульс каналированной частицы с поперечной энергией E_x , движущейся в поле с потенциалом $U(x)$, а интеграл берется по всей классически допустимой области связанного движения $\epsilon_x > U(x)$. Применение правила (4) к параболическому потенциалу приводит к эквидистантным разрешенным значениям поперечной энергии $\epsilon_{x,n} = \hbar\omega_{кл}(n + 1/2)$, где классическая частота

определяется выражением (2), а переходы между соседними уровнями приводят к испусканию фотонов той же частоты, что и при классическом рассмотрении. Общее число уровней связанного движения в поле с потенциалом (1) можно оценить величиной:

$$N \sim U_0/\hbar\omega_{\text{кл}} \sim (EU_0/2)^{1/2} (d/2c\hbar), \quad (5)$$

Для отрицательно заряженных частиц (электронов) усредненный потенциал атомной плоскости складывается из перекрывающихся потенциалов соседних плоскостей и напоминает перевернутую параболу (1). Потенциал имеет пологие параболические вершины между соседними атомными плоскостями, а вблизи ионных плоскостей соседние параболы стыкуются, и потенциал меняется почти линейно по мере удаления от плоскости:

$$U(x) \approx -U_0(1 - x/b) \text{ при } x < b \sim d/4, \quad (6)$$

где $b \leq d/2$ – параметр размерности длины, примерно равный четверти межплоскостного расстояния. Применение правила (4) для определения номера самого верхнего связанного состояния ($\epsilon_x \sim 0$) дает результат $N \sim (2\sqrt{2}/3\pi)(EU_0)^{1/2}(b/c\hbar)$, отличающийся от результата (5) только численным коэффициентом порядка единицы. Уровни поперечной энергии в поле с потенциалом (6), конечно, не будут эквидистантными, но средние расстояния между ними будут сопоставимы по величине с расстояниями между уровнями в (1). Аналогичные результаты получаются и для других потенциалов, “считаемых аналитически”, например, для простейшего потенциала Крони-га–Пенни [15] $U = -U_0$, если $|x| < b$, и $U = 0$, если $b < |x| < d/2$, для которого уровни поперечной энергии тоже не эквидистантны ($\epsilon_n \sim n^2$), но общее число связанных состояний N и средние расстояния между уровнями поперечной энергии будут того же порядка величины, что и для потенциалов иной геометрической формы (при тех же глубине и ширине).

УПРОЩЕННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КЛАССИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Учитывая слабую зависимость спектральных характеристик связанных состояний частиц в плоскостных каналах от геометрии усредненного потенциала, для оценки интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого каналированным электроном, воспользуемся потенциалом (6), достаточно реалистичным и позволяющим выполнить такой расчет аналитически. Напомним, что “точное” квантовое решение этой задачи требует расчета волновых функций с помощью релятивистского уравнения Шредингера (3) и вычисления матричных элементов для переходов между уровнями с найденными функциями, что можно

сделать только численно даже с самыми простыми потенциалами. Однако, если воспользоваться несколько упрощенным квантово-классическим подходом, то эта задача решается аналитически и очень просто. Заметим, что в случае потенциала (6) электрон (в классическом приближении) движется под действием практически постоянной по величине силы, испытывая (в сопутствующей системе отсчета) ускорение:

$$|w| = |\partial U/\partial x|/E \approx U_0/bm. \quad (7)$$

Классическая электродинамика утверждает [16], что движущийся с постоянным ускорением электрон обязан излучать электромагнитные волны. Интенсивность излучения в сопутствующей системе отсчета определяется выражением:

$$I = (2ke^2/3c^3)w^2 = 2ke^2U_0^2/3b^2m^2c^3, \quad (8)$$

где c – скорость света, e – заряд электрона, w – его ускорение, $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ – постоянная закона Кулона.

Заметим, что интенсивность излучения (8) не зависит от поперечной энергии электрона, в отличие от известной ситуации с кулоновским потенциалом в атомной физике, когда по мере потери энергии электроном интенсивность излучения возрастает. Этот факт заметно упрощает дальнейшие оценки. Можно оценить, за какое время t (на какой длине пути $l = tc$ в кристалле) электрон потеряет поперечную энергию $\sim U_0$ и дойдет до самого нижнего состояния:

$$t \sim U_0/I \sim b^2m^2c^3/ke^2U_0. \quad (9)$$

Подставляя известные значения констант и взяв вполне типичные для многих кристаллов значения $b \sim 10^{-10}$ м, $U_0 \sim 50$ эВ [2, 9, 17], можно оценить характерную длину пробега в кристалле, на которой электрон после серии радиационных переходов дойдет до дна потенциальной ямы: $l = tc \sim (bmc)^2/ke^2U_0 \leq 1$ см (несколько миллиметров).

