

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 4, 2021

Колонка главного редактора 507

ОБЗОРЫ

- Ультрабыстрая электронная микроскопия – инструмент XXI века
*С. А. Асеев, Б. Н. Миронов, Е. А. Рябов, А. С. Авилов,
Г. В. Гуричев, А. А. Ищенко* 509
- In situ* отражательная электронная микроскопия для анализа процессов на поверхности кремния: сублимации, электромиграции, адсорбции примесных атомов
*Д. И. Рогило, С. В. Ситников, Е. Е. Родякина, А. С. Петров,
С. А. Пономарев, Д. В. Щеглов, Л. И. Федина, А. В. Латышев* 528
- Исследования широкозонных полупроводников методом наведенного тока
Е. Б. Якимов 540
-

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

- Метод усиления контраста слабых рефлексов и коррекции фона на картинах электронной дифракции от поликристаллических материалов
В. И. Бондаренко, Е. И. Суворова 553
-

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

- Особенности атомной структуры нанокристаллов силицидов железа в матрице кремния
А. К. Гутаковский, А. В. Латышев 560
-

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

- Электронно-дифракционное исследование структуры фаз в системах MF_2-RF_3 (CaF_2-ErF_3 , SrF_2-LaF_3)
В. И. Николайчик, А. С. Авилов, Б. П. Соболев 568
- Микроструктура и реологическое поведение стабилизированного гидрозоля наночастиц золота
*Р. А. Камышинский, Н. М. Кузнецов, П. В. Лебедев-Степанов,
А. С. Степко, С. Н. Чвалун, А. Л. Васильев* 572
- Методологические подходы к исследованию многослойных тонкопленочных систем и границ раздела в композиционных материалах
Е. А. Лукина, А. И. Гуляев, П. Л. Журавлева, Д. В. Зайцев 578
-

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

- Протяженные дефекты в имплантированных кислородом слоях кремния и их люминесценция
*В. И. Вдовин, Л. И. Федина, А. К. Гутаковский, А. Е. Калядин,
Е. И. Шек, К. Ф. Штельмах, Н. А. Соболев* 586
- Трансформации структуры ядра дислокаций в Si и их связь с фотолюминесценцией
Л. И. Федина, А. К. Гутаковский, В. И. Вдовин, Т. С. Шамирзаев 598
-

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

- Аномально высокие значения модуля вектора Бюргерса винтовых дислокаций в нитевидных нанокристаллах нитрида галлия
Д. А. Кириленко, К. П. Котляр 606
- Электронная микроскопия в изучении лунного реголита
*А. В. Мохов, П. М. Карташов, Т. А. Горностаева,
А. П. Рыбчук, О. А. Богатилов* 610
-

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

- Применение спектроскопии энергетических потерь электронов для анализа микроструктуры реакторных материалов
К. Е. Приходько, М. М. Дементьева 619
- Исследование морфологии и кристаллической структуры природных кремнезёмов методами электронной микроскопии и электронографии
В. Я. Шкловер, П. Р. Казанский, Н. А. Артемов, И. Г. Марясев 626
-

МЕТАМАТЕРИАЛЫ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

- Микроскопические исследования ориентирующих слоев, обработанных сфокусированным ионным пучком для создания жидкокристаллических метаповерхностей
В. В. Артемов, Д. Н. Хмеленин, А. В. Мамонова, М. В. Горкунов, А. А. Ежов 636
-

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

- Микроструктура эпитаксиальных слоев GaN, полученных на нанопрофилированных Si(001)-подложках
А. В. Мясоедов, Н. А. Берт, В. Н. Бессолов 645
- Электронно-микроскопические исследования поверхностных образований в эпитаксиальном слое $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, выращенном на кремниевой подложке
*Ю. С. Зайцева, Н. И. Боргардт, А. С. Приходько, Е. Залло,
Р. Каларко* 650
- Методика определения периодичности рельефа изломов разрушенных материалов
М. А. Артамонов 658
- Особенности микроструктуры гидрогеля поли-*n*-винилпирролидон– $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
А. С. Орехов, Н. А. Архарова, В. В. Клечковская 663
-

ПРИБОРЫ, АППАРАТУРА

- Применение метода EBSD для исследования механизмов разрушения сталей корпусов реакторов под действием эксплуатационных факторов
*Д. А. Мальцев, Е. А. Кулешова, С. В. Федотова,
М. А. Салтыков, Н. В. Степанов* 668
-
-

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476121040111

В настоящем выпуске журнала собраны обзоры и статьи, объединенные одной тематикой – исследованиями материалов методами электронной микроскопии и микроанализа. Такой выбор редакции связан с желанием представить те значительные изменения в технике и методах электронной микроскопии, которые произошли за последние 15 лет. Безусловно, развитие электронной микроскопии сопутствует прогрессу в разработках новых материалов, технологий и устройств в области материаловедения, химии, физики и, может быть еще в большей степени, молекулярной биологии, включающей в себя протеомику, вирусологию, генетику и цитологию.

В начале 2000-х годов разработкой международной группы TEAM началось производство просвечивающих и просвечивающих растровых электронных микроскопов (ПЭМ и ПРЭМ соответственно) TITAN 80-300 с коррекцией сферической аберрации осветительной (конденсорной) системы и объективной линзы. Это позволило улучшить пространственное разрешение ПЭМ и ПРЭМ до 0.047 нм. Такое разрешение достаточно для получения изображений с атомным разрешением практически всех неорганических кристаллов во всех низкоиндексных кристаллографических проекциях. Следующий значительный шаг – использование высококогерентных источников электронов, в частности монохроматоров электронной пушки. Кроме значительного повышения контраста и пространственного разрешения монохроматор позволяет улучшить энергетические характеристики аналитических методов, в том числе спектрометрии энергетических потерь энергии электронов. Исследования, выполненные этим методом, рассмотрены в статье Приходько и др. “Применение спектрометрии энергетических потерь энергии электронов для анализа микроструктуры реакторных материалов”. Используя современные приборы, стало возможным, например, определять не только сорт атомных колонок, но и их электронные характеристики, в частности валентность. Благодаря разработке новых быстродействующих пленочных кремниевых детекторов большой площади и новой электронной оптики пространственное разрешение энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии также достигло атомного разрешения. Необходимо отметить и развитие широкоугольных циф-

ровых камер с высоким быстродействием. Использование таких камер позволило полностью отказаться от “мокрой” химии в электронной микроскопии, применяемой с момента разработки электронного микроскопа Э. Руской и М. Кноллем в 30-х годах прошлого века. Высокая чувствительность и быстродействие камер оказались необходимыми параметрами в микроскопии биологических объектов, главным образом в криоэлектронной микроскопии, определяющими пространственное разрешение и размеры исследуемых биологических объектов.

Технические достижения подтолкнули к разработке нескольких новых методов, один из которых – определение точечных дефектов и оценка их плотности. Появились возможности трехмерной реконструкции объектов исследования с атомным разрешением. Такие работы выполняются в НИЦ “Курчатовский институт”.

Еще один новый метод – времяразрешающая электронная микроскопия. Достижения в этой области подробно рассмотрены в обзоре Асеева и др. “Ультрабыстрая электронная микроскопия – инструмент XXI века”. По-прежнему актуальной остается отражательная электронная микроскопия, представленная в обзоре Роголо и др. (Институт физики полупроводников СО РАН) “*In situ* отражательная электронная микроскопия для анализа на поверхности кремния: сублимации, электромиграции, адсорбции примесных атомов”. К сожалению, объем и направленность на оригинальные исследования настоящего выпуска не позволяют представить все новые методы, используемые мировым научным сообществом. Так, в отдельном выпуске будут собраны работы по криоэлектронной микроскопии, которая сейчас стремительно развивается: пространственное разрешение достигло атомного уровня (0.19 нм), количество расшифрованных белков, согласно данным банка данных трехмерных структур, подбралось к 7000.

Еще одним импульсом развития исследований в области электронной микроскопии послужили разработка и коммерческое производство двухлучевых электронно-ионных микроскопов, в которых растровая электронная микроскопия (РЭМ) сочетается с растровой ионной микроскопией (РИМ). Оказалось, что такие приборы часто необходимы и незаменимы для прецизионного

приготовления образцов для ПЭМ/ПРЭМ. В частности, метод фокусированного ионного пучка (ФИП) в РИМ–РЭМ используется для изготовления образцов из многофазных, неоднородных образцов, пористых, волокнистых объектов, т.е. материалов, подготовка которых другим методом практически невозможна. В представленном вашему вниманию выпуске такая методика подготовки образцов применялась и описана, например, в работах Мохова и др. “Электронная микроскопия в исследованиях лунного реголита”, Шкловера и др. “Исследование морфологии и кристаллической структуры природных кремнеземов методами электронной микроскопии и электронографии”, в ряде других статей.

Технологические достижения значительно повлияли и на РЭМ. Благодаря источникам электронов с полевой эмиссией, новой электронной оптике и появлению разнообразных детекторов стало возможным проводить исследования материалов с пониженным ускоряющим напряжением. Это существенно расширило спектр исследуемых материалов. Одна из представленных работ (Орехов и др.) представляет результаты исследования методом РЭМ при пониженном ускоряющем напряжении микроструктуры композиционного гидрогеля поли-*n*-винилпирролидона. Ра-

нее такие образцы изучать методом РЭМ было невозможно. Безусловно, нельзя обойти стороной традиционные методы исследования, связанные с РЭМ. Е.Б. Якимовым представлен обзор “Исследования широкозонных полупроводников методом наведенного тока”, в котором обсуждается классический метод исследования электрически активных дефектов в полупроводниках. В работе Мальцева и др. “Применение метода EBSD для исследования механизмов разрушения сталей корпусов реактора под действием эксплуатационных факторов” обсуждается использование метода дифракции обратно рассеянных электронов в РЭМ для исследования конструкционных сталей.

Надеемся, что выпуск вызовет интерес у читателей широкой научной направленности, а авторов призываем к участию в подобных изданиях журнала “Кристаллография”.

*Главный редактор журнала “Кристаллография”
член-корреспондент РАН
Профессор М.В. Ковальчук
Приглашенный редактор
кандидат физико-математических наук
А.Л. Васильев*

УДК 548.0; 539.27

УЛЬТРАБЫСТРАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ – ИНСТРУМЕНТ XXI ВЕКА

© 2021 г. С. А. Асеев¹, Б. Н. Миронов¹, Е. А. Рябов¹, А. С. Авилов²,
Г. В. Гиричев³, А. А. Ищенко^{4,*}

¹ Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

⁴ РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: aischenko@yasenevo.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Ультрабыстрая электронная микроскопия (УЭМ) открыла возможность исследования лазерно-индуцированных нестационарных процессов в веществе с высоким пространственно-временным разрешением в режиме визуализации. Этот метод основан на возбуждении (накачке) образца импульсным лазерным излучением и его зондировании синхронизованными во времени фотоэлектронными сгустками в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Использование цифрового 2D-детектора в экспериментальном комплексе позволяет регистрировать “молекулярное кино” в виде последовательности изображений, отвечающих поведению исследуемого вещества в пространственно-временном континууме. Высокое временное разрешение представляет особый интерес для решения задач, связанных с детальным исследованием разнообразных лазерно-индуцированных быстропротекающих процессов в тонких пленках, наблюдением отклика адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности, поверхностной и объемной динамики в полупроводниках, генерации когерентных акустических и оптических фононов, поверхностного плавления наночастиц, неравновесной структурной динамики фазовых превращений. В обзоре представлено современное состояние метода УЭМ при использовании зондирующих импульсов пикосекундной, фемтосекундной и субфемтосекундной длительности для детектирования структурной динамики вещества в конденсированном состоянии.

DOI: 10.31857/S0023476121040044

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Развитие метода электронной микроскопии от классических 3D-измерений к 4D-детектированию

1.1. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия

1.2. Четырехмерная (4D) ультрабыстрая электронная микроскопия

1.2.1. Фемтосекундная электронная дифракция и УЭМ

1.2.2. Примеры конструкций приборов

2. Применение электронной микроскопии с временным разрешением

2.1. Нетепловое плавление твердого тела при облучении фемтосекундным лазером

2.2. Лазерно-индуцированные фазовые переходы

2.3. Лазерно-индуцированная кристаллизация

2.4. Музыкальные инструменты в наномасштабе: от барабана – к арфе и пианино

3. Электронная 4D-томография

4. Плазмоника, нанофотоника и топологическая фаза вещества

5. Детектирование структуры изолированных молекул

6. Будущее направление – электронная 5D-микроскопия

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

“Научные открытия редко делаются сразу, обыкновенно первые провозвестники не успевают убедить в истине найденного, время вызывает действительного творца, обладающего всеми средствами для проведения истины во всеобщее

сознание, однако не должно забывать, что он может являться только благодаря труду многих и накопившейся сумме данных”.

Д.И. Менделеев

Открытие электронной дифракции (Дж.П. Томсон, Дж. Дэвиссон, 1926 г.) и изобретение электронного микроскопа (Р. Руденберг, 1931 г., М. Кнолль, Э. Руска, 1932 г.) заложили основу исключительно мощного метода исследования структуры вещества с помощью электронных пучков [1]. В результате появились два замечательных прибора: электронограф и электронный микроскоп. Оба прибора позволили наблюдать дифракцию электронов на образце и при решении обратной структурной задачи определять межъядерные расстояния, параметры кристаллической решетки и средние амплитуды тепловых колебаний атомов.

Электронный микроскоп в отличие от электронографа позволяет проводить измерения, не связанные с электронной дифракцией, и в этом режиме его пространственное разрешение достигает субнанометрового диапазона даже в случае сравнительно недорогих моделей, применяемых сейчас для решения биофизических задач. Аберрации магнитных линз существенно ограничивают возможности такой техники. В связи с этим напомним, что блестящая идея голографии, высказанная выдающимся ученым Габором, была связана с попыткой улучшить пространственное разрешение в электронной микроскопии, но, как известно, изначально получила свое развитие в оптике. Использование компенсатора сферической аберрации в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) позволило вплотную подойти к пространственному разрешению $\sim 1 \text{ \AA}$, а в некоторых случаях преодолеть и этот предел, т.е. исследовать вещество на уровне разрешения отдельных атомов и молекул без наблюдения электронной дифракции [2].

Однако для изучения движения атомов и молекул необходимы средства их зондирования, в которых кроме высокого пространственного разрешения осуществляется временное разрешение для регистрации структурной динамики вещества [3–8]. Исследование образцов с высоким пространственно-временным разрешением представляет большой интерес в области физики твердого тела, молекулярной физики, химии, биологии, науке о материалах. В природе существует много примеров фазовых переходов в конденсированных средах и множество различных процессов в свободных молекулах, которые характеризуются нано-, пико- и фемтосекундными временными масштабами. В качестве иллюстрации укажем наблюдение сверхбыстрого, субпикосекундного плавления кристаллического висмута под действием

фемтосекундного лазерного излучения, которое вызвало широкое обсуждение в научных кругах [9].

Изначально в электронной дифракции и микроскопии использовались, а в большинстве случаев и сейчас применяются, непрерывные пучки электронов. Однако в такой технике эксперимента практически невозможно исследовать динамические процессы, происходящие на коротких временных интервалах. Для того чтобы проводить подобные наблюдения, нужны временная модуляция электронного пучка и синхронизация импульсов электронов с процессами, протекающими в образце [7]. К сожалению, очевидный способ деления непрерывного электронного пучка на короткие электронные сгустки методами импульсной электроники оказался недостаточно эффективным для этих задач. Экспериментальным прорывом стало использование ультракоротких лазерных импульсов как для возбуждения образца, так и для активации фотокатода¹.

В [3–5] предложена новая парадигма метода дифракции электронов и проведены первые успешные эксперименты. В этой схеме один из синхронизированных друг с другом импульсных лазерных пучков направляется на катод для создания фотоэлектронных сгустков за счет процесса фотоэмиссии, а другой фокусируется в область образца для его возбуждения. Временную задержку Δt между лазерными импульсами экспериментально можно изменять контролируемым образом с помощью оптической линии задержки [5].

Концепция использования фемтосекундной лазерной техники в сочетании с электронной оптикой создала важные предпосылки для достижения в будущем временного разрешения на уровне нескольких десятков фемтосекунд, что сопоставимо с характерным периодом колебаний атомов в молекулах. Преодоление этого рубежа делает реалистичным создание “молекулярного кино” — наблюдения динамики атомно-молекулярных структур в пространственно-временном континууме, что помимо фундаментального интереса имеет огромное практическое значение.

Временное разрешение, определяемое прежде всего длительностью электронных импульсов, является ключевым параметром абсолютно всех экспериментальных установок по наблюдению быстропротекающих процессов методами сверхбыстрой электронографии и электронной 4D-микроскопии [7, 10]. При этом основные экспериментальные трудности заключаются как в формировании и последующей транспортировке ультракоротких электронных сгустков, так и в на-

¹ В экспериментах, выполненных в 80-х годах XX века в России и США [3, 4], была поставлена важная веха в развитии время-разрешенной электронной дифракции, фотоэлектронные импульсы стали применяться для зондирования структурной динамики вещества.

дежном измерении их длительности. Напомним, что кулоновское расталкивание, а также различие в скоростях ускоренных электронов в электронном сгустке серьезно затрудняют формирование электронных импульсов фемтосекундной длительности. Без применения дополнительных компрессирующих устройств эти обстоятельства ограничивают возможности обсуждаемой методики для нерелятивистских электронов, в лучшем случае, уровнем сотен фемтосекунд. Для преодоления барьера 100 фс разрабатываются системы компрессии на основе радиочастотного поля [11]. Также для этого может быть использована ускорительная техника, позволяющая кардинально уменьшить время пролета электронов до образца [12].

В настоящее время методы, основанные на ультрабыстрой электронной дифракции (УЭД), интенсивно развиваются. Последние достижения в формировании сверхкоротких импульсов электронов позволяют использовать разрешение в аттосекундном диапазоне и подойти к наблюдению когерентной динамики электронов в молекулах.

В обзоре представлено современное состояние метода ультрабыстрой электронной микроскопии (УЭМ) при использовании электронных сгустков пикосекундной, фемтосекундной и субфемтосекундной длительности для исследования структурной динамики вещества в конденсированном состоянии.

1. РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ОТ КЛАССИЧЕСКИХ 3D-ИЗМЕРЕНИЙ К 4D-ДЕТЕКТИРОВАНИЮ

1.1. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия

В электронной микроскопии для формирования изображений используют не световые пучки, как в оптической, а сфокусированные электронные пучки. В классической микроскопии используются два основных метода получения изображений:

– “на просвет” – образец просвечивается зондирующим пучком, и с помощью набора специфических линз прошедший пучок формирует изображение образца на детекторе²;

– “на отражение” – регистрируется либо отраженный от образца пучок, либо генерированные этим пучком в образце частицы (или фотоны), и формируется изображение поверхности образца и его тонкой приповерхностной области [13].

² В просвечивающей электронной микроскопии можно получать изображения только очень тонких срезов, приготовленных с помощью ультрамикротомов, или пленок толщиной гораздо меньше 1 мкм (обычно толщина исследуемых пленок порядка нескольких десятков нанометров) [14].

Существуют два способа регистрации изображений: “все сразу” – т.е. образец облучается световым или электронным пучком, и на позиционно-чувствительном детекторе³ регистрируется сразу весь прошедший или отраженный пучок либо образец сканируется пучком, сфокусированным в пятно малого диаметра, и получается картина (изображение) “точка за точкой” – это так называемая сканирующая или растровая микроскопия.

В ПЭМ электроны с помощью электростатических и магнитных линз формируют изображение тонкого образца на детекторе [15–17]. В 1931 г. первый такой прибор продемонстрировали М. Кноль и Э. Руска [18]. Они получили изображение металлической сетки в проходящем электронном пучке с помощью специфической “бронированной” магнитной осесимметричной линзы (катушка с током в ферромагнитном экране с узким кольцевым зазором и резким “всплеском” магнитного поля на оси). Первый промышленный ПЭМ разработан и выпущен фирмой “Сименс” в 1939 г. под руководством Э. Руска, получившего в 1986 г. за изобретение электронного микроскопа Нобелевскую премию по физике.

ПЭМ, как правило, работает при ускоряющих напряжениях до 200 кВ [19]. Его оптическая система аналогична оптической системе обычного светового микроскопа, создающего изображение прозрачного образца в проходящем сквозь него световом пучке. Основные узлы оптического просвечивающего и растрового (сканирующего) электронных микроскопов указаны на рис. 1.

ПЭМ состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз. На рис. 1б показан ход лучей в микроскопе с двухлинзовым конденсором и одной ступенью увеличения. В режиме получения изображения плоскость образца сопрягается с экраном детектора в предположении, что толщина исследуемого материала мала по сравнению с фокусным расстоянием формирующей изображение объективной линзы. В режиме микродифракции с образцом сопряжена задняя фокальная плоскость объективной линзы, где распределение амплитуд соответствует картине дифракции Фраунгофера, т.е. электронной дифракционной картине на бесконечно удаленном экране. Расшифровывая полученную электронограмму, можно определить структуру и фазовый состав образца [20].

Термин “микродифракция” означает, что дифракционную картину регистрируют с малого участка образца, выбор которого осуществляют либо специальной селекторной диафрагмой в

³ В качестве такого детектора может выступать фотографическая пленка, изображающие пластины или ПЗС-камера.

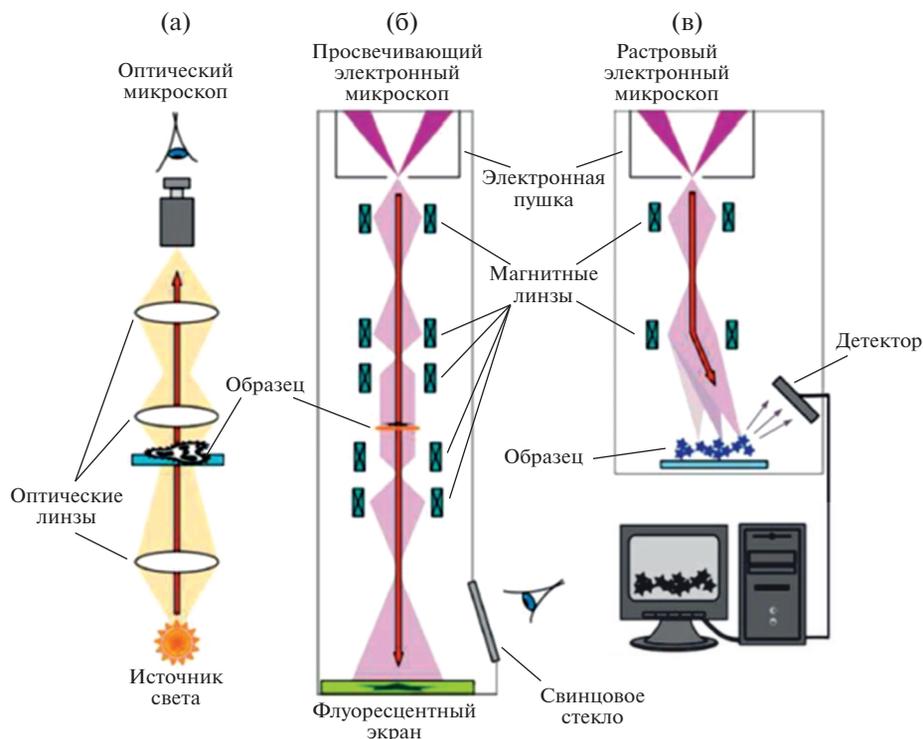


Рис. 1. Схемы оптического (а), просвечивающего (б) и растрового (в) электронных микроскопов [21].

плоскости первого промежуточного изображения (рис. 1б), либо использованием сфокусированного до диаметра ~ 1 мкм электронного пучка. В режиме получения изображения для ограничения апертуры электронного пучка и, соответственно, подавления сферической aberrации в фокальной плоскости объектива устанавливается апертурная диафрагма.

Современные микроскопы обычно снабжены двухлинзовым конденсором, которого бывает достаточно для достижения высокой интенсивности облучения объекта на небольшой площади с характерным размером 1–5 мкм. Тем самым исключают рост пленок углеводородных загрязнений из-за полимеризации паров масла при электронной бомбардировке ненаблюдаемых участков образца в случае откачки колонны микроскопа паромасляными диффузионными насосами.

“Стандартных” просвечивающих микроскопов с ускоряющими напряжениями до $U = 80\text{--}100$ кВ изготовлено десятки тысяч. Для исследования более толстых объектов толщиной до 10 мкм выпущено несколько сот приборов с U от 200 до 500 кВ и несколько десятков установок с напряжениями от 1 до 3.5 МВ.

Для стандартного ПЭМ при $U = 100$ кВ длина волны де Бройля $\lambda_{dB} \approx 3.7$ пм, что существенно меньше эффективного диаметра атома водорода, равного 100 пм. Если бы в этом случае по анало-

гии со световым микроскопом разрешение определялось соответствующей длиной волны, то наблюдение атомов не представляло бы проблемы. В действительности детектирование отдельных атомов является чрезвычайно сложной задачей, так как aberrации линз, обеспечивающих формирование электронных пучков, практически на 2 порядка превышают aberrации соответствующих оптических элементов [17, 22].

При кинетической энергии электронов 100 эВ $\lambda_{dB} \approx 100$ пм, что фактически совпадает с размером атома водорода. Такие электроны испытывают дифракцию на кристаллической решетке, что является основой метода *дифракции медленных электронов* для изучения структуры и состава поверхностных и приповерхностных слоев, так как глубина проникновения электронов с такой энергией весьма мала [17, 22].

1.2. Четырехмерная (4D) ультрабыстрая электронная микроскопия

В настоящее время развитие методов создания фильмов о движении атомов в молекулах, быстрых динамических процессах в биологических системах или изменениях геометрических структур в наносистемах представляет огромный научный интерес. Чтобы оценить величины характерных временных масштабов, удобно экстраполировать наблюдения макроскопических объектов,

используя в качестве характерной скорости скорость звука. Таким образом, если требуется разрешение 1 мкс для “заморозки” движения образца размером ~ 1 мм, то в системе с характерным наномасштабом длины подходящим является пикосекундное (10^{-12} с) временное разрешение. Для разрешения движений отдельных атомов и функциональных групп в молекулярных системах требуется временное разрешение в фемтосекундном (10^{-15} с) диапазоне, а для электронов в атоме или молекуле — аттосекундное (10^{-18} с). Отметим, что в настоящем обзоре 4D означает четырехмерное пространство: x , y , z и t . Данный термин применительно к электронной микроскопии введен Нобелевским лауреатом в области химии (1999 г.) Ahmed H. Zewail.

1.2.1. Фемтосекундная электронная дифракция и УЭМ

Начиная с 80-х годов XX века предпринимаются интенсивные попытки снять атомное кино — движение атомов в молекулах и быстропротекающие динамические процессы в биологических тканях и клетках, а также изменение во времени структур твердого тела в нанобъеме. Ультразвучный электронный микроскоп, построенный в Калифорнийском технологическом институте [10], был предназначен для решения именно такого класса задач.

Для иллюстрации основных компонентов сверхбыстрого электронного микроскопа на рис. 2 показана схема такого прибора. Работу микроскопа удобно условно разбить на три основных блока:

- формирование субпикосекундного электронного пучка;
- блок возбуждения образца лазерными импульсами и зондированием пространственно-временной структуры электронными сгустками;
- позиционно-чувствительная 2D-регистрация электронов.

Использование электронных пучков субпикосекундной длительности накладывает достаточно жесткие требования на систему регистрации, так как в этом случае электронный сгусток не может содержать большое количество электронов, т.е. регистрируемый сигнал будет очень слабым. Поэтому эффективность детектирования электронов в таком приборе должна быть максимально возможной, что особенно важно для визуализации биологических образцов.

Ультракороткий электронный сгусток является “изюминкой” электронного 4D-микроскопа. Продолжительность фотоэмиссии электронов с поверхности твердотельного катода и, соответственно, начальная длительность фотоэлектронного сгустка определяются, как правило, дли-

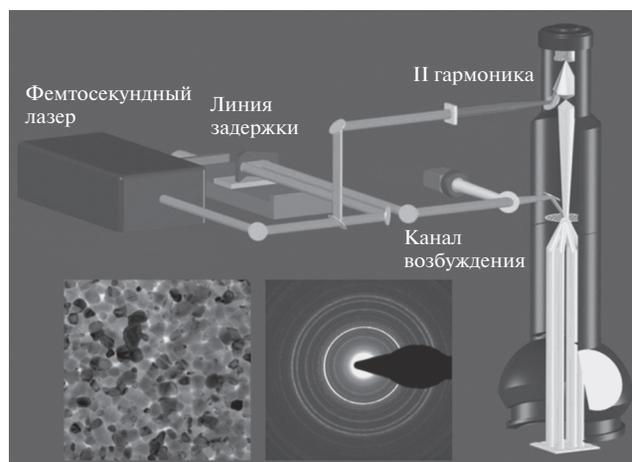


Рис. 2. Схема сверхбыстрого электронного микроскопа [23]. Коммерчески-доступный просвечивающий электронный микроскоп, работающий в непрерывном режиме, может быть взят за основу для создания такого устройства. Чтобы адаптировать его к УЭМ, требуется задающий фемтосекундный лазер для импульсного возбуждения образца (канал возбуждения), а также для генерации импульсного фотоэлектронного пучка сверхкороткой длительности (II гармоника).

тельностью самого лазерного импульса. Но при распространении от фотокатода к мишени-образцу электронный пучок удлиняется во времени. Рассмотрим три основных фактора, приводящих к размытию электронного сгустка [24].

Во-первых, ускорение фотоэлектронов в статическом электрическом поле вблизи катода вызывает полевое удлинение фотоэлектронного импульса на величину времяпролетной хроматической aberrации:

$$\Delta\tau_{EF} = [\ddot{O}(2m_e\Delta E_e)]/(eF), \quad (1)$$

где m_e , e — масса и заряд электрона, ΔE_e — разброс в кинетической энергии электрона, F — напряженность электрического поля в ускоряющем промежутке. При $\Delta E_e = 0.3$ эВ и $F \approx 10^8$ В/м, что приблизительно соответствует максимально допустимой величине поля без вакуумного пробоя для промежутка с электродами, прошедшими тщательную механическую, а также электронно-ионную обработки, $\Delta\tau_{EF} \approx 60$ фс.

Во-вторых, движение электронов, обладающих различными кинетическими энергиями, сопровождается времяпролетным удлинением, равным

$$\Delta\tau_{TOF} \approx t_{TOF}\Delta E_e/(2K), \quad (2)$$

где t_{TOF} — время движения до мишени ускоренных до кинетической энергии K фотоэлектронов. При $K = 30$ кэВ, $\Delta E_e = 0.3$ эВ и $t_{TOF} \approx 0.1$ нс, что соответствует длине пролета 10 мм, получаем $\Delta\tau_{TOF} \approx 0.5$ фс.

В-третьих, это – кулоновское расталкивание. Для оценки влияния этого механизма на распыление электронного импульса рассмотрим простую модель, когда сгусток, состоящий из N электронов, распространяется в бесполовой области. Его полная энергия сохраняется:

$$V + W = \left\{ \sum [e^2 / (4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)] + \sum m_e v_i^2 \right\} / 2 = \text{const.} \quad (3)$$

Характерную величину разброса в скоростях электронов δv можно оценить из выражения

$$m_e \delta v^2 / 2 \approx e^2 N / (16\pi\epsilon_0 \delta r), \quad (4)$$

где δr – начальный размер фотоэлектронного облака. В данной модели разброс по скоростям обуславливает удлинение электронного импульса по порядку величины, равное $\Delta\tau_c \approx t_{TOF} \delta v / v_e$, где v_e – скорость распространения пучка. Последнее выражение можно переписать в виде

$$\Delta\tau_c \approx (t_{TOF} / v_e) \sqrt{[e^2 N / (8\pi\epsilon_0 \delta r m_e)]}. \quad (5)$$

При $v_e \approx 10^8$ м/с, $N \approx 10^4$ и $\delta r \approx 10$ мкм, что по порядку величины совпадает с размером фокального пятна остросфокусированного лазерного пучка, данный вклад приблизительно равен $\Delta\tau_c \approx 140$ фс. Следовательно, кулоновское расталкивание в сгустке нерелятивистских электронов является основным фактором, ограничивающим возможности сверхбыстрой электронной дифракции. Естественно, что использование более высокого ускоряющего напряжения, например 200–300 кВ вместо 30 кВ, позволяет уменьшить размывание электронного сгустка из-за кулоновского расталкивания, но может привести к разрушению образца [25, 26]. Использование очень быстрых электронов в диапазоне мегаэлектронвольт позволяет фактически устранить влияние кулоновского отталкивания, что связано с релятивистскими эффектами сжатия пространственного заряда [12, 25, 26].

Прямая визуализация перемещений атомов в молекулярных и конденсированных средах требует разрешения пикометрических смещений на 10 фс по временной шкале. Решение этой важной проблемы зависит от возможности использования зондирующих сгустков, содержащих в среднем по одному электрону, что после усреднения большого количества таких импульсов позволяет детектировать обратимые лазерно-индуцированные процессы. В [27] продемонстрировано сжатие 25 кэВ одноэлектронных импульсов до 28 фс, полученное при усреднении большого числа импульсов, что существенно меньше характерных периодов фонных осцилляций и нормальных мод колебаний молекул.

Важной задачей в области УЭМ остается реализация возможности изучать сверхбыстрые не-

обратимые процессы, для чего необходимы короткие зондирующие сгустки, содержащие большое число электронов. Для электронных импульсов наносекундной длительности это было достигнуто с использованием обычных ускоряющих напряжений [28]. Расширение таких возможностей на пико- и фемтосекундный временной масштаб представляет собой проблему. Определенный успех был достигнут при сотрудничестве ученых из Университета Брауна и Стенфордского университета (США) на установке SLAC (Stanford Linear Accelerator Center), где одиночные ультракороткие импульсы электронов с энергией 5.4 МэВ были использованы для регистрации дифракционных картин от пленок алюминия толщиной 160 нм [12, 29]. Эти работы показали, что электроны с энергией несколько мегаэлектронвольт позволяют достигать временного разрешения ~ 100 фс. Впоследствии физики Японии, применяя магнитный сектор для сжатия электронных сгустков, смогли получить дифракционные картины тонких пленок золота от одиночных электронных сгустков субпикосекундной длительности на настольном электронографе [30]. В связи с этим отметим, что для компрессии электронных сгустков разрабатывается система на основе времяпролетного рефлектрона [31]. В настоящее время для этой цели используется радиочастотное сжатие.

1.2.2. Примеры конструкций приборов

Электронная микроскопия высокого разрешения возникла благодаря двум из трех основных свойств электрона: малой длине волны электрона и наличию электрического заряда, позволяющему легко управлять его движением с помощью электрических и магнитных полей [13]. Около 60 лет назад начали эффективно использовать третье свойство – малую массу электрона, благодаря чему возникла так называемая *стробоскопическая электронная микроскопия* для исследования периодических процессов в образцах [32]. Суть метода довольно проста: образец с периодически меняющимися во времени свойствами (*частота изменений фиксирована*) нужно облучать короткими электронными импульсами с той же частотой и фиксированной фазой – тогда полученное изображение “замрет” и будет фиксировать состояние образца в моменты прихода электронных импульсов.

В начале 60-х годов в СССР [33, 34] и в других странах стробоскопические методики были разработаны для всех основных типов электронных микроскопов: просвечивающих, растровых, эмиссионных, зеркальных. Эти методики позволили исследовать различные динамические процессы в тонких пленках (с помощью просвечивающих микроскопов) и в приповерхностных слоях твер-

дых тел (с помощью растровых, эмиссионных и зеркальных микроскопов). В частности, удалось изучить переполяризацию разных сегнетоэлектриков, особенности доменной структуры при перемагничивании тонких магнитных пленок и неоднородности переменных полей магнитных головок, локальные дефекты $p-n$ -переходов при быстром переключении их в запертое или открытое состояние [35].

Первые работы методом стробоскопической электронной микроскопии были выполнены с микро- и наносекундным разрешением, затем в нескольких лабораториях были изучены периодические процессы с пикосекундным временным разрешением (обычно на растровых стробоскопических электронных микроскопах).

Основные трудности возникали при стробировании (прерывании, модуляции) электронного пучка. Обычно используют один из двух методов: либо меняют интенсивность пучка (запирают или отпирают его), когда непосредственно в электронной пушке микроскопа подают соответствующие импульсы напряжения на катод или модулятор, либо сформированный электронный пучок отклоняют электрическим или магнитным полем мимо пропускающей (отсекающей) диафрагмы малого диаметра. Нужно хорошо синхронизировать *бланкирующие* (запирающие или отпирающие) импульсы с частотой прихода электронных сгустков на образец и жестко фиксировать фазу этих импульсов — избегать джиттера (дрожания).

Очевидно, что чем больше скважность *бланкирующих* импульсов (отношение периода к длительности открывающего импульса), тем лучше временное разрешение стробоскопического микроскопа, но тем меньше яркость изображения. Поэтому нужно подбирать оптимальный режим в каждом конкретном случае. К тому же при очень коротких открывающих импульсах ухудшается разрешение микроскопа из-за неидеальности фронтов этих импульсов, появления хроматической аберрации (в просвечивающих микроскопах) и проявления эффекта Бёрша [36] (перехода части продольной составляющей скорости электронов в поперечную компоненту из-за кулоновского отталкивания).

Возможности стробоскопической электронной микроскопии далеко не исчерпаны. Например, теоретически возможно исследование микроструктуры растворов (гелей) в периодических реакциях типа реакции Белоусова–Жаботинского, исследование (при малых энергиях электронов — менее 100 эВ) периодических процессов сорбции–десорбции, процессов катализа [35].

Заметим, что стробоскопический подход на основе УЭМ применим исключительно для визуализации обратимых процессов в исследуемом ве-

ществе. При этом он способен обеспечить достаточно высокое временное разрешение. Другой метод, называемый динамической просвечивающей электронной микроскопией (ДПЭМ), является более универсальным, не ограниченным регистрацией только обратимых процессов, но обладает умеренным временным разрешением из-за кулоновского расталкивания зондирующего импульса, содержащего большое число электронов.

В обзоре [37] и монографии [10] описывается разработка методов УЭМ и ДПЭМ. Важным требованием к прибору ДПЭМ является минимизация пространственно-зарядовых взаимодействий при необходимости иметь в достаточном количестве электроны для получения изображения без необходимости накапливать сигнал и усреднять его по многим зондирующим импульсам. Обычно это достигается за счет работы микроскопа с однократными наносекундными электронными сгустками, содержащими порядка 10^8 электронов. Еще один важный аспект связан с регистрацией сигнала, которая должна обеспечивать высокую скорость считывания. Для решения этой проблемы целесообразно использовать отклоняющую систему для переброски изображений на разные части детектора, так что для получения нескольких снимков можно использовать ПЗС-камеру в режиме прямого детектирования. Как показано ниже, метод ДПЭМ может быть использован для широкого класса явлений в материаловедении, например таких как распространение фронтов плавления при импульсном локальном нагреве. Привлекательность метода заключается в возможности регистрации последовательности кадров, отвечающих различным стадиям необратимых процессов на наносекундной временной шкале.