В процессе потери поперечной энергии электрон будет терять и энергию полную, причем при каждом переходе с изменением поперечной энергии на $\Delta\epsilon$ будет испускаться фотон в направлении вперед (эффективные углы излучения $\theta \sim mc^2/E$) с энергией в лабораторной системе отсчета, сильно увеличенной за счет эффекта Доплера [2, 3, 8, 9, 13, 17, 18]:

$$h\nu \sim (E/mc^2)^2\Delta\epsilon \sim (E/mc^2)^2(U_0/N) \sim 4hc(E/mc^2)^2(U_0/E)^{1/2}. \quad (10)$$

Опускаясь от края потенциальной ямы к ее дну, электрон потеряет на излучение энергию

$$\Delta E \sim (E/mc^2)^2U_0. \quad (11)$$

Доля потерянной электроном энергии $\Delta E/E$ при невысоких значениях E будет достаточно мала, но

при повышении E она быстро растет, приближаясь к 100% при энергии $E \sim (mc^2)^2/U_0 \sim 5$ ГэВ. Эта же энергия одновременно является пределом применимости нерелятивистского приближения при рассмотрении поперечного движения каналированного электрона [13, 18]. Характерная энергия излучаемых фотонов будет в диапазоне, определяемом выражением (10).

АКСИАЛЬНОЕ КАНАЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ – ДВУМЕРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

В сопутствующей системе отсчета движение электрона вокруг притягивающей его ионной цепочки подобно двумерному финитному движению по орбитам в центральном поле. В литературе известны весьма разные модельные потенциалы, использовавшиеся для описания такого движения. Исторически первой моделью усредненного потенциала атомной цепочки был так называемый стандартный потенциал Линдхарда [1]:

$$U(\rho) = -\frac{Ze^2}{d} \ln \left[\frac{3R_{T-F}^2}{\rho^2} \right] + 1, \quad (12)$$

где ρ – радиальная координата (расстояние до оси каналирования), d – межатомное расстояние в цепочке, Z – атомный номер кристалла, R_{T-F} – радиус экранирования Томаса–Ферми. Для аналитического расчета спектральных характеристик и интенсивности излучения электрона в режиме аксиального каналирования потенциал фактически не пригоден.

В [2] выполнено точное усреднение потенциала цепочки атомов, описываемых экспоненциально экранированным кулоновским потенциалом, приводящее к специальным функциям Макдональда, дальнейшая работа с которыми возможна только численно. В [4, 8, 19, 20] предлагали аппроксимировать непрерывный потенциал атомной цепочки двумерным кулоновским потенциалом:

$$U(\rho) = -c \frac{Ze^2 R_{T-F}}{\rho d}, \quad (13)$$

где c – подгоночный параметр порядка единицы. Функция (13) весьма далека от реального усредненного потенциала цепочки атомов, зато она позволяет аналитически исследовать некоторые особенности движения в случае аксиального двумерного потенциала. В [21] анализировали аналитическое решение волнового уравнения с потенциалом (13) и было предложено классифицировать квантовые состояния по аналогии с атомной физикой: $1s$, $2s$, $2p$ и так далее. Были по-

лучены волновые функции состояний с квантовыми числами n , m :

$$\begin{aligned} \Psi_{nm}(\rho, \varphi) = & \exp(im\varphi) \frac{1}{\sqrt{\rho}} \times \\ & \times \exp\left(-\gamma \frac{\rho}{a}\right) \left(\frac{\rho}{a}\right)^{|m|+\frac{1}{2}} \sum_{k=0}^n a_k \left(\frac{\rho}{a}\right)^k. \end{aligned} \quad (14)$$

Однако дальнейший аналитический расчет интенсивности возникающего излучения в квантовом подходе даже с таким упрощенным потенциалом, как (13), весьма затруднен. Проще исследовать движение быстрой отрицательно заряженной частицы в случае потенциала притягивающей струны, имеющего вид прямоугольной ямы:

$$U(\rho) = \begin{cases} -U_0 & 0 \leq \rho \leq R_{T-F} \\ 0 & \rho > R_{T-F}, \end{cases} \quad (15)$$

где R_{T-F} – поперечный радиус струны. Собственные волновые функции движения частицы в случае потенциала (15) имеют вид:

$$\Psi(\rho, \varphi) = \exp(im\varphi) R(\rho), \quad (16)$$

где функции $R(\rho)$ можно найти из уравнения:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{m^2}{\rho^2} R \right) + U(\rho)R = \varepsilon R. \quad (17)$$