Пикосекундное временное разрешение представляет несомненный интерес для решения задач, связанных с исследованием разнообразных лазерно-индуцированных быстропротекающих процессов в тонких пленках. В качестве примера можно обозначить изучение сверхбыстрой поверхностной и объемной динамики в полупроводниках, генерацию когерентных акустических фононов, поверхностное плавление наночастиц, неравновесную структурную динамику фазовых превращений и наблюдение отклика адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности.

Наблюдение сверхбыстрой электронной дифракции может быть реализовано с помощью лабораторного экспериментального инструментария, например компактного фемтосекундного электронографа с одиночной магнитной линзой для формирования в области образца плоскопараллельного фотоэлектронного пучка. Заметим, что в [38] для этих целей был разработан компакт-

ный прибор с временным разрешением ~ 300 фс, не содержащий систему радиочастотного сжатия электронного пучка. Использование компактного электронографа ограничено возможностью детектирования структурной динамики в обратном пространстве. В [39] для проведения прямых измерений в режиме изображения создан сверхбыстрый ПЭМ.

Для реконструкции ПЭМ Hitachi H-300 (рис. 3а), изначально рассчитанного на работу с непрерывным электронным пучком с энергией до 75 кэВ и обеспечивающего пространственное разрешение 5.4 Å в режиме микроскопии, необходимо было решить ряд важных задач. Прежде всего это ввод лазерного излучения внутрь микроскопа, что в значительной степени затруднено конструкцией серийного прибора. Кроме того, в условиях ограниченного свободного пространства необходимо обеспечить контроль пространственно-временного совмещения фотоэлектронных и лазерных импульсов на поверхности образца в вакууме и найти так называемую нулевую точку отсчета, т.е. решить “ $t = 0$ problem” [40]. Отметим, что ультракороткие оптические/электронные импульсы, с одной стороны, обеспечивают высокое временное разрешение, но с другой — создают трудности при нахождении нулевой точки отсчета, особенно при отсутствии прямого визуального доступа к образцу.

В рамках реконструкции прибора осуществлено успешное решение перечисленных выше задач, включая замену фотографической регистрации электронов на позиционно-чувствительный детектор на основе люминофора и ПЗС-камеры [39]. На рис. 3б представлены изображения и дифрактограммы, полученные в фотоэмиссионном и термоэмиссионном режимах работы. Для активации фотокатода использовалось УФ-излучение II гармоники фемтосекундного лазера “Mai-Tai” с $f_{laser} = 80$ МГц. Отметим, что экспериментальные данные, полученные в обоих режимах, оказались фактически идентичными друг другу (за исключением уровня сигнала), что послужило подтверждением работоспособности реконструированного микроскопа. Из численного анализа распространения фотоэлектронного пучка в колонне прибора следовало, что при ~ 300 электронах в сгустке длительность электронного импульса в районе образца составила $\tau_e \approx 7$ пс; это позволило проводить измерения с пикосекундным временным разрешением [39].

Методом “накачка—зондирование” (“pump—probe”) осуществлена визуализация сверхбыстро взаимодействующего 75 кэВ фотоэлектронного пучка с плотным ансамблем медленных электронов. В качестве образца-источника медленных электронов использован медный цилиндр диаметром 0.5 мм и длиной 3 мм, закрепленный на пересече-

нии двух ортогональных медных пластин с прорезями шириной 0.1 мм (рис. 3в). Излучение волоконного лазера (ANTAUS, Авеста-Проект, $f_{laser} = 250$ Гц–500 кГц) на длине волны 1050 нм с энергией в импульсе до ~ 1.6 мкДж и длительностью импульса ~ 300 фс преобразовывалось во II и IV гармоники. После их разделения УФ-излучение активировало Ag-фотокатод, а II гармоника облучала образец. Изменяя задержку между II и IV гармониками, удалось проследить за динамикой пролета сквозь электронное облако 75 кэВ электронного пучка, формирующегося в результате фотоэффекта под действием мощных (~ 5 мДж/см²) лазерных импульсов (рис. 3г).

В рамках анализа экспериментальных данных ширину контура сигнала целесообразно связать с характерным временем пролета медленными электронами области взаимодействия с 75 кэВ фотоэлектронным пучком. Найденная из этих соображений величина ~ 39 мкм близка к измеренному диаметру 75 кэВ пучка электронов [39]. С другой стороны, согласно популярному подходу в УЭД нулевая точка отсчета ($t = 0$) определяется пересечением двух прямых, одна из которых соответствует плато, а другая — фронту изменения сигнала, полученному при импульсном воздействии на электроны [41] (две сплошные линии на рис. 3г). Найденное таким образом положение “ $t = 0$ ” размыто на величину $\Delta t_0 \approx 10.5$ пс, что оказалось близким к численной оценке τ_e [39].

Таким образом, при реконструкции прибора Hitachi H-300 достигнуто ~ 10 пс временное разрешение. В сочетании с высоким пространственным разрешением электронной микроскопии это открывает возможности исследования лазерно-стимулированной структурной динамики в сложных органических системах методами УЭД/УЭМ.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

2.1. Нетепловое плавление твердого тела при облучении фемтосекундным лазером

Исследование ультрабыстрых фазовых переходов в конденсированных средах является одним из интереснейших направлений электронной 4D-микроскопии, ультрабыстрой электронной кристаллографии и нанокристаллографии [42]. Напомним, что для осуществления ультрабыстрого фазового перехода в твердом теле и его плавления необходимо вложить в решетку достаточно много энергии за малый промежуток времени для того, чтобы как можно быстрее достичь критической температуры. Наиболее подходящим для этого является фемтосекундное лазерное излучение.

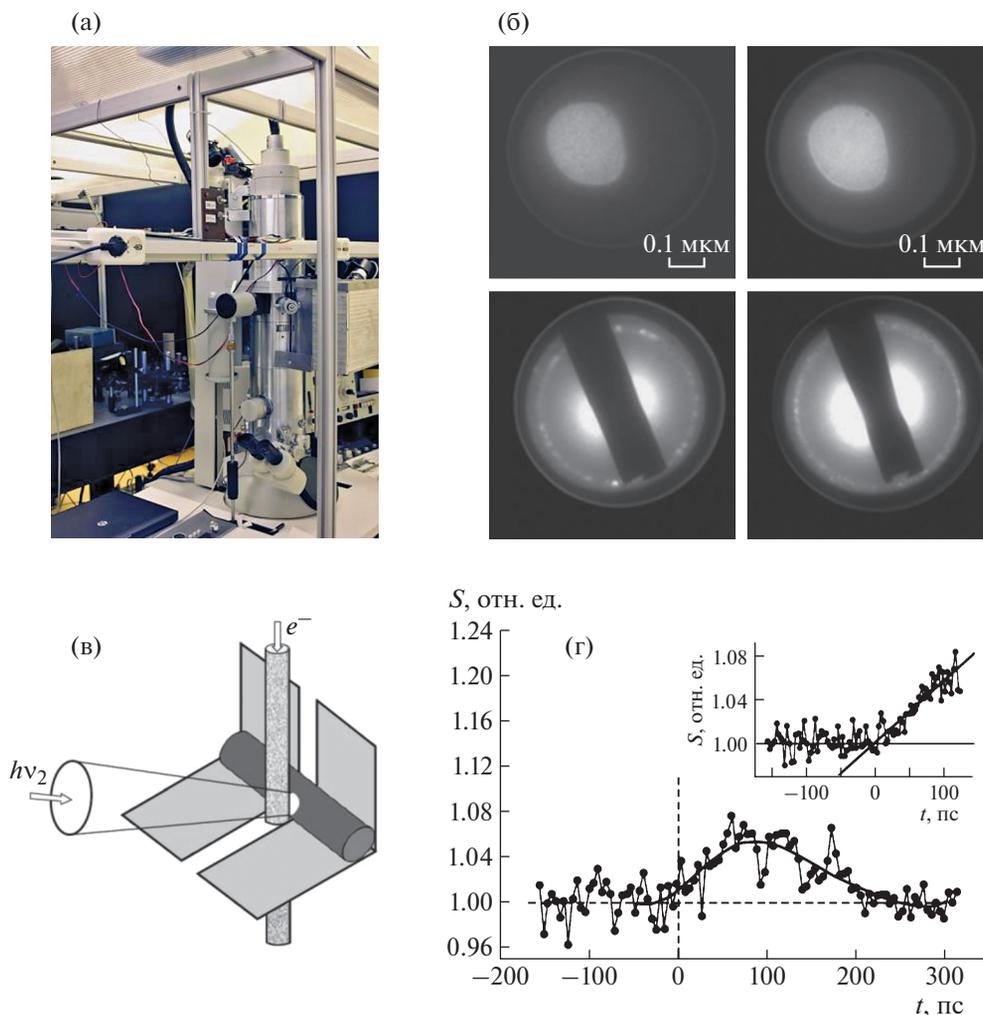


Рис. 3. Пикосекундный просвечивающий электронный микроскоп (Москва, Троицк, ИСАН) (а). Изображения отверстия в углеродной пленке и дифракционные картины от Al-микрочастиц на углеродной подложке, полученные в фотоэмиссионном (левая панель) и термоэмиссионном (правая панель) режиме работы прибора (б). Конструкция узла, использованного для сведения электронных и оптических импульсов, а также нахождения нулевой точки отсчета $t = 0$ (в). Зависимость электронного сигнала S от задержки t между оптическим и электронным импульсами (на врезке зависимость S на начальной стадии эволюции): аппроксимация экспериментальных данных показана сплошной линией (г).

В металлах и полупроводниках лазерное излучение возбуждает электроны (и дырки) в высоколежащие электронные состояния, в результате чего происходит изменение зарядовой плотности. Первоначально поглощенная энергия аккумулируется в электронных степенях свободы. По мере уменьшения электронной плотности между атомами связи в системе ослабевают, и при некоторой степени возбуждения решетка перестает быть связанной. Такие дезинтегрирующие процессы могут привести к нетепловому плавлению твердого тела при условии, что они происходят быстрее, чем релаксация электронной энергии в колебания решетки (фононы). Предварительное исследование алюминия методом фемтосекундного лазерного возбуждения—зондирования по-

казало, что для этого материала фазовый переход от твердого состояния к жидкой фазе мог бы происходить в течение 500 фс, т.е. быстрее, чем процесс передачи энергии от возбужденных электронов к фононам, что стимулировало дальнейшее изучение этого металла.

Прямое наблюдение процесса плавления Al с субпикосекундным временным разрешением осуществлено методом сверхбыстрой электронной дифракции [41]. Объектом исследования послужила пленка толщиной 20 нм поликристаллического алюминия. Результаты исследования показаны на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что решетка нагревается и остается в твердой фазе (видна отчетливая дифракционная картина) на временном масштабе

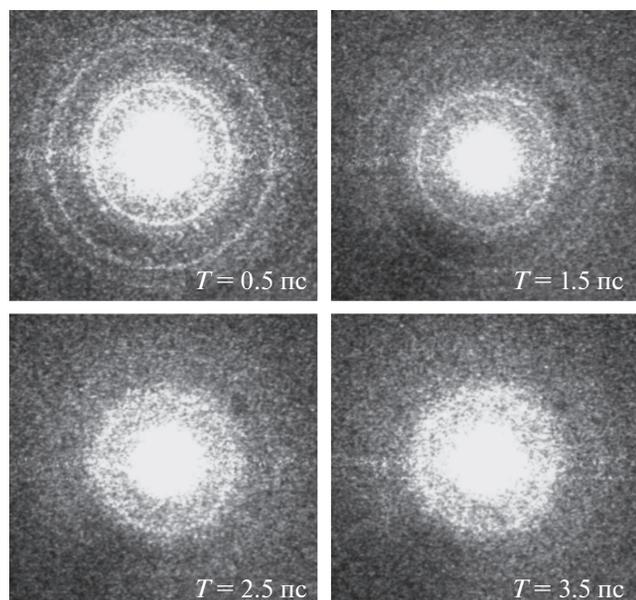


Рис. 4. Электронные дифрактограммы от пленки поликристаллического Al, зарегистрированные в разные моменты времени после воздействия возбуждающего фемтосекундного лазерного импульса с плотностью энергии 70 мДж/см² [41].

1.5–2.5 пс после возбуждающего лазерного импульса, что вполне согласуется с тепловым характером плавления. В настоящее время продолжают исследования в этом направлении.

2.2. Лазерно-индуцированные фазовые переходы

Диоксид ванадия, VO₂, испытывает фазовый переход первого рода из низкотемпературной моноклинной фазы (M) в высокотемпературную тетрагональную фазу рутила (R) при ~67°C. С момента своего открытия (почти полвека назад) этот фазовый переход был предметом интенсивных исследований. В [23] впервые получены результаты с использованием метода УЭМ в режиме одиночных электронов. В этом случае отсутствует эффект удлинения импульса электронов вследствие их кулоновского (пространственного) отталкивания. Показана возможность получения последовательности снимков (“кино”) в атомном масштабе пространственного разрешения с ультракоротким временным разрешением. В частности, показано, что можно исследовать сверхбыстрые фазовые переходы “металл–диэлектрик” в VO₂. В дифракционных картинах (атомный масштаб) и прямых изображениях (наномасштаб) проявляется структурный фазовый переход в наночастицах VO₂ с характерным гистерезисом при временном разрешении ~100 фс (рис. 5).

В настоящей работе было зарегистрировано движение атомов при облучении образца фемто-

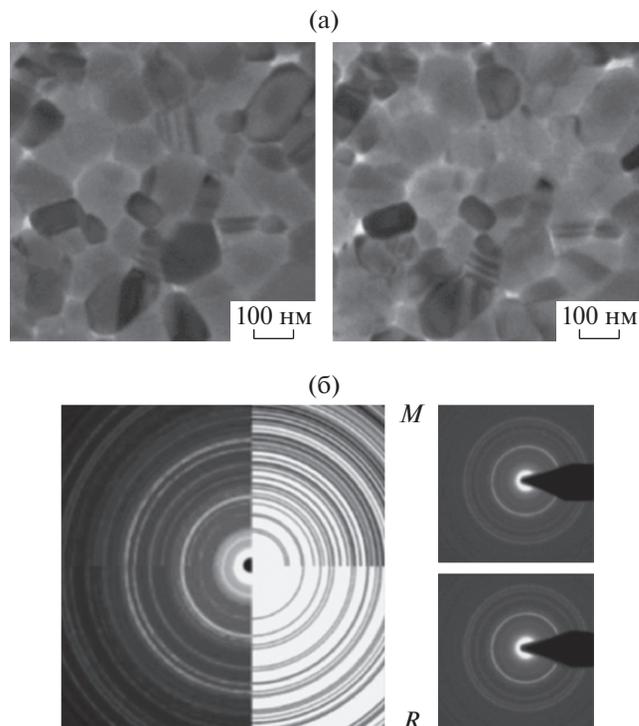


Рис. 5. Изображения, полученные методом УЭМ до фазового перехода в пленках VO₂ (слева) и после фазового перехода (справа). Увеличение ×42 000. Эти изображения не будут наблюдаться, если генерация фемтосекундных импульсов фотоэлектронов заблокирована (а). Электронограммы VO₂ в образце до фазового перехода (справа) и после него (слева). Дифракционные картины двух фаз (моноклинной (M) и высокотемпературной тетрагональной фазы рутила (R)), наблюдаемые экспериментально (слева) и построенные в результате расчета (справа) (б). Анализ описан в [23].

секундным лазерным излучением. С помощью УЭМ осуществлено наблюдение фазового перехода в пространственно-временном континууме.

Подобные материалы перспективны в плане создания на их основе устройств хранения данных с высокой скоростью записи. Важным фундаментальным вопросом является определение их возможной производительности, связанной с предельной скоростью преобразования между различными структурами. В [43] сообщается о наблюдении с атомно-масштабным разрешением переходных структур нанопленок кристаллического теллурида германия с использованием УЭМ. Было обнаружено, что нетепловое преобразование из начальной ромбоэдрической фазы в кубическую структуру происходит примерно в течение 12 пс. На более длинном временном масштабе (сотни пикосекунд) достигается равновесный нагрев образца, приводящий систему к аморфизации. Таким образом, можно визуализировать

элементарные этапы, определяющие структурный путь в кристалло-аморфных фазовых переходах.

2.3. Лазерно-индуцированная кристаллизация

Съемка фильмов о структурной динамике нанообъектов, подвергающихся необратимым динамическим процессам, является одной из важнейших задач электронной микроскопии с временным разрешением. Динамический ПЭМ позволяет записывать последовательности мгновенных изображений, которые могут быть затем собраны в фильм. В [28] описано наблюдение необратимых фазовых переходов, возникающих в результате быстрого нагрева образца коротким лазерным импульсом. В частности, сообщалось о наблюдении кристаллизации в GeTe (рис. 6). Последовательность изображений охватывает временной интервал до ~2.5 мкс после облучения образца. За это время лазерный импульс нагревает образец до температуры, превышающей 800 К (в центре профиля лазерного луча), что сопровождается фазовым переходом с образованием кристаллизованного GeTe на микросекундном масштабе времени. Поскольку эта временная шкала намного длиннее длительности каждого электронного импульса (~17.5 нс), каждая экспозиция “замораживает” движения во времени, что позволяет получить изображения с хорошим пространственным разрешением [28].

Недавний прогресс в развитии технологии сверхбыстрых и ультраярких источников электронов и рентгеновских лучей позволяет расширить кристаллографию до фемтосекундной временной области, чтобы буквально осветить атомные движения, связанные с первичными процессами структурных переходов [44]. Достижения в этой области позволяют исследовать структурную динамику с атомным разрешением все более сложных систем. Определенные усилия исследователей фокусируются на достижении достаточной яркости источников в экспериментах типа “накачка—зондирование” для разрешения далеких от равновесия состояний системы и их структурной динамики, направляющей химические процессы, что сопровождается необратимыми изменениями в образцах.

2.4. Музыкальные инструменты в наномасштабе: от барабана — к арфе и пианино

Сверхтонкие пластины графита, золота или другого материала, подвергнутые импульсному лазерному нагреву, испытывают ультрабыстрые деформации (изгибы), обусловленные расширением атомной структуры. Как оказалось, сопутствующие этим деформациям колебания могут быть интересны с совершенно неожиданной стороны.

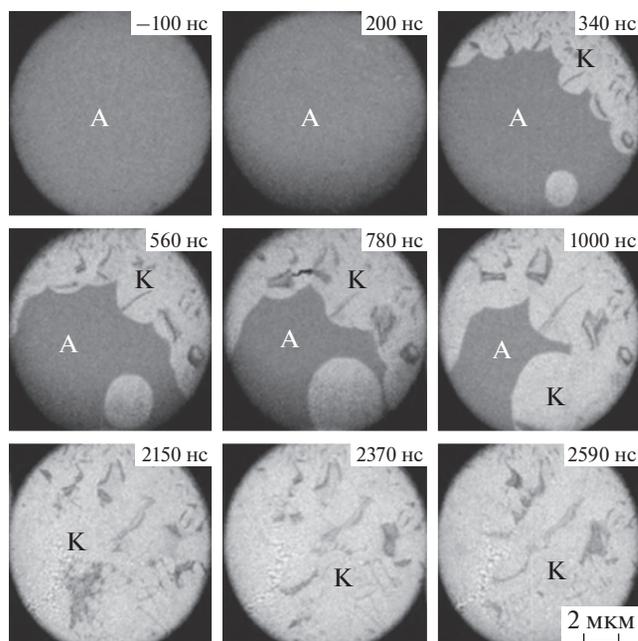


Рис. 6. Трансформация аморфного GeTe (A) в кристаллические структуры (K) после воздействия лазерных импульсов с энергией 4.7 мДж при разных временных задержках. Временная кристаллизация образца наблюдалась в [28] с использованием электронных импульсов длительностью 17.5 нс.

В [45] с помощью фотоэлектронных 200 кэВ ступков были визуализированы механические колебания нанолита графита толщиной всего 75 нм в субмиллисекундном интервале времени после воздействия на него импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм и частотой импульсов 5 кГц. Плотность энергии в сфокусированном лазерном импульсе достигала ~7 мДж/см².

Первоначально сразу после импульсного лазерного нагрева отдельные группы атомов углерода в мембране (соответствующие моды) вибрировали хаотически. Но по истечении нескольких десятков микросекунд моды этой графитовой мембраны начали синхронизироваться (рис. 7), что в результате превратилось в “бой барабанов” с частотой в области 1 МГц.

При обработке полученных изображений (рис. 7) использована кросскорреляционная функция, которая определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma(t'; t) &= \\ &= [\sum_{x,y} C_{x,y}(t) C_{x,y}(t')] / \sqrt{[\sum_{x,y} C_{x,y}(t)^2 \sum_{x,y} C_{x,y}(t')^2]}, \end{aligned} \quad (6)$$

где контраст

$$C_{x,y}(t) = [N_{x,y}(t) - \langle N(t) \rangle] / \langle N(t) \rangle, \quad (7)$$

$N_{x,y}(t)$ — количество отсчетов, соответствующее элементу изображения (пикселю) с координата-

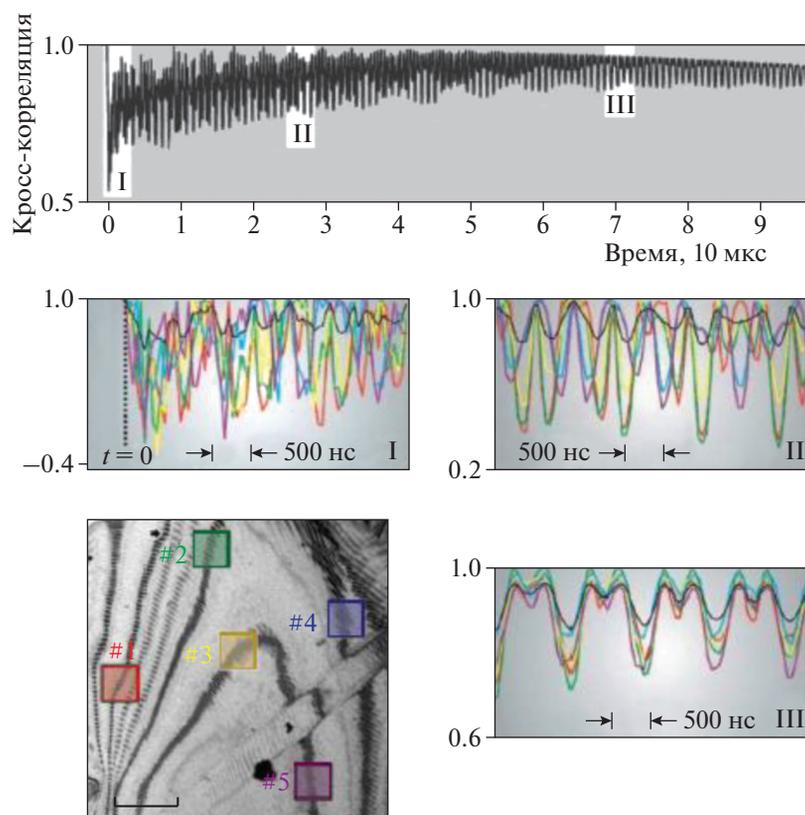


Рис. 7. Временная зависимость кросскорреляционной функции. Выделены пять областей с различной начальной динамикой. Переход от хаотического поведения к резонансному “битью барабанов” продемонстрирован в панелях I, II, III. Они соответствуют различным временным интервалам, указанным сверху рисунка [45].

ми (x, y) , а $\langle N(t) \rangle$ – усредненное количество отсчетов. Для подготовки данных, приведенных на рис. 7, использовано 2000 изображений, полученных с интервалом 50 нс. Микрофотограмма графитовой мембраны представлена в левом нижнем углу рисунка.

Успех с графитовым нанолитом вдохновил исследователей на поиск других музыкальных на-

ноинструментов. Так, арфа и пианино, исполненные в наномасштабе, представляли собой массивы кантилеверов (рис. 8). Они были приготовлены путем микроструктурирования многослойной заготовки Ni/Ti/Si₃N₄ с помощью остросфокусированного ионного пучка [45]. Сама заготовка состояла из 30 слоев никеля и титана (толщина каждого слоя 1 нм), попеременно нанесенных на пленку Si₃N₄ толщиной 15 нм. Для пианино кантилеверы имели практически одинаковую длину, приблизительно равную 4.6 мкм, а их ширина изменялась от ~400 нм до 2.3 мкм. Для арфы длины и ширины отдельных элементов варьировались в диапазонах 1.2–9.1 мкм и ~300–600 нм соответственно.

В эксперименте образец (арфа либо пианино) нагревался наносекундными 519 нм (или 532 нм) импульсами Nd : YAG-лазера с частотой повторения 1 кГц. Плотность энергии в импульсе достигала 2 мДж/см². В результате нагревания образца, состоящего из слоев с разным коэффициентом теплового расширения, происходила механическая деформация кантилевера, что запускало его колебания. Зондирование механического перемещения осуществлялось фотоэлектронными

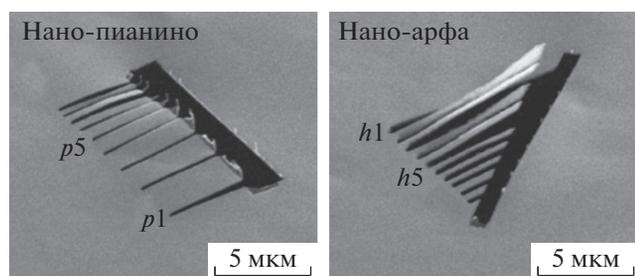


Рис. 8. Наномызыкальные инструменты, кадры получены с помощью сканирующего электронного микроскопа. Два самых тонких кантилевера $p7$ и $p8$ на изображении слева и две пары кантилеверов $h1/h2$ и $h3/h4$ на изображении справа частично расплавлены в центральной части в результате микроструктурирования материалов сфокусированным ионным пучком [45].

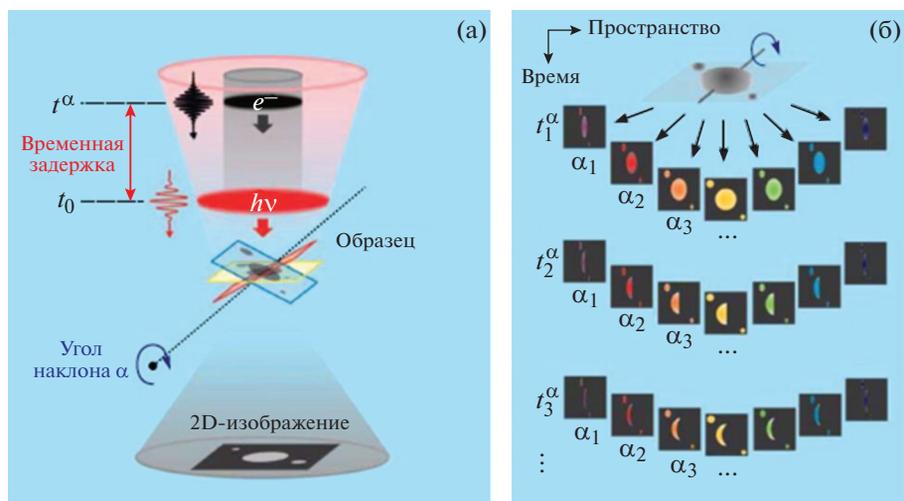


Рис. 9. Принципиальная схема электронной 4D-томографии (а). Серия двумерных электронных изображений, полученных при различных углах α и временных задержках. В [47] угол наклона изменялся в диапазоне от -58° до $+58^\circ$ с шагом в 1° . Общее число проекций достигало 4000 (б).

сгустками, полученными при облучении фотокаатода IV гармоникой Nd : YAG-лазера.

В следующей серии экспериментов применение фемтосекундного лазерного излучения с мегагерцовой частотой импульсов позволило “играть на инструменте”. Для этого был использован волоконный лазерный генератор с частотой импульсов ~ 25 МГц. Плотность энергии в импульсе составляла $\sim 20\text{--}30$ мкДж/см².

Помимо академического интереса рассмотренные музыкальные наносистемы могут иметь вполне конкретные приложения. Например, в [45] отмечено, что подобные слоистые наноструктуры могут быть использованы для прецизионного измерения температуры с пространственным разрешением на уровне 10 мкм и микросекундным временным разрешением.

3. ЭЛЕКТРОННАЯ 4D-ТОМОГРАФИЯ

Электронная томография начала развиваться с 60-х годов прошлого века [46]. Прогресс в этом направлении в основном определялся развитием электронно-вычислительной базы (компьютеров), так как необходимо было обрабатывать большое количество двумерных электронограмм и сводить их в единую картину. Использование современной лазерной техники позволило встроить в электронную томографию четвертое измерение — время, и тем самым создать совершенно уникальный прибор (рис. 9).

В [47] методом 4D-томографии исследовалось нестационарное поведение углеродной нанотрубки. Образец был скручен в виде браслета. Измеренная длина нанотрубки составляла величину $L \approx 4.4$ мкм. Снимки, представленные на рис. 10 и 11,

были получены с помощью электронных импульсов 200 кэВ. Возбуждение фемтосекундным лазером приводило к нагреву нанотрубки, что вызвало последующие структурные изменения, которые начинались на пикосекундной временной шкале.

Особый интерес у достаточно широкой аудитории вызывает возможность создать видеоролик, а в перспективе и настоящее атомное кино, используя результаты электронной 4D-томографии. *Подчеркнем, что демонстрационный эксперимент [47] не вносил необратимых изменений в структуру нанотрубки.* Суммарная доза, которую получал углеродный образец за время эксперимента, была на ~ 2 порядка меньше значения, при котором могла произойти его необратимая деформация. Во многом это является заслугой предельно высокой эффективности детектирования, достигнутой в УЭМ.

4. ПЛАЗМОНИКА, НАНОФОТОНИКА И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ФАЗА ВЕЩЕСТВА

Понимание взаимодействия света с веществом на атомном масштабе как в пространстве, так и во времени имеет решающее значение для различных применений, включая плазмонику и нанопластику. Хорошо известно, что быстро меняющиеся электромагнитные поля являются основой работы практически любого фотонного или электронного устройства. Эти области обещают продвижение как в направлении увеличения скорости компьютеров, так и в разработке способов создания нового поколения сверхчувствительных молекулярных биосенсоров.

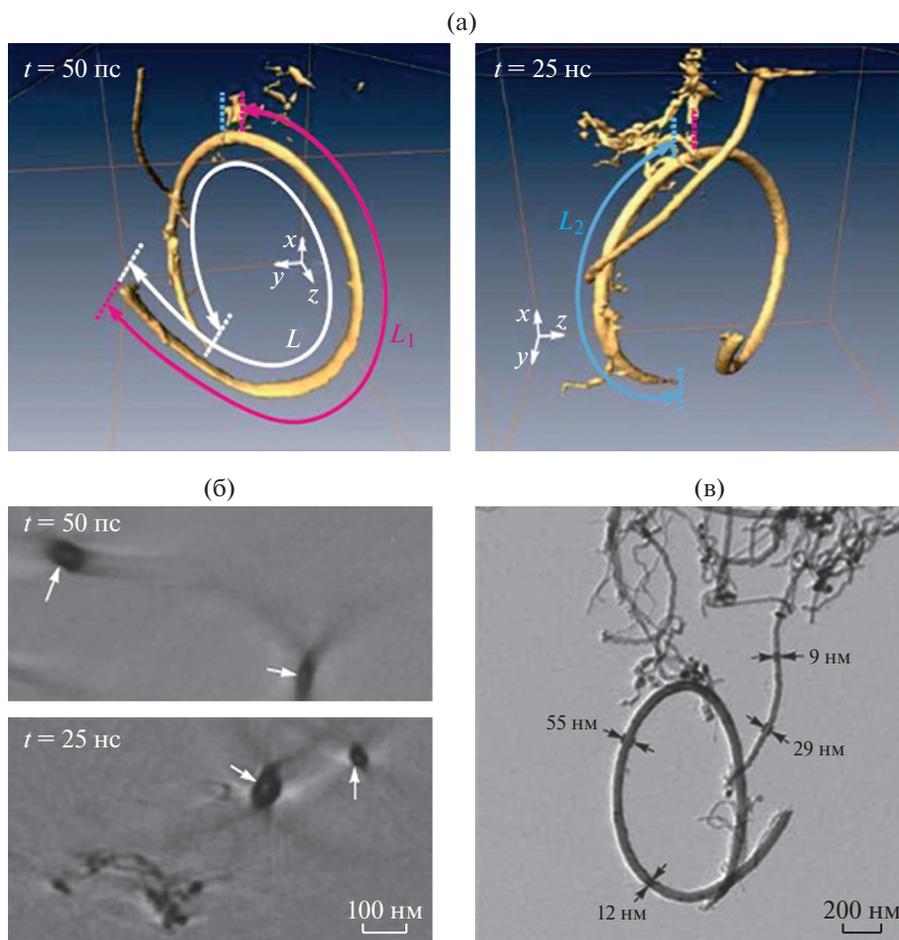


Рис. 10. 3D-снимки многостенной углеродной нанотрубки в разные моменты времени; L_1 и L_2 — длины соответствующих сегментов вокруг закрепленной области (а). Поперечный срез 3D-изображений. Показаны двумерные срезы в плоскости xu . Толщина среза 4.6 нм. Темные области, указанные стрелками, соответствуют углеродным стенкам нанометровой толщины. Пространственного разрешения метода вполне достаточно для корректного отображения каналов с диаметром ~ 10 нм (б). Снимок, полученный с помощью ПЭМ (в) [47].

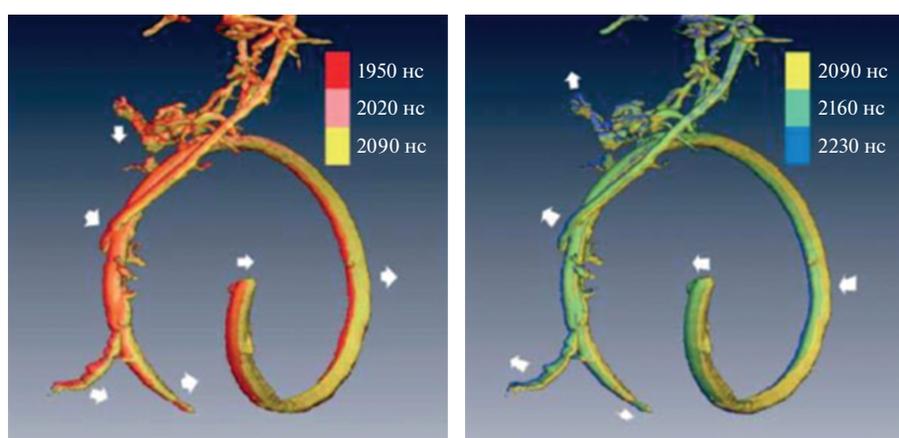


Рис. 11. Механические колебания углеродного нанобраслета. Стрелки указывают направления движения отдельных участков углеродной нанотрубки. Вставки указывают на временную задержку [47].

Сверхбыстрая электронная микроскопия открывает уникальное окно в сверхбыструю динамику в наномасштабе — внутренняя структурная,

объемная электронная и поверхностная динамика ближнего поля этих устройств может быть получена с нано- и фемтосекундным разрешением.

Это позволяет сопоставить эволюцию связанных с фотоникой явлений [48]. Установление временных масштабов различных переходных структур позволяет определить возможный предел производительности, что имеет решающее значение для создания новых устройств.

Понимание динамики электронов и пространственно-временной эволюции электромагнитных полей внутри материала или устройства часто является ключом к оптимизации их функциональной эффективности. В [49] показано, что электронная микроскопия может использоваться для измерения движения коллективных носителей заряда и электромагнитных полей с субцикловым временным и субволновым пространственным разрешением. В качестве примера была использована последовательность сжатых 80 фс электронных импульсов для детальной визуализации электромагнитного возбуждения в метаматериале. Концепция электронной микроскопии электромагнитных волн [49] представлена на рис. 12.

Сверхбыстрый электронный микроскоп (рис. 12) может быть использован для визуализации электродинамических явлений в миниатюрных ультрабыстрых устройствах. С помощью этого метода в [49] наблюдали движение коллективных носителей заряда и поля с высоким пространственно-временным разрешением. Коллимированный электронный пучок фемтосекундной длительности проходит через метамагнитный резонатор, возбуждаемый одноцикловым электромагнитным импульсом. Если зондирующий импульс короче полупериода электромагнитного поля, то “замороженные” во времени силы Лоренца искажают изображения. В результате появляется возможность детектирования электромагнитного поля внутри образца с определением фазы, амплитуды и поляризации.

Электронная и структурная динамика в топологическом изоляторе Bi_2Te_3 при сильном фотовозбуждении была охарактеризована электронной 4D-микроскопией и сверхбыстрой ИК-лазерной спектроскопией [50]. Исследованный образец — объемный изолятор с электронной поверхностной проводимостью — продемонстрировал ряд экзотических эффектов, связанных с электронным транспортом, которые наблюдались в условиях высокого давления, магнитного поля или облучения циркулярно-поляризованным светом. Ранее атомные движения и их корреляция с электронными системами в таком типе твердых тел при интенсивном лазерном возбуждении не изучались. Искусственная и временная модификация электронных структур в топологическом изоляторе посредством фотоиндуцированных атомных движений представляет собой новый механизм обеспечения сопоставимого уровня контроля запрещенной зоны. Результаты

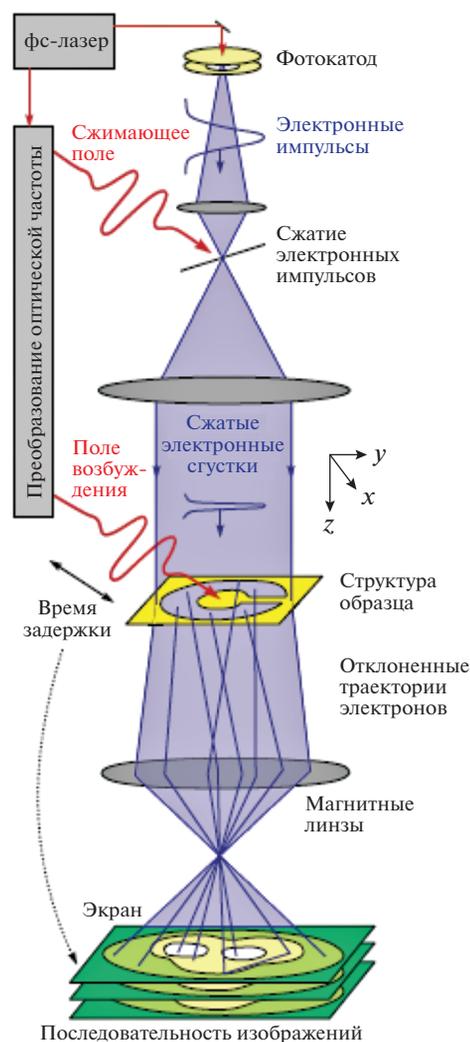


Рис. 12. Принципиальная схема электронной микроскопии электромагнитных волн. Фемтосекундный лазер формирует одноцикловые терагерцовые импульсы и пучок фемтосекундных электронных сгустков. Терагерцовое излучение осуществляет компрессию электронных импульсов, а также индуцирует электромагнитный резонанс в образце. Магнитные линзы формируют практически плоскопараллельный электронный пучок. Электронные импульсы позволяют детектировать электродинамику образца в пространственно-временном континууме [49].