Пренебрегая просачиванием через центробежный барьер, для потенциала (17) можно оценить энергию связанных стационарных состояний:

$$\varepsilon_{n,m} = \pi^2 n^2 / 2ER_{T-F}^2 + m^2 / 2ER_{T-F}^2 - U_0. \quad (18)$$

Нетрудно вычислить и число связанных состояний (в атомных единицах ($\hbar = c = 1$)):

$$n_{\max}^2 = 2ER_{T-F}^2 U_0 / \pi^2. \quad (19)$$

Из соотношения (19) видно, что n_{\max} не зависит от m и определяется только параметрами ямы и полной энергией частицы. Учитывая, что радиус экранирования Томаса–Ферми R_{T-F} – это величина, сравнимая с параметром b , который был использован в моделях потенциалов плоскостного каналирования, можно констатировать факт, что число связанных состояний для электронов в аксиальном канале сравнимо с числом состояний в плоскостном канале и отличается только численным коэффициентом – порядка единицы.

ИЗЛУЧЕНИЕ ПРИ АКСИАЛЬНОМ КАНАЛИРОВАНИИ. КЛАССИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ

Для оценки интенсивности излучения электрона при аксиальном каналировании удобно воспользоваться упрощенным, но сохраняющим физическую суть рассмотрением, аналогичным случаю плоскостного каналирования. Для выбора

самой простой, но реалистичной модели усредненного потенциала атомной цепочки приведем несколько очевидных физических соображений.

Потенциал каждой ионной цепочки для каналированного электрона является притягивающим и убывает при приближении к цепочке. Вблизи каждой цепочки формально усредненный потенциал покоящихся строго на оси цепочки ионов с точечными ядрами в центре “расходится” по логарифмическому закону: $U(\rho) \rightarrow -\infty$ при $\rho \rightarrow 0$ [1, 2]. Понятно, однако, что это не физическая расходимость. Реальный потенциал всегда ограничен (конечен), если учесть хотя бы неустраняемое тепловое движение ионов и дополнительно усреднить по нему. Потенциалы соседних цепочек перекрываются, благодаря чему устраняется нефизическая логарифмическая расходимость [1, 2] формально усредненных потенциалов ионных цепочек на большом удалении от осей.

Форма реального потенциала “пучка” параллельных ионных цепочек – сложная искривленная поверхность с коническими углублениями, имеющими вершины на осях цепочек. Недалеко от оси цепочки потенциал будет расти практически линейно, как и потенциал (6) в плоскостном случае, но с заменой переменной x на ρ : $U_0(1 - \rho/b)$, где U_0 – эффективная глубина потенциальной ямы, а $b \leq d/2$ – параметр, который при расчете можно подобрать так, чтобы обеспечить лучшее совпадение с реальным.

В случае аксиального, линейно растущего с удалением от оси потенциала частица (в сопутствующей системе отсчета) может, в частности, двигаться по круговым финитным траекториям разного радиуса, но всегда с одинаковым центростремительным ускорением, которое обеспечивает этот потенциал: $|w| = U_0/bm$. Соответственно, это движение будет сопровождаться электромагнитным излучением постоянной интенсивности, как и в плоскостном случае, определяемой той же формулой (8). Спектральные характеристики (10), характерное время потери поперечной энергии (9), характерная полная потеря энергии (11) будут такими же, как и в плоскостном случае, с заменой глубины плоскостного канала на глубину осевого и заменой параметра b . Численная оценка длины, на которой электрон опустится на дно потенциальной ямы (несколько миллиметров), тоже остается прежней. Интересно, что расчет с потенциалом кулоновского типа (13), естественно, дает оценку времени падения электрона на ось того же порядка ($\sim 3 \times 10^{-11}$ с), что и оценка времени падения электрона на ядро в модели атома Резерфорда [22], и обе они близки к оценке (9).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение упрощенного, квантово-классического подхода для теоретического рассмотрения задачи об интенсивности и спектральных характеристиках электромагнитного излучения, возникающего при каналировании электронов в монокристаллах, позволяет аналитически рассчитывать основные характеристики излучения для электронов с энергией $E \sim 10^8 - 10^9$ эВ, когда количество уровней поперечной энергии в случае усредненного потенциала велико и можно уже использовать классическое (не квантовое) приближение, одновременно применяя нерелятивистское приближение для описания поперечного движения электрона в канале.