кристаллографических исследований с временным разрешением указывают на то, что фотовозбуждение индуцирует двухступенчатые атомные движения: сначала висмут, а затем центрально-симметричные смещения теллура. Эти атомные движения в Bi_2Te_3 вызывают 10%-ное сужение ширины запрещенной зоны, что согласуется с результатами ультрабыстрой ИК-спектроскопии.

5. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Пространственная ориентация (выстраивание) молекул интенсивным импульсным лазер-

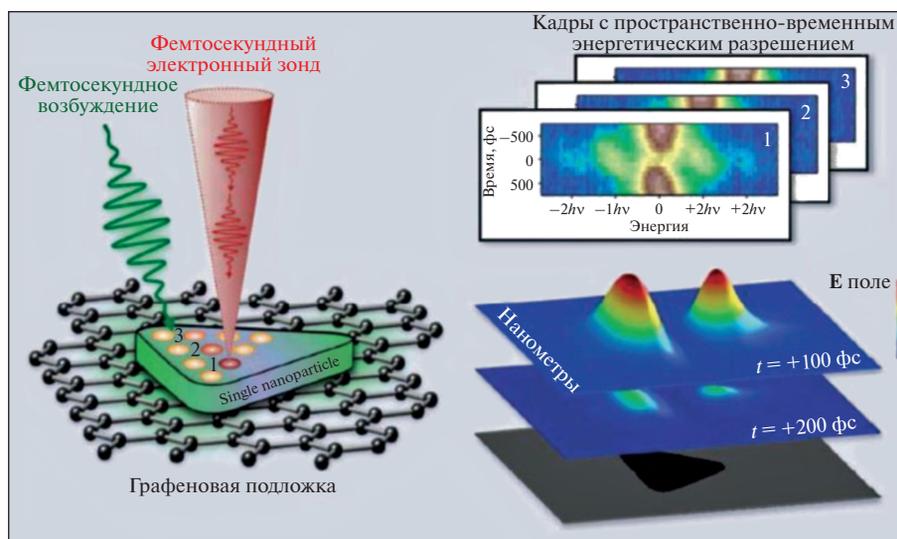


Рис. 13. На пути к электронной 5D-микроскопии, когда в едином экспериментальном цикле реализовано детектирование пространственных, временных и спектральных свойств вещества. Электронный 10 нм пучок сканировал серебряную частицу, предварительно возбуждаемую фемтосекундным лазерным излучением. Для каждого положения регистрировался спектр (изменение кинетической энергии) электронов в зависимости от задержки между возбуждающим (оптическим) и зондирующим (электронным) импульсами. Приращение энергии электронов в пучке измерялось в единицах кванта лазерного излучения ($h\nu = 2.4$ эВ) [59].

ным излучением является эффектом, в равной мере относящимся к лазерной физике и химической динамике и имеющим перспективу применения от генерации высоких гармоник и нанобработки до стереодинамики и контроля химических реакций [51].

Интенсивное линейно-поляризованное излучение индуцирует дипольную силу, которая выстраивает анизотропные молекулы в направлении поляризации поля [52, 53]. Используя фемтосекундную лазерную технологию, можно поворачивать анизотропные молекулы контролируемым образом [54, 55]. Вращение плоскости поляризации лазерного излучения заставляет молекулу вращаться: при высокой скорости вращения химическая связь может быть разрушена, и молекулы диссоциируют [54].

Отображение структуры молекул в возбужденных состояниях остается проблемой из-за высоких требований к пространственно-временному разрешению. Ультрабыстрая дифракция электронов на выстроенных молекулах обеспечивает атомное разрешение и позволяет извлекать структурную информацию из эксперимента [56–58].

6. БУДУЩЕЕ НАПРАВЛЕНИЕ – ЭЛЕКТРОННАЯ 5D-МИКРОСКОПИЯ

Сочетание пространственного наноразрешения и субпикосекундного временного, а в перспективе фемтосекундного разрешения является основой атомного кино. Естественно, что изме-

рение в 4D-пространстве еще и энергии прошедшего сквозь образец электронного пучка открывает дополнительный и весьма важный канал информации. Для большинства современных научных лабораторий подобное исследование представляет достаточно серьезный вызов в экспериментальном плане. Поэтому прецедент в этом направлении играет немаловажную роль.

В [59] идея была реализована на примере одиночной металлической наноструктуры. В этом эксперименте частица серебра треугольной формы с характерными длиной 130 нм и толщиной 20 нм, помещенная на подложку из графена (рис. 13), облучалась фемтосекундными лазерными импульсами с энергией кванта 2.4 эВ. Плазмонные колебания в серебре, возбуждаемые оптическим излучением, зондировались ультракоротким электронным пучком диаметром 10 нм, который мог перемещаться по поверхности образца. В дополнение к пространственно-временным характеристикам измерялось приращение энергии электронов.

Важно подчеркнуть, что в результате действия локализованного на поверхности металлической частицы поля электроны могли не только терять кинетическую энергию, как было бы в случае с обычным просвечивающим микроскопом, но и приобретать ее (рис. 14). Отметим, что в принципе, меняя энергию кванта, т.е. перестраивая длину волны лазерного излучения, этим процессом можно управлять. Точность при этом определяет-

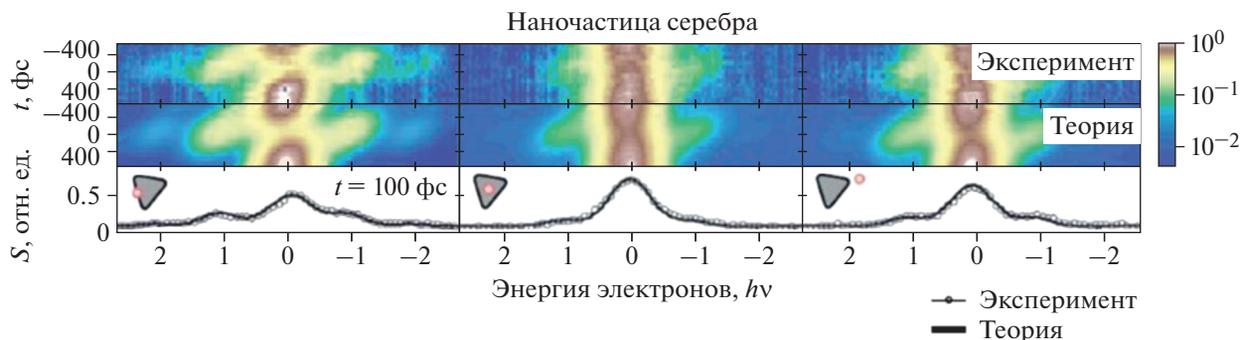


Рис. 14. Спектрально-временные характеристики наночастицы серебра. Внизу представлен электронный спектр, полученный при задержке 100 фс после фемтосекундного оптического импульса. Схематично указано положение электронного пучка относительно треугольной частицы Ag, которая обозначена треугольником [59].

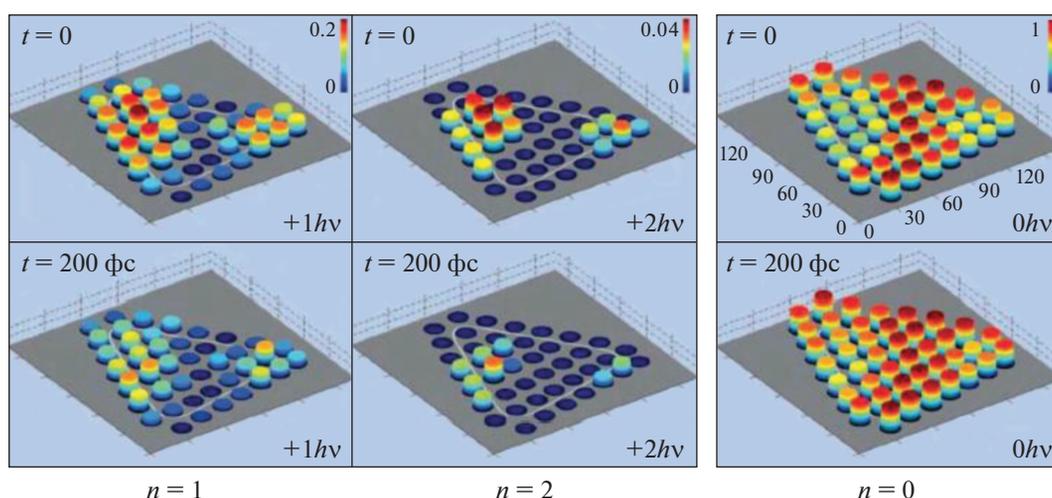


Рис. 15. Визуализация плазмонных колебаний, возбуждаемых оптическим способом в наноструктуре Ag, выполненная с помощью электронного 10 нм пучка. Интенсивность электронного сигнала пропорциональна высоте соответствующего цилиндра. На каждой панели энергия, приобретенная электронами в результате взаимодействия с нанолокализованными полями, указана в правом нижнем углу [59].

ся спектральной шириной лазерного импульса и может достигать ~ 1 мэВ.

Результаты измерений созданного на поверхности серебра плазменного “рельефа” представлены на рис. 15, где видно, что поле плазмонных колебаний, возбуждаемое лазерным излучением, концентрируется вблизи вершин (заострений) треугольной частицы. Это достаточно хорошо согласуется с теорией. Качественно похожие результаты были получены вблизи острой кромки частицы из меди, облучаемой лазером.

Достижения УЭМ в области наноплазмоники и нанофотоники позволили в атомном масштабе наблюдать в режиме визуализации за динамикой взаимодействий фотонов и вещества в дифракционном и энергетическом пространстве [60]. В этой работе переход энергии электромагнитной волны в кинетическую энергию электро-

нов на поверхности специальной наноструктуры был зарегистрирован методом лазерно-индуцированной ближнепольной электронной микроскопии в пространстве изображений и энергии. Подчеркнем, что этот метод открывает путь для изучения структурной динамики в обратном и энергетическом пространстве со сверхвысоким временным разрешением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ультрабыстрая и динамическая просвечивающая электронная микроскопия с высоким пространственно-временным разрешением открыли возможность непосредственного наблюдения процессов, происходящих в нестационарных состояниях материалов. Временное разрешение ~ 100 фс соответствует временному масштабу переходов квантовой системы через энергетиче-

ский барьер потенциальной поверхности и образованию или распаду химических связей при химической реакции.

За последние два десятилетия стало возможным наблюдать движения ядер на временных интервалах, соответствующих периоду колебаний ядер. Возможность контроля изменения в ядерной системе в течение этих временных интервалов создает фундаментальные основы для перехода от макроскопической кинетики химической системы к динамике фазовой траектории одной молекулы — молекулярной квантовой томографии.

В настоящее время как разработка соответствующей технологии, так и исследование новых явлений продолжают быстрыми темпами. Методы сверхбыстрой электронной кристаллографии и электронной микроскопии с временным разрешением от микро- до фемтосекунд открывают большие возможности для изучения 4D-структурной динамики. Недавние успехи в разработке методов формирования ультракоротких электронных импульсов позволяют достичь аттосекундного временного разрешения и наблюдать когерентную динамику электронов в молекулах. Совершенно очевидно, что захватывающие события в этой области будут продолжаться и в будущем.

В мире существует несколько исследовательских лабораторий, которые проводят (или близки к тому, чтобы проводить) эксперименты методом сверхбыстрой дифракции электронов и обладают электронными микроскопами, приспособленными для работы с ультракороткими электронными пучками. Подчеркнем, что создание электронного микроскопа нового поколения имеет первостепенное значение, поскольку успешная реализация этого проекта продемонстрирует потенциал ведущих национальных исследовательских центров и их способность работать на переднем крае современной науки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-02-00146 А) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (грант FZZW-2020-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fifty Years of Electron Diffraction / Ed. Goodman P. Dordrecht; Netherlands: Reidel, 1981. P. 432.
2. Uhleman St., Müller H., Hartel P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 046101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.046101>
3. Ischenko A.A., Golubkov V.V., Spiridonov V.P. et al. // Appl. Phys. B. 1983. V. 32. P. 161. <https://doi.org/10.1007/BF00688823>
4. Rood A.P., Milledge J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 2. P. 1145. <https://doi.org/10.1039/F29848001145>
5. Ахманов С.А., Баграташвили В.Н., Голубков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 3. С. 157.
6. Williamson S., Mourou G., Li L.C.M. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2364. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2364>
7. Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 11066. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00770>
8. Ищенко А.А., Баграташвили В.Н., Авилов А.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 5. С. 805.
9. Cavalleri A. // Nature. 2009. V. 458. P. 42. <https://doi.org/10.1038/458042a>
10. Zewail A.H., Thomas J.M. 4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time. Imperial College Press, 2010. 341 p.
11. Gliserin A., Apolonski A., Krausz F. et al. // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 073055. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073055>
12. Hastings J.B., Rudakov F.M., Dowell D.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 184109. <https://doi.org/10.1063/1.2372697>
13. Hawkes P.W., Kasper E. Principles of electron optics. London: Academic Press, 1996. V. 1–3. 623 p.
14. Heidenreich R.D. Fundamentals of transmission electron microscopy. New York: Interscience Publishers, 1964. 414 p.
15. Locquin M., Langeron M. Handbook of microscopy. London: Butterworths, 1983. 334 p.
16. Spence J.C.H. Experimental high-resolution electron microscopy. Oxford University Press, 1988. 448 p.
17. Watt I.M. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 484 p.
18. Knoll M., Ruska E. // Z. Phys. 1932. B. 78. S. 318.
19. Thomas G., Goringe M.J. Transmission Electron Microscopy of Materials. New York: Wiley, 1979. 388 p.
20. Amelinckx S. Direct Observation of Dislocations. New York: Academic Press, 1964. 487 p.
21. Гудилин Е. 2008. http://www.nanometer.ru/2008/12/21/electron_microscopy_55002.html#
22. Hawkes P.W. // Common Sess. Microsc. New Tech. Improv. Microsc. (CST). Biol. Cell. 2001. V. 93. P. 432.
23. Grinolds M.S., Lobastov V.A., Weissenrieder J. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. P. 18427. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609233103>
24. Aseyev S.A., Weber P.M., Ischenko A.A. // J. Anal. Sci. Methods Instrum. 2013. V. 3. P. 30. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2013.31005>
25. Кочиков И.В., Ищенко А.А., Миллер Р.Дж.Д. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0044451019030015>
26. Ischenko A.A., Kochikov I.V., Miller R.J.D. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 054201. <https://doi.org/10.1063/1.5060673>
27. Gliserin A., Walbran M., Krausz F. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms9723>
28. Santala M.K., Reed B.W., Raoux S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 174105. <https://doi.org/10.1063/1.4803921>

29. Rudakov F.M., Hastings J.B., Dowell D.H. et al. // C. T.W. AIP. 2006. V. 845. P. 1287.
30. Tokita S., Hashida M., Inoue S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 215004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.215004>
31. Kassier G.H., Haupt K., Erasmus N. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 113111.
<https://doi.org/10.1063/1.3132834>
32. Motosuke M., Tetsuya S. Stroboscopic scanning electron microscope Pat. 4538065 USA (1985).
33. Spivak G.V., Shakmanov V.V., Petrov V.I. et al. // Reports Russ. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. 1968. V. 32. P. 1111.
34. Lukyanov A.E., Galstyan V., Spivak G.V. // Russ. Technol. Electron. 1970. V. 11. P. 2424.
35. Taheri M.L., Browning N.D., Lewellen J. // Microsc. Microanal. 2009. V. 15. P. 271.
<https://doi.org/10.1017/S1431927609090771>
36. Knauer W. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. P. 1676.
37. King W.E., Campbell G.H., Frank A. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 111101.
<https://doi.org/10.1063/1.1927699>
38. Миронов Б.Н., Компанец В.О., Асеев С.А. и др. // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. С. 494.
<https://doi.org/10.7868/S0044451017030051>
39. Андреев С.В., Асеев С.А., Баграшвили В.Н. и др. // Квантовая электроника. 2017. Т. 47. С. 116.
40. Hebeisen C.T., Scialini G., Harb M. et al. // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 3334.
<https://doi.org/10.1364/OE.16.003334>
41. Siwick B.J., Dwyer J.R., Jordan R.E. et al. // Science. 2003. V. 302. P. 1382.
<https://doi.org/10.1126/science.1090052>
42. Ищенко А.А. Ультрабыстрая электронная кристаллография и нанокристаллография для химии, биологии и материаловедения. [http://catalog.infoereg.ru/Inet/GetEzineByID/323729]: Учебное пособие. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2019. 77 с.
43. Zewail A.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 57. P. 65.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104748>
44. Miller R.J.D. // Science. 2014. V. 343. P. 1108.
<https://doi.org/10.1126/science.1248488>
45. Baskin J.S., Park H.S., Zewail A.H. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2183.
<https://doi.org/10.1021/nl200930a>
46. Electron Tomography / Ed. Frank J. New York: Springer, 2006. 439 p.
47. Kwon O.-H., Zewail A.H. // Science. 2010. V. 328. P. 1668.
<https://doi.org/10.1126/science.1190470>
48. Barwick B., Zewail A.H. // ACS Photonics. 2015. V. 2. P. 1391.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00427>
49. Ryabov A., Baum P. // Science. 2016. V. 353. P. 374.
<https://doi.org/10.1126/science.aaf8589>
50. Hada M., Norimatsu K., Tanaka S. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 24504.
<https://doi.org/10.1063/1.4955188>
51. Stapelfeldt H., Seideman T. // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. P. 543.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.543>
52. Zon B.A., Katsnel'son B.G. // JETP. 1975. V. 42. P. 595.
53. Friedrich B., Herschbach D. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 4623.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4623>
54. Villeneuve D.M., Aseyev S.A., Dietrich P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 542.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.542>
55. Korobenko A., Milner A.A., Milner V. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 113004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.113004>
56. Hensley C.J., Yang J., Centurion M. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 133202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.133202>
57. Yang J., Beck J., Uiterwaal C.J. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8172.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9172>
58. Centurion M. // J. Phys. B. 2016. V. 49. P. 62002.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/6/062002>
59. Yurtsever A., van der Veen R.M., Zewail A.H. // Science. 2012. V. 335. P. 59.
<https://doi.org/10.1126/science.1213504>
60. Liu H., Baskin J.S., Zewail A.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. V. 113. P. 2041.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1600317113>

УДК 539.211

IN SITU ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ: СУБЛИМАЦИИ, ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ, АДСОРБЦИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

© 2021 г. Д. И. Рогило^{1,*}, С. В. Ситников¹, Е. Е. Родякина¹, А. С. Петров¹, С. А. Пономарев¹,
Д. В. Щеглов¹, Л. И. Федина¹, А. В. Латышев¹

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: rogiло@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.05.2020 г.

После доработки 28.05.2020 г.

Принята к публикации 15.06.2020 г.

Представлены результаты недавних исследований структурно-морфологических трансформаций поверхностей Si(111) и Si(100) методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии. Обнаружено, что высокотемпературная сублимация с экстремально широкими террас Si(111) происходит с меньшей энергией активации (3.77 эВ), чем с вицинальной поверхности (4.04 эВ). Зарегистрировано немонотонное изменение кинетики эшелонирования атомных ступеней в условиях плавного перехода от сублимации к росту на поверхности Si(100). Продемонстрированы структурные трансформации, вызванные электромиграцией положительно заряженных атомов олова на реконструированной поверхности Si(111). Показано, что при воздействии молекулярного пучка селена травление поверхности Si(111) происходит в послойном режиме за счет десорбции молекул SiSe₂ с энергией активации 2.65 эВ.

DOI: 10.31857/S0023476121040196

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Метод и подходы
2. Экстремально широкие террасы на поверхностях Si(111) и Si(100) при сублимации
3. Эшелонирование атомных ступеней на поверхностях Si(111) и Si(100)
4. Адсорбция и электромиграция олова на поверхности Si(111)
5. Травление поверхности Si(111) молекулярным пучком селена

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных методов создания низко-размерных полупроводниковых структур для современной электроники и фотоники является молекулярно-лучевая эпитаксия [1]. Ключевую роль в обеспечении предельных характеристик рабочих структур играет прецизионный контроль атомных процессов, происходящих на поверхности кристалла и в приповерхностном слое на всех стадиях создания структуры [2]. При этом значи-

тельное влияние на структурно-морфологическое совершенство эпитаксиальных слоев оказывают процедуры подготовки подложки, поскольку даже отдельные атомные ступени могут способствовать формированию протяженных дефектов в пленке [3], а концентрация, ориентация и распределение ступеней оказывают значительное влияние на шероховатость поверхности при гомоэпитаксии [4] и равномерность зарождения пленки при гетероэпитаксии [5]. В связи с этим востребованы методы, способные диагностировать трансформации структуры и морфологии поверхности непосредственно в процессе подготовки подложки и разнообразных обработок (роста, травления, адсорбции примесных атомов и других) в широком диапазоне температур. Методом *in situ* просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показана возможность получения важной информации о движении атомных ступеней в процессе эпитаксиального роста нановискеров GaAs и о структурных переходах на границе с каталитической каплей Au [6]. Для изучения в реальном времени атомных процессов на пространственных масштабах, сопоставимых с размерами подложки, эффективным методом является *in situ* сверхвысоковакуумная от-

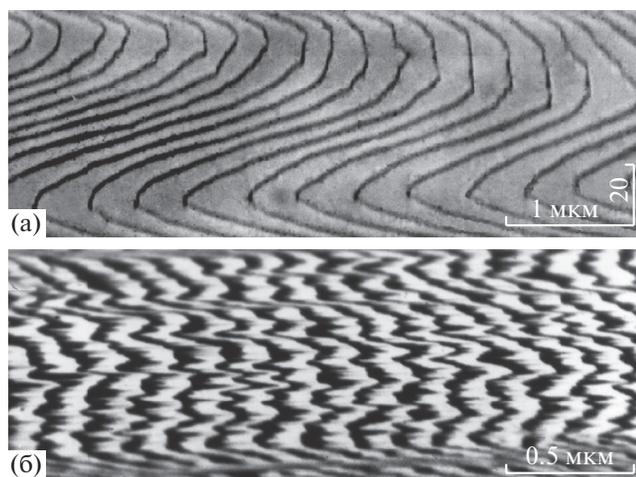


Рис. 1. ОЭМ-изображения вицинальной поверхности Si(111) (а) и Si(100) (б) с регулярными атомными ступенями. Изображение б получено в сверхструктурном рефлексе.

ражательная электронная микроскопия [7]. Данный метод обладает достаточной чувствительностью для анализа структуры поверхности подложки и визуализации ее морфологии на уровне моноатомных ступеней и в то же время является универсальным, позволяя проводить *in situ* экспериментальные исследования широкого спектра процессов на поверхности кристалла, обеспечивая их наблюдение в реальном времени. В данной работе представлены результаты недавних исследований процессов на поверхности Si(111) и Si(100) при сублимации, гомоэпитаксиальном росте, осаждении Au, Sn и Se.

1. МЕТОД И ПОДХОДЫ

Метод отражательной электронной микроскопии (ОЭМ) был предложен в одно время с просвечивающей электронной микроскопией изобретателем и нобелевским лауреатом Эрнстом Руска [8]. Основным ограничением развития ОЭМ в то время стали вакуумные условия вблизи образца ($\sim 10^{-4}$ Па), при которых поверхность под диагностирующим электронным пучком зарастала пленкой углеродсодержащих соединений, не позволявшей исследовать процессы на поверхности. Первоначально в ОЭМ использовался теневой контраст диффузно рассеянных электронов от рельефа поверхности, что не позволяло достичь высокого пространственного разрешения. Развитие сверхвысоковакуумных (СВВ) технологий [9] позволило использовать брэгговские пучки для получения изображения [10], что значительно улучшило разрешение метода.

Метод СВВ ОЭМ, входящий в состав ЦКП “Наноструктуры” (г. Новосибирск, Россия), рас-

считан на проведение *in situ*-исследований процессов морфологических трансформаций поверхности кристаллов при сублимации (вплоть до температуры плавления подложки), гомо- и гетероэпитаксиальном росте, осаждении металлов (Au, Sn и других), взаимодействии с газовой атмосферой [7]. Метод позволяет получать как картины дифракции быстрых электронов на отражение (100 кэВ), так и электронно-микроскопические изображения в брэгговском контрасте, что обеспечивает высокую чувствительность к структуре поверхности, позволяет визуализировать атомные ступени на поверхности кристаллов [11] и области с разной сверхструктурной реконструкцией [12]. Особенностью изображения, получаемого методом СВВ ОЭМ, является сильное сжатие (~ 50 раз) в направлении падения электронного пучка при латеральном разрешении в перпендикулярном направлении ~ 30 нм. На рис. 1а и 1б представлены ОЭМ-изображения вицинальных поверхностей Si(111) и Si(100) соответственно, содержащих регулярные атомные ступени. На поверхности Si(111) атомная ступень является бислойной и обладает высотой 0.31 нм, при этом край ступени имеет достаточно сильный деформационный потенциал, что позволяет визуализировать отдельные атомные ступени, используя основные брэгговские рефлексы. На рис. 1а тонкие линии темного контраста являются атомными ступенями. На поверхности Si(100) атомная ступень является монослойной с высотой 0.14 нм, а деформация на краю ступени крайне мала из-за наличия сверхструктурной реконструкции 1×2 . Для визуализации атомных ступеней использовали сверхструктурный рефлекс, а так как смежные террасы Si(100), разделенные атомной ступенью, характеризуются наличием сверхструктур 1×2 и 2×1 [13], то атомной ступенью на ОЭМ-изображении (рис. 1б) является граница между светлым и темным контрастом.

Для проведения *in situ* экспериментальных исследований методом СВВ ОЭМ использовали образцы размером $8 \times 1.1 \times 0.3$ мм, вырезанные из пластин кремния с отклонением поверхности от грани (111) или (100) на угол $< 0.1^\circ$. Перед экспериментом образцы очищали химически. Осаждение материалов (Si, Sn и других) осуществляли из специально разработанных заменяемых испарителей. Нагрев образца осуществляли посредством пропускания через него постоянного или переменного электрического тока. Для очистки образца от естественного оксида перед началом экспериментов проводили кратковременный отжиг (< 10 мин) при температурах выше 1300°C . После окончания экспериментов образцы быстро охлаждали до комнатной температуры и проводили детальный анализ морфологии их поверхности методом *ex situ* атомно-силовой микроскопии (АСМ).

2. ЭКСТРЕМАЛЬНО ШИРОКИЕ ТЕРРАСЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ Si(111) И Si(100) ПРИ СУБЛИМАЦИИ

Термический отжиг при высоких температурах является неотъемлемой частью процесса подготовки Si-подложек для последующей эпитаксии и сопровождается сублимацией атомов с поверхности. Как и гомоэпитаксиальный рост, процесс сублимации на поверхности кремния может происходить по двум механизмам: ступенчато-слоевому и двумерно-островковому. Первый хорошо изучен в начале 1990-х годов с применением метода СВВ ОЭМ [7, 14]. Второй механизм практически не реализуется на поверхностях Si(111) и Si(100), так как длина миграции адатомов по террасе на данных поверхностях значительно больше, чем характерное расстояние между регулярными ступенями на vicинальной поверхности. Для увеличения расстояния между террасами и реализации двумерно-островкового механизма сублимации использовали метод формирования экстремально широких террас (диаметром 10–100 мкм), описанный в [15]. В процессе высокотемпературного отжига образца с углублением формируется система концентрических атомных ступеней, разделенных широкими террасами, по своей морфологии напоминающая древнегреческий амфитеатр. На рис. 2 представлены ОЭМ-изображения широких террас и атомных ступеней на поверхности Si(111) (рис. 2а) и Si(100) (рис. 2б, 2в) в момент сублимации, когда диаметр нижней террасы превышает критическое значение D_{crit} и в центре зарождается вакансионный двумерный (2D) островок, а также температурные зависимости $D_{crit}^2(T)$ для обеих ориентаций (рис. 2г). Из-за сжатия ОЭМ-изображений широкие круглые террасы визуализируются в виде сильно сжатых эллипсов, выходящих за пределы изображения.

С использованием *in situ* СВВ ОЭМ и детального анализа АСМ-изображений впервые экспериментально получено распределение концентрации адатомов на круглой атомно-гладкой террасе диаметром 58 мкм [16]. Показано, что при $T = 1000^\circ\text{C}$ концентрация адатомов в центральной части террас имеет существенно меньшие значения (около 0.23 МС), чем равновесная концентрация вблизи ступеней (около 0.28 МС). На основе этих экспериментальных данных получено значение длины диффузии адатомов $x_s = 31 \pm 2$ мкм. В процессе сублимации диаметр террасы увеличивается, а концентрация адатомов в центре — уменьшается, что приводит к зарождению вакансионного 2D-островка по достижении критического диаметра террасы D_{crit} , значения которого могут достигать ~100 мкм (рис. 2г), чего достаточно для реализации двумерно-островкового зарождения в условиях эпитаксиального роста [17].

Температурные зависимости критических диаметров террас Si(111) и Si(100) $D_{crit}^2(T)$ (рис. 2г), при превышении которых в их центре происходит зарождение вакансионного островка, показывают, что в обоих случаях эти зависимости характеризуются одинаковым наклоном с эффективной энергией активации 2.6 ± 0.2 эВ вплоть до критических значений температур $T_{crit} \sim 1130^\circ\text{C}$ для Si(100) и $T_{crit} \sim 1180^\circ\text{C}$ для Si(111), выше которых появляются сильные неаррениусовские нелинейности. Можно видеть, что небольшие различия в активационной энергии наблюдаются для террас Si(100) со сверхструктурой 2×1 и 1×2 . Для объяснения этого различия необходимо учитывать не только ориентацию димерных рядов относительно ступени и связанную с ней анизотропию диффузии адатомов, но и их поток на выше и ниже лежащую террасы, пропорциональный градиенту концентрации адатомов от ступени. Причем, как предсказывает расширенная теория Бартона—Кабреры—Франка (БКФ) [18], чем шире терраса, тем больше градиент концентрации и, соответственно, больше поток адатомов от ступени. В начальный момент времени, когда вакансионный 2D-островок мал, поток адатомов из ступени на верхнюю террасу будет больше, чем на нижнюю, и ускоренная диффузия вдоль димерных рядов на этой террасе обеспечит островку эллиптическую форму [19]. С увеличением размеров островка поток на нижнюю террасу начнет расти и обеспечит повышение скорости движения ступени в направлении, перпендикулярном димерным рядам. В результате вытянутый в начальный момент вакансионный островок будет уменьшать свою эллиптичность до тех пор, пока в центре не зародится новый вакансионный островок. Важно отметить, что с момента образования вакансионного островка концентрация адатомов в его центре будет определяться процессом их диффузии вдоль направления быстрой диффузии (вдоль димерных рядов). Поэтому D_{crit} для зарождения нового островка на поверхности Si(100) определяется размером террасы 1×2 вдоль димерных рядов с энергией активации 2.6 ± 0.2 эВ.

Измерение D_{crit} для Si(100) выше $T \approx 1180^\circ\text{C}$ становится невозможным из-за исчезновения контраста ступеней вследствие разупорядочения поверхности, чему предшествует множественное формирование вакансионных островков начиная с $T_{crit} \approx 1130^\circ\text{C}$ [19–22], и D_{crit} , построенная в аррениусовских координатах, начинает отклоняться от линейной зависимости. В то же время при $T > 1180^\circ\text{C}$ появляется сильная нелинейность $D_{crit}^2(T)$ для поверхности Si(111). Появление участков нелинейности $D_{crit}^2(T)$ на обеих террасах Si(111) и Si(100) с разницей всего 50°C указывает на общий характер их появления, связанный с началом ин-

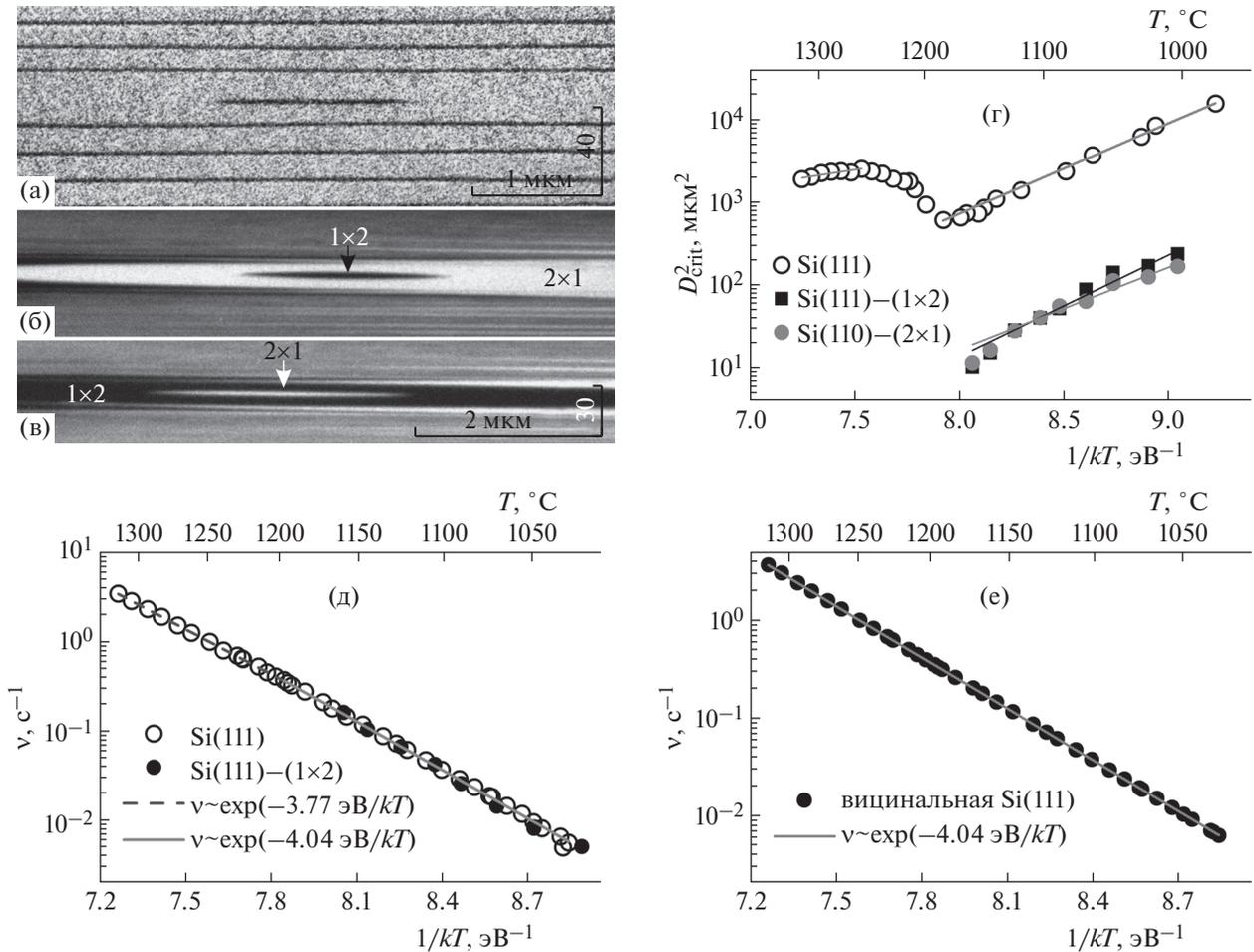


Рис. 2. ОЭМ-изображения единичного вакансионного 2D-островка (короткие темные и белые отрезки) в центре экстремально широких террас Si(111) при 1150°C (а) и Si(100) при 1025°C (б, в). Временной интервал между б и в – 200 с. Температурные зависимости критического диаметра террас Si(111) и Si(100) для зарождения нового вакансионного 2D-островка в центре террасы (г). Температурные зависимости частоты сублимации ν на широких террасах Si(111) и Si(100) (д) и вициальной поверхности Si(111) (е).

тенсивной генерации вакансий. Оценка энергии активации в области нелинейности $D_{crit}^2(T)$ для Si(100) имеет значение ~ 10 эВ, тогда как по измерениям зависимости скорости движения ступени от ширины террасы [23] показывает ~ 21 эВ. Для поверхности Si(111) нелинейность $D_{crit}^2(T)$ при $T > 1180^\circ\text{C}$ характеризуется энергией ~ 6.2 эВ. Очевидно, что в обоих случаях в переходной области сублимация осуществляется за счет вклада десорбции адатомов, эмитируемых ступенью, и прямой десорбции атомов с террасы, при которой возникают поверхностные вакансии. На поверхности Si(111) сдвиг начала нелинейности на 50°C в область более высоких температур указывает на затрудненную генерацию вакансий (либо их повышенную рекомбинацию) по сравнению с поверхностью Si(100), однако количественные параметры генерации вакансий из этих нелинейностей вряд

ли можно получить, используя современные теоретические подходы.

Как видно из рис. 2г, после резкого неаррениусовского роста в интервале $T = 1180\text{--}1250^\circ\text{C}$ зависимость $D_{crit}^2(T)$ для террасы Si(111) начинает спадать пропорционально $\exp(-0.9 \text{ эВ}/kT)$. Для анализа зависимости $D_{crit}^2(T)$ в интервале $T = 1250\text{--}1330^\circ\text{C}$ воспользуемся модифицированной теоретической моделью скоростей зародышеобразования [24]:

$$D_{crit}^2(T) \propto \nu \frac{2i}{i+3} \times \exp\left(-\frac{2(E_i + iE_d + (i+1)E_{att}^v)/(i+3)}{kT}\right) \propto \exp\left(-\frac{E_{2D}}{kT}\right),$$

$$E_{2D} = 2(iE_{sub} - E_i - iE_d - (i+1)E_{att}^v)/(i+3),$$

где $v \propto \exp(-E_{sub}/kT)$ – частота зарождения вакансионных 2D-островков, $E_{sub} = 4.04$ эВ – энергия сублимации (рис. 2д), $i = 4$ [24] – размер критического зародыша вакансионного островка, E_i – его энергия диссоциации, $E_{att}^v \approx 1.5$ эВ [24, 25] – энергетический барьер для взаимодействия вакансии с атомной ступенью, E_d – энергия активации диффузии поверхностных вакансий. Тогда, принимая, что E_i – порядка энергии связи Si–Si 1.15 эВ [26] на основе $E_{2D} \approx 0.9$ эВ, можно оценить $E_d \approx 1.1$ эВ в интервале 1250–1330°C.