Проведенный анализ позволяет установить, что спектральные и энергетические характеристики излучения, возникающего при плоскостном и при аксиальном каналировании в рассматриваемом диапазоне значений энергии, качественно близки. Интегральная интенсивность излучения растет пропорционально квадрату полной начальной энергии электрона. При энергии электронов несколько ГэВ серия радиационных переходов с верхних связанных уровней каналированного движения на нижние способна привести к потере энергии, сравнимой с начальной энергией электрона, на монокристалле толщиной несколько миллиметров ($l \leq 1$ см). Оценка толщины кристалла, способного привести к почти полной конверсии энергии электрона в энергию жесткого гамма-излучения ($l \sim 1$ см), слабо зависит от типа кристалла и ориентации кристаллической решетки. Излучение, сопровождающее практически любой режим каналирования, должно иметь сходные количественные характеристики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Линдхард Й.* // УФН. 1969. Т. 99. № 2. С. 249.
2. *Калашиников Н.П.* Когерентные взаимодействия заряженных частиц в монокристаллах. М.: Атомиздат, 1981. 224 с.
3. *Барышевский В.Г.* Каналирование, излучение и реакции в кристаллах при высоких энергиях. Минск: Изд. БГУ им. В.И. Ленина, 1982. 256 с.
4. *Воробьев С.А.* Каналирование электронных пучков. М.: Энергоатомиздат, 1984. 96 с.
5. *Базылев В.А., Живаго Н.К.* Излучение быстрых частиц в веществе и во внешних полях. М.: Наука, 1987. 272 с.
6. *Байер В.Н., Катков В.М., Страховенко В.М.* Электромагнитные процессы при высокой энергии в

- ориентированных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1989. 400 с.
7. Ахиезер А.И., Шульга Н.Ф. Электродинамика высоких энергий в веществе. М.: Наука, 1993. 344 с.
 8. Рябов В.А. Эффект каналирования. М.: Энергоатомиздат, 1994. 240 с.
 9. Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985. 280 с.
 10. Andersen J.U., Bonderup E., Loegsgaard E. et al. // Nucl. Instrum. Methods. 1982. V. 194. P. 209.
 11. Kalashnikov N.P., Olchak A.S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 355. P. 121.
 12. Калашников Н.П., Ольчак А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 4. С. 25.
 13. Загайнов В.А., Калашников Н.П., Ольчак А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 109.
 14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. III Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1977. 768 с.
 15. Калашников Н.П., Ольчак А.С. Взаимодействие ядерных излучений с монокристаллами. / Ред. Рязанов М.И. М.: МИФИ, 1979. 58 с.
 16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. II. Теория поля. М.: Наука, 1973. 504 с.
 17. Калашников Н.П., Мамонов М.Н., Ольчак А.С., Стриханов М.Н. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 1. С. 190.
 18. Kalashnikov N.P., Olchak A.S., Khangulian E.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2013. V. 309. P. 67.
 19. Kaplin V.V., Plotnikov S.V., Tsekhanovsky I.A. // Phys. Lett. A. 1975. V. 54. № 6. P. 447.
 20. Рябов В.А. // ЖЭТФ. 1982. Т. 8. С. 1176.
 21. Каплин В.В., Воробьев С.А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 2. С. 583.
 22. Rutherford E. // Philosoph. Magazine. Ser. 6. V. 21. Iss. 125. P. 669.

Classical and Quantum Interpretations of the Channeling Effect as Mutually Amending Approximations

N. P. Kalashnikov^{1, *}, A. S. Olchak^{1, **}

¹National Nuclear Research University "MEPhI", Moscow, 115409 Russia

*e-mail: kalash@mephi.ru

**e-mail: asolchak@mephi.ru

This work continues a series of studies dedicated to various aspects of the channeling of relativistic electrons in single crystals. It is convenient to consider the motion of a charged particle in the channeling mode in the so-called accompanying reference frame moving along the channeling direction with a velocity equal to the longitudinal component of the velocity of the channeled particle. In such a system, the particle motion is finite and is similar to oscillatory motion in the case of a one-dimensional potential (with planar channeling) or two-dimensional finite motion in a central field (with axial channeling). The motion of relativistic electrons can be considered in both the classical and quantum approaches. In the quantum approach, it is possible to quite simply, analytically calculate the intensity of the emerging electromagnetic radiation, its spectral characteristics and even the characteristic lifetimes of quantum channeled states and the probabilities of transitions between them, which can be done directly in the quantum approach only numerically. In this work, the method of simplified analytical consideration is applied to the calculation of the spectral characteristics and intensity of radiation arising both in the plane and in the axial channeling of electrons of ultrarelativistic energies (up to several GeV). It is shown that when passing through an oriented single-crystal target with a thickness of several millimeters, this radiation can lead to the conversion of a significant part of the energy of the electron beam into high-energy gamma quanta.

Keywords: coherent interactions, channeling, single crystal, electromagnetic radiation, quantum mechanics, gamma-radiation.