С высокой точностью измерены температурные зависимости частоты сублимации для широких террас Si(111) и Si(100) (рис. 2д) и вицинальной поверхности Si(111) (рис. 2е). Можно видеть, что вплоть до $T_{crit} \sim 1180^\circ\text{C}$ скорости сублимации на обеих ориентациях совпадают и характеризуются энергией активации $E_{sub} = 4.04$ эВ, а при $T > T_{crit}$, когда для поверхности Si(100) наступает разупорядочение, сублимация с поверхности Si(111) описывается энергией активации 3.77 эВ. В то же время, как следует из рис. 2е, на вицинальной поверхности Si(111) частота сублимации во всем интервале температур характеризуется $E_{sub} = 4.04$ эВ. Таким образом, несмотря на многолетние экспериментальные исследования процесса сублимации с поверхности кристаллов, впервые показано, что при высоких температурах скорость сублимации зависит от локальной морфологии поверхности и на экстремально широких террасах данный процесс происходит медленнее.

3. ЭШЕЛОНИРОВАНИЕ АТОМНЫХ СТУПЕНЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ Si(111) И Si(100)

В процессе сублимации распределение атомных ступеней на вицинальных поверхностях кристалла не всегда остается регулярным. В частности при *in situ*-исследованиях поверхностей Si(111) и Si(100) при нагреве образца пропусканием постоянного электрического тока было обнаружено, что система регулярных атомных ступеней (рис. 3а) нестабильна и ступени перераспределяются в эшелонные близко расположенных ступеней, разделенных участками с пониженной плотностью атомных ступеней (рис. 3б) [27–30]. Эшелонирование происходит под действием электрического тока вследствие эффекта электромиграции – дрейфа адатомов, приобретающих эффективный электрический заряд в электрическом поле, вдоль тока [30–32]. В [30] показано, что для поверхности Si(111) существуют четыре температурных интервала, в которых распределение атомных ступеней различно. Два ин-

тервала, где эшелонирование ступеней вызывает ток, направленный в сторону лежащих ниже террас (830–1050 и 1250–1350°C), и два – где эшелонирование ступеней вызывается током, пропускаемым в противоположном направлении (1050–1250°C и > 1350°C) (рис. 3в). При этом эшелонирование ступеней является обратимым: при смене направления электрического тока либо пропускании переменного тока происходит развал эшелонов ступеней до системы регулярных ступеней. Опубликованная в 1989 г. А.В. Латышевым и соавторами работа вызвала огромный интерес в области исследования процессов на поверхности и была названа одной из ключевых для развития теории БКФ [33]. Несмотря на это, полного признанного теоретического описания сложной температурной зависимости процесса эшелонирования атомных ступеней до сих пор не представлено.

Эшелонирование атомных ступеней на поверхности Si(100) значительно отличается от процесса на поверхности Si(111) в силу наличия сверхструктуры 2×1 , за счет которой на поверхности наблюдается анизотропия диффузии адатомов и свойств атомных ступеней. В [34] показано, что при направлении электрического тока поперек атомных ступеней существует критическое расстояние между ступенями $l_{crit} = 75\text{--}92$ нм, при котором изменяется зависимость распределения ступеней от направления электрического тока, нагревающего кристалл. Если $l > l_{crit}$, то эшелонирование ступеней происходит при любом из направлений постоянного электрического тока, но при одном направлении тока преобладают 1×2 -террасы (ряды димеров сверхструктуры параллельны электрическому току) (рис. 3д), а при другом – 2×1 (рис. 3е). Размеры преобладающих террас зависят от времени и температуры отжига исследуемого кристалла. Если $l < l_{crit}$, то преобладают террасы с реконструкцией 2×1 , разделенные эшелонами ступеней, которые сформировались при направлении тока в сторону более высоких террас. При противоположном направлении тока распределение ступеней является почти однородным [35]. Подробные исследования кинетики эшелонирования атомных ступеней на поверхности Si(100) в интервале температур 950–1150°C показали, что распределение ступеней между эшелонами и форма эшелонов зависят от температуры отжига. Обнаружена их крайне слабая зависимость от температуры при электрическом токе, направленном вниз по ступеням, а при противоположном направлении тока зависимость более выражена с эффективной энергией активации ~ 0.24 эВ [36, 37].

Осаждение Si также может оказывать нетривиальное влияние на процесс эшелонирования ступеней на поверхности Si(111) в условиях, когда сублимационный отток Si с поверхности очень мал

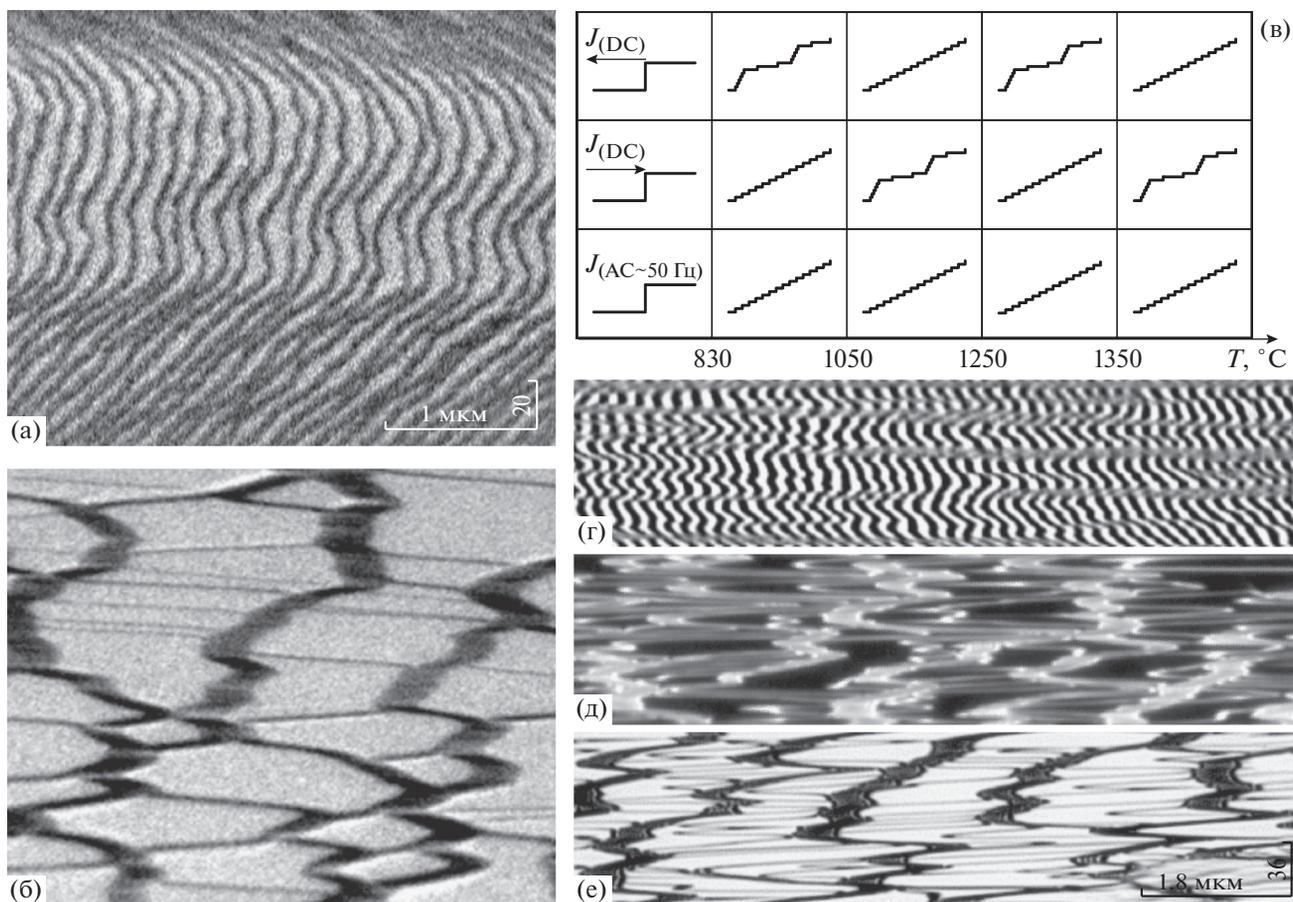


Рис. 3. ОЭМ-изображения поверхности Si(111) при 1250°C с регулярным распределением ступеней (а) и эшелонами ступеней (б). Температурные интервалы эшелонирования ступеней в зависимости от направления нагревающего электрического тока (в). ОЭМ-изображения участка поверхности Si(100) при 1100°C при различных направлениях электрического тока: г – переменный, д – в сторону лежащих выше террас, е – в сторону лежащих ниже террас.

и создает значительное недосыщение адсорбционного слоя. Изменение недосыщения на поверхности за счет осаждения Si из внешнего источника приводит к увеличению скорости формирования эшелонов при приближении недосыщения к нулевому значению [36]. Важно заметить, что скорость формирования эшелонов ступеней в условиях эпитаксиального роста также возрастает вблизи нулевых значений пересыщения адсорбционного слоя. В соответствии с теорией БКФ [18] скорость движения ступени уменьшается с уменьшением пересыщения, следовательно, смещение атомных ступеней является стабилизирующим фактором для процесса их эшелонирования. Однако было обнаружено, что с увеличением пересыщения в процессе роста на поверхности Si(100) при температуре 1100°C кинетика эшелонирования ступеней имеет немонотонную зависимость с максимумом при скорости роста ~ 0.3 МС/с (1 МС для поверхности Si(100) равен 6.78×10^{14} см⁻²). Это указывает на наличие дополнительного дестабилизирующего фактора, конкурирующего со сме-

щением ступени. Вероятно, этим фактором является сильное отклонение условий на поверхности от равновесных, при которых локальные изменения концентрации адатомов вдали от ступеней запаздывают из-за быстрого движения атомных ступеней и распределение концентрации становится несимметричным относительно центра террасы. Отметим, что вицинальная поверхность Si(111)–7 × 7 в условиях гомоэпитаксиального роста при температурах $\sim 650^\circ\text{C}$ устойчива только при малых углах разориентации относительно сингулярной грани [38]. Однако если при больших углах разориентации среднее расстояние между ступенями становится меньше ~ 30 нм (зависит от температуры подложки), наблюдается эшелонирование атомных ступеней, причем в температурном интервале 650–800°C обнаружены три режима кинетики с различающимися параметрами масштабирования. Если среднее расстояние между ступенями превышает 100 нм, в данном температурном диапазоне наблюдается формирование пирамидальных морфологиче-

ских структур как на ступенчато-эшелонированной поверхности [39], так и на сингулярных террасах, исходно не содержащих ступени [40].

Эффект эшелонирования атомных ступеней в результате электромиграции адатомов наблюдался и в процессе осаждения атомов Au [41]. Обнаружено, что в первом температурном интервале всего 0.008 МС Au (1 МС для поверхности Si(111) равен $7.8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) приводят к инверсии интервала эшелонирования ступеней 830–1050°C, осаждение бóльших покрытий Au приводит к инверсии остальных интервалов эшелонирования [42, 43]. Показано также, что кроме температурных интервалов эшелонирования ступеней существуют интервалы по концентрации Au, при переходе между которыми наблюдается смена режима эшелонирования на регулярные ступени или наоборот (в зависимости от направления электрического тока). Только с применением *in situ* СВВ ОЭМ было показано, что золото активно диффундирует в объем и по механизму *kick-out* формирует в объеме кристалла избыточную концентрацию межузельных атомов, которые взаимодействуют с поверхностью как с активным стоком [44]. Такая совокупность многочисленных атомных процессов приводит к экспериментально наблюдаемым многочисленным явлениям. В [45] предложена общая модель, описывающая эффект эшелонирования ступеней на поверхности Si(111) при сублимации, эпитаксиальном росте и адсорбции золота и учитывающая многочисленные атомные процессы на поверхности, в объеме и приповерхностном слое. Из-за большого количества включенных в данную модель процессов она требует тщательной теоретической и экспериментальной проверки.

4. АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ ОЛОВА НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111)

Осаждение примесных атомов на поверхность Si обычно приводит к значительным трансформациям ее структуры и морфологии [46, 47]. Изменения в процессах, происходящих на поверхности Si, наблюдаются даже при адсорбции элементов четвертой группы (Ge, Sn), структурные свойства твердых растворов которых во многом аналогичны Si, а электрофизические — представляют интерес для приложений микро- и фотоэлектроники [48, 49]. В частности, с применением СВВ ОЭМ обнаружены нетривиальные особенности массопереноса атомов Sn на ступенчатой поверхности Si(111) в условиях нагрева подложки пропусканьем постоянного электрического тока. При температуре 700°C и скорости осаждения Sn 0.01 МС/с на ОЭМ-изображениях вблизи ступеней и на террасах появляются области более темного контраста (обозначены белыми стрелками на рис. 4), со-

ответствующие доменам сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn. Аналогичное зарождение доменов примесно-индуцированных структур вблизи атомных ступеней наблюдается при осаждении Ge [50], Au [51], Cu [52] и других материалов. Равномерно расширяясь во все стороны, домены сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn заполняют всю площадь террас в течение 21 с (рис. 4г), что соответствует покрытию Sn около 0.2 МС. Поскольку для формирования структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn требуется покрытие 1/3 МС [53], осажденного количества атомов Sn достаточно для заполнения лишь 60% площади поверхности. Возникает вопрос — откуда берутся дополнительные 0.13 МС атомов? Полученные методом *in situ* ОЭМ-изображения показывают, что моноатомная ступень, обозначенная на рис. 4а черной стрелкой, сдвигается на 5–7% от первоначальной ширины лежащей выше террасы по завершении сверхструктурного перехода, что соответствует выходу из ступени 0.10–0.14 МС атомов Si. Данный факт указывает на то, что именно ступень является источником дополнительных 0.13 МС атомов, требуемых для формирования сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, а сама сверхструктура формируется из смеси атомов Si и Sn. Подобный сдвиг ступеней и формирование сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ при покрытиях Sn менее 0.33 МС наблюдались только при $T > 650^\circ\text{C}$. Данный вывод подтверждается результатами [53, 54], согласно которым отжиг при $T \geq 630^\circ\text{C}$ поверхности Si(111) с покрытием Sn 1.5 МС, осажденным при комнатной температуре, приводит к образованию мозаичной структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn, состоящей из адатомов Sn и Si в соотношении 1 : 1.

В процессе осаждения покрытий олова более 0.33 МС на ОЭМ-изображениях поверхности Si(111) вблизи моноатомных ступеней и эшелонов ступеней начинают зарождаться домены более темного контраста (обозначены черными стрелками на рис. 5), которые, разрастаясь, заполняют всю площадь террас (рис. 5в–5д, 5к–5м). На дифракционной картине разрастание этих доменов соответствует уменьшению интенсивности рефлексов сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn вплоть до полного исчезновения при покрытии > 1 МС, что соответствует формированию разупорядоченной (аморфной) фазы “1 × 1”-Sn [55]. Направление разрастания доменов фазы “1 × 1”-Sn относительно ступеней поверхности Si(111) зависит от направления пропускания электрического тока. При пропускании электрического тока в направлении лежащих выше террас домены фазы “1 × 1”-Sn зарождаются вблизи одиночных ступеней и эшелонов ступеней исключительно со стороны лежащих ниже террас (рис. 5в). Это указывает на преимущественный дрейф адатомов Sn на поверхности Si(111)– $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn в сторону лежащих выше

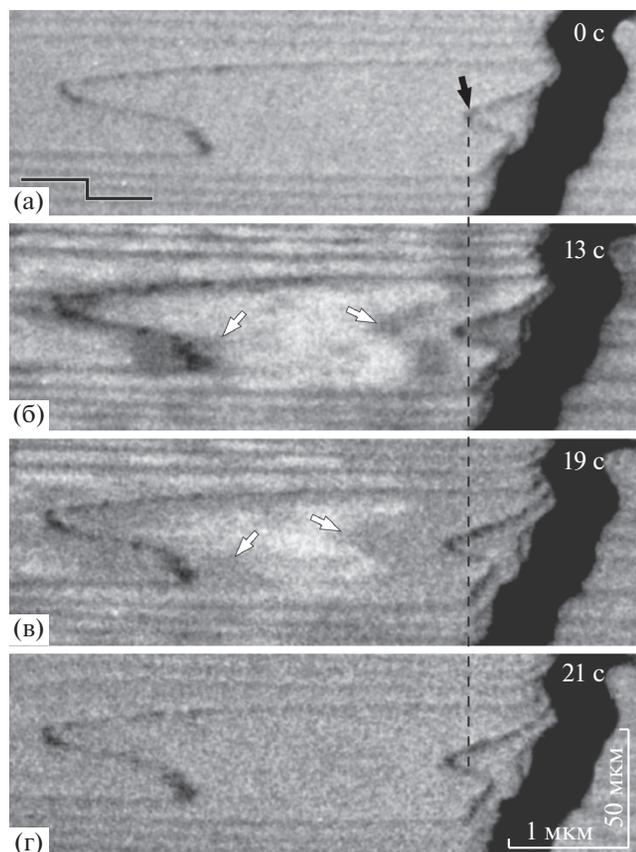


Рис. 4. ОЭМ-изображения поверхности Si(111) на начальных стадиях осаждения Sn при 700°C и скорости осаждения 0.01 МС/с. Пунктирная линия указывает на начальное положение моноатомной ступени, обозначенной черной стрелкой. Белыми стрелками обозначены зарождающиеся домены сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn.

террас (по направлению электрического поля) в условиях, когда восходящие ступени и эшелоны ступеней выступают эффективными барьерами на пути дрейфа адатомов Sn. Такие барьеры способствуют увеличению концентрации адатомов Sn вблизи ступеней со стороны лежащих ниже террас, что в итоге приводит к образованию доменов фазы “1 × 1”-Sn (рис. 5в). По мере увеличения суммарного покрытия олова домены разрастаются в нисходящем направлении (обозначено заштрихованной стрелкой на рис. 5в, 5г) и заполняют всю площадь террас. Момент времени $t = 27$ с (рис. 5д), когда все террасы полностью покрыты фазой “1 × 1”-Sn, соответствует покрытию 1 МС.

При противоположном направлении электрического тока домены фазы “1 × 1”-Sn зарождаются вблизи эшелонов ступеней и некоторых ступеней со стороны лежащих выше террас (рис. 5к). Однако домены разрастаются медленнее, чем в предыдущем случае: в момент времени $t = 27$ с,

соответствующий покрытию 1 МС, на террасах все еще присутствуют области со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn. Данный факт свидетельствует о том, что значительная часть атомов Sn дрейфует в направлении электрического поля не только по террасам поверхности Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn, но и через атомные ступени за пределы поля зрения. После 31 с осаждения оставшиеся участки поверхности со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn замещаются фазой “1 × 1”-Sn. Из-за нестройной перпендикулярности вектора электрического поля атомным ступеням на ОЭМ-изображении (рис. 5л) этот процесс начинается снизу (фронт распространения обозначен заштрихованной стрелкой). В итоге только после 34 с осаждения в момент, соответствующий покрытию 1.2 МС Sn (рис. 5м), на поверхности не остается областей со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn. Поскольку адатомы Sn дрейфуют в направлении электрического поля, эффективный заряд адатомов Sn на реконструированной поверхности Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn положительный, что согласуется с результатами, полученными с использованием оже-спектроскопии в [56].

Несмотря на заметные трансформации структуры поверхности Si(111) в присутствии покрытий Sn и значительную электромиграцию атомов Sn по поверхности, существенного перераспределения атомных ступеней, сопоставимого, например, с трансформациями, индуцированными осаждением Au, не наблюдалось ни в процессе осаждения Sn на поверхность, ни после отключения потока Sn. Однако в отсутствие внешнего притока атомов Sn отжиг образцов пропусканием постоянного электрического тока приводит к перераспределению самого покрытия Sn. На поверхности образуются области с локальной концентрацией Sn < 1 МС, где появляются домены сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn, соответствующей покрытию 1/3 МС, и постепенно исчезают домены фазы “1 × 1”-Sn (заштрихованные стрелки на рис. 5е, 5ж, 5н, 5о), что соответствует структурному переходу “1 × 1”-Sn \Rightarrow $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn. Изменение направления протекания постоянного электрического тока в ходе данного структурного перехода приводит к повторному заполнению всей поверхности фазой “1 × 1”-Sn, что указывает на сохранение суммарного покрытия Sn на поверхности образцов (≥ 1 МС) и демонстрирует малость потока десорбции Sn при температурах $\sim 700^\circ\text{C}$. В частности, при протекании постоянного тока в направлении лежащих выше террас (рис. 5е, 5ж) домены фазы “1 × 1”-Sn, перемещаясь в направлении электрического поля, задерживаются восходящими ступенями в полном соответствии с аналогичными процессами, наблюдавшимися при осаждении Sn (рис. 5в, 5г). При

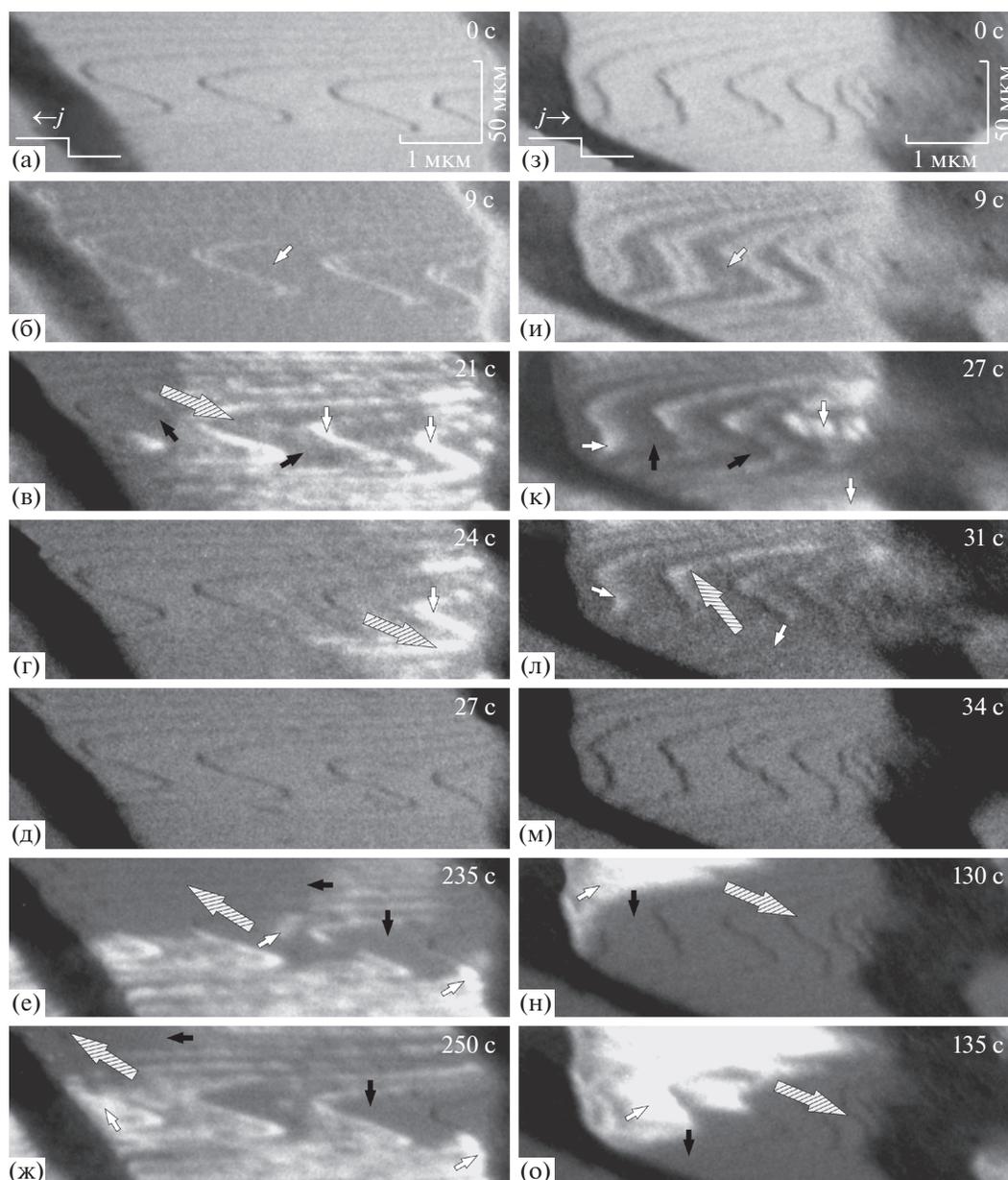


Рис. 5. ОЭМ-изображения поверхности Si(111) в процессе осаждения Sn при температуре 700°C и скорости осаждения 0.037 МС/с. На верхних изображениях показано направление пропускаемого через подложку электрического тока. Белыми стрелками обозначены домены структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, черными – домены аморфной фазы “1 × 1”–Sn. Заштрихованная стрелка указывает направление распространения границы области полного покрытия поверхности фазой “1 × 1”–Sn.

противоположном направлении электрического поля (рис. 5н, 5о) структурный переход “1 × 1”–Sn \Rightarrow $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Sn начинается раньше по времени, а фронт исчезновения фазы “1 × 1”–Sn сонаправлен с электрическим полем на поверхности образца. В случае нагрева образца пропусканием переменного электрического тока (т.е. в отсутствие дрейфа адатомов) переход “1 × 1”–Sn \Rightarrow $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Sn начинается только после продолжительного (более 400 с) отжига. Это подтвер-

ждает, что наблюдаемый при пропускании постоянного электрического тока структурный переход “1 × 1”–Sn \Rightarrow $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Sn связан исключительно с эффектом электромиграции.

5. ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ Si(111) МОЛЕКУЛЯРНЫМ ПУЧКОМ СЕЛЕНА

Изучение физических свойств, способов синтеза и потенциала применения углеродных нано-

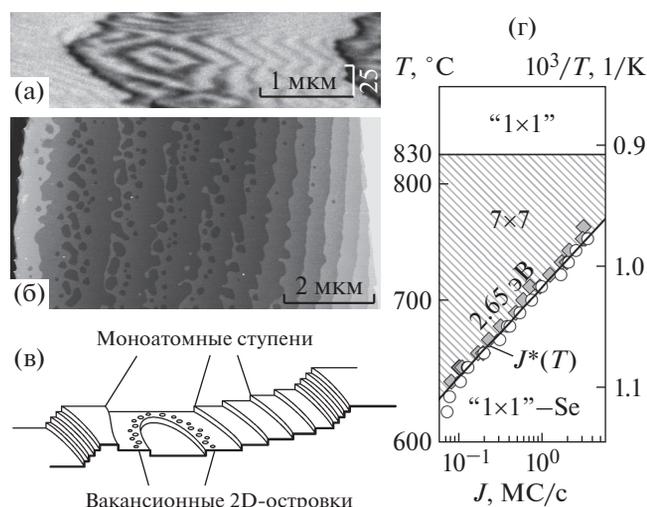


Рис. 6. ОЭМ-изображение (а), АСМ-изображение (б) и схема (в) террасированного углубления, сформированного в процессе травления эшелонированной поверхности Si(111) молекулярным пучком селена. Диаграмма структур поверхности Si(111) в координатах скорости травления J и температуры T (г).

материалов, сформировавшееся как одно из крупнейших направлений физики конденсированного состояния в 2000-е годы, в 2010-е расширилось на другие низкоразмерные материалы, в частности на слоистые халькогениды металлов. Однако синтез высококачественных эпитаксиальных слоев данных материалов на подложках Si является проблемой, которая препятствует их применению в полупроводниковой электронике [57]. Структурное совершенство и электронные свойства слоистых материалов сильно зависят от морфологии поверхности полупроводниковой подложки [58]. В целях расширения возможностей подготовки Si-подложек в атмосфере халькогенов (S, Se, Te) методом *in situ* ОЭМ исследованы морфологические трансформации, происходящие на поверхности Si(111) при взаимодействии с молекулярным пучком селена [59].

На вицинальной или ступенчато-эшелонированной поверхности Si(111) при температурах выше 830°C осаждение Se увеличивает скорость движения ступеней в направлении лежащих выше террас, что соответствует травлению поверхности по ступенчато-слоевому механизму. Это согласуется с результатами [60], где методом термодесорбционной спектроскопии при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ наблюдалась десорбция Si-содержащих молекул SiSe_2 с поверхности Si(111), покрытой тонкой пленкой Se. Согласно *in situ* ОЭМ-изображениям, полученным в процессе постепенного охлаждения образцов Si(111), травление молекулярным пучком Se переходит в двумерно-островковый режим при использовании подложек с большой шириной террас (более 10 мкм) либо на рекон-

струированной поверхности Si(111) — 7×7 с террасами шириной ~ 1 мкм в температурном диапазоне $600\text{--}830^\circ\text{C}$. В таких условиях на террасах происходят периодическое зарождение, рост и коалесценция вакансионных островков.

В процессе длительного травления поверхности Si(111) (≥ 10 MC) вблизи эшелонов ступеней травление происходило с меньшей (до 5%) скоростью по сравнению с сингулярными и вицинальными участками поверхности вдали от эшелонов ступеней. Такая неоднородность травления приводит к постепенному углублению областей между эшелонами ступеней и самоорганизованному формированию многослойных террасированных углублений (рис. 6а–6в). На поверхности с регулярным распределением ступеней формирования таких многослойных морфологических структур не наблюдалось.

На основе данных, полученных методами СВВ ОЭМ и дифракции быстрых электронов на отражение в интервале $600\text{--}770^\circ\text{C}$, изучена температурная зависимость критической скорости травления J^* , при которой на поверхности Si(111) разрушается сверхструктура 7×7 и соответствующие дробные рефлексы исчезают с дифракционной картины (рис. 6г). Согласно данным [59, 60] присутствие на поверхности Si(111) покрытия Se с концентрацией около 0.5 MC приводит к удалению сверхструктуры Si(111) — 7×7 и формированию разупорядоченного поверхностного селенида кремния “ 1×1 ” — Se. При скоростях травления ниже $J^*(T)$ кинетика травления лимитируется скоростью осаждения селена на поверхность, а при скоростях травления выше $J^*(T)$ — скоростью формирования и десорбции молекул SiSe_2 . Анализ экспериментальной зависимости $J^*(T)$ позволил определить энергию формирования и десорбции молекул SiSe_2 на поверхности Si(111) — 2.65 эВ [59].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом *in situ* сверхвысоковакуумной отражательной электронной микроскопии (СВВ ОЭМ) исследованы структурные и морфологические трансформации поверхности монокристаллических подложек Si(111) и Si(100) в условиях высокотемпературной сублимации, эпитаксиального роста, адсорбции олова и травления молекулярным пучком селена. Изучены физические закономерности формирования самоорганизованных структур за счет эффектов электромиграции, неравномерного движения ступеней, неоднородностей зарождения двумерных островков. Это позволило получить новую информацию об атомных процессах на поверхностях кремния, развить фундаментальные основы и практические возможности управления структурой и морфологией

поверхности кремния для последующего роста эпитаксиальных полупроводниковых покрытий и гетероструктур.

Отсутствие принципиальных ограничений рабочего диапазона температур подложки (вплоть до температуры плавления) во время *in situ*-эксперимента позволяет применять метод СВВ ОЭМ для изучения процессов и на других полупроводниковых подложках. В то же время метод СВВ ОЭМ применим для изучения процессов на поверхности в разнообразных условиях: гомо- и гетероэпитаксиального роста из молекулярного пучка, взаимодействия с газовой атмосферой (в частности, травления кислородом или селеном), осаждения (суб-)монослойных покрытий металлов (Au, Sn и других) для изменения структурных свойств подложки и кинетики поверхностной диффузии, что обеспечивает возможности для разработки сложных технологических процессов. Широкий спектр материалов, взаимодействие которых с кремниевыми подложками исследовано к настоящему моменту методом СВВ ОЭМ (Si, Ge, Sn, Se, O₂, Au, Ag, Pt, Bi, In, Cu, Ca и других), открывает перспективы для поиска решений современных проблем роста многокомпонентных эпитаксиальных слоев, в частности твердых растворов в системе SiGeSn и ван-дер-ваальсовой эпитаксии на полупроводниковых подложках.

Исследования процессов сублимации на поверхностях с широкими террасами выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) (грант № 14-22-00143), процессов эшелонирования атомных ступеней на поверхности Si (100) – при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-32-60199), процессов при осаждении германия – при поддержке РНФ (грант № 19-72-30023), травления поверхности кремния молекулярным пучком селена – при поддержке РНФ (грант № 18-72-10063). Эксперименты проводились на оборудовании ЦКП “Наноструктуры”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feigelson R.* 50 Years Progress in Crystal Growth: A Reprint Collection. Elsevier Science, 2004. 268 p. <https://books.google.ru/books?id=0IEcYdpLIB0C>.
2. *Nakamura H., Kohmoto S., Ishikawa T. et al.* // *Physica E.* 2000. V. 7. P. 331. [https://doi.org/10.1016/S1386-9477\(99\)00335-5](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(99)00335-5)
3. *Tanaka S., Kern R.S., Davis R.F.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P. 37. <https://doi.org/10.1063/1.114173>
4. *Oshima T., Arai N., Suzuki N. et al.* // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 5768. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.045>
5. *Aqua J.-N., Berbezier I., Favre L. et al.* // *Phys. Rep.* 2013. V. 522. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2012.09.006>
6. *Harmand J.-C., Patriarche G., Glas F. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 121. P. 166101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.166101>
7. *Latyshev A.V., Fedina L.I., Kosolobov S.S. et al.* // *Advances in Semiconductor Nanostructures.* 2017. P. 189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810512-2.00008-1>
8. *Ruska E.* // *Rev. Mod. Phys.* 1987. V. 59. P. 627. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.627>
9. *Nobuyuki O., Yasumasa T., Katsumichi Y. et al.* // *Surf. Sci.* 1981. V. 102. P. 424. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90038-8)
10. *Nielsen P.E.H., Cowley J.M.* // *Surf. Sci.* 1976. V. 54. P. 340. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90230-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90230-2)
11. *Latyshev A.V., Krasilnikov A.B., Aseev A.L.* // *Ultramicroscopy.* 1993. V. 48. P. 377. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(93\)90115-E](https://doi.org/10.1016/0304-3991(93)90115-E)
12. *Латышев А.В., Асеев А.Л., Стенин С.И.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 47. С. 448.
13. *Zandvliet H.J.W., Wormeester H., Wentink D.J. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 70. P. 2122. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2122>
14. *Latyshev A.V., Fedina L.I., Rogilo D.I. et al.* *Atomically Controlled Silicon Surface.* Novosibirsk: Parallel, 2016. 222 p.
15. *Ситников С.В., Косолюбов С.С., Щеглов Д.В. и др.* Пат. RU 2453874. 2011.
16. *Рогило Д.И., Рыбин Н.Е., Федина Л.И. и др.* // *Автометрия.* 2016. Т. 52. С. 103. <https://doi.org/10.15372/AUT20160512>
17. *Rogilo D.I., Fedina L.I., Kosolobov S.S. et al.* // *Surf. Sci.* 2018. V. 667. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.09.009>
18. *Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C.* // *Phil. Trans. Royal Soc. A.* 1951. V. 243. P. 299. <https://doi.org/10.1098/rsta.1951.0006>
19. *Bartelt N.C., Tromp R.M., Williams E.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 1656. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1656>
20. *Metois J.J., Wolf D.E.* // *Surf. Sci.* 1993. V. 298. P. 71. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90081-T](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90081-T)
21. *Tromp R.M., Reuter M.C.* // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 820. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.820>
22. *Tromp R.M., Reuter M.C.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 7598. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.7598>
23. *Pimpinelli A., Métois J.-J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. P. 3566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3566>
24. *Sitnikov S., Kosolobov S., Latyshev A.* // *Surf. Sci.* 2015. V. 633. P. L1. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.004>
25. *Sitnikov S.V., Latyshev A.V., Kosolobov S.S.* // *J. Cryst. Growth.* 2017. V. 457. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.05.048>
26. *Farid B., Godby R.W.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 14248. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.14248>

27. Латышев А.В., Асеев А.Л. Моноатомные ступени на поверхности кремния. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2006. 241 с.
28. Латышев А.В., Асеев А.Л. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 1117.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199810c.1117>
29. Латышев А.В. Дис. “Атомные ступени на поверхности кремния в процессах сублимации, эпитаксии и фазовых переходов” ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.10. 1996.
30. Latyshev A.V., Aseev A.L., Krasilnikov A.B. et al. // Surf. Sci. 1989. V. 213. P. 157.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90256-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90256-2)
31. Stoyanov S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. P. L659.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.29.L659>
32. Kandel D., Kaxiras E. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 1114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1114>
33. Uwaha M. // Prog. Cryst. Growth. 2016. V. 62. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.002>
34. Litvin L.V., Krasilnikov A.B., Latyshev A.V. // Surf. Sci. 1991. V. 244. P. L121.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90483-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90483-9)
35. Latyshev A.V., Litvin L.V., Aseev A.L. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 130–132. P. 139.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00040-3)
36. Rodyakina E.E., Sitnikov S.V., Rogilo D.I. et al. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 520. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.05.026>
37. Родякина Е.Е., Ситников С.В., Роголо Д.И. и др. // Сиб. физ. журн. 2018. Т. 13. С. 60.
<https://doi.org/10.25205/2541-9447-2018-13-4-60-66>
38. Omi H., Homma Y., Tonchev V. et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 216101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.216101>
39. Rogilo D.I., Fedina L.I., Kosolobov S.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 036105.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.036105>
40. Rogilo D.I., Fedina L.I., Kosolobov S.S. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.06.028>
41. Latyshev A.V., Minoda H., Tanishiro Y. et al. // Surf. Sci. 1998. V. 401. P. 22.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00901-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00901-1)
42. Kosolobov S.S., Song S.A., Fedina L.I. et al. // JETP Lett. 2005. V. 81. P. 117.
<https://doi.org/10.1134/1.1898002>
43. Kosolobov S.S., Song S.A., Rodyakina E.E. et al. // Semiconductors. 2007. V. 41. P. 448.
<https://doi.org/10.1134/S1063782607040173>
44. Kosolobov S., Nazarikov G., Sitnikov S. et al. // Surf. Sci. 2019. V. 687. P. 25.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2019.04.008>
45. Kosolobov S. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 13428.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-49681-1>
46. Minoda H., Sakamoto S., Yagi K. // Surf. Sci. 1997. V. 372. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01138-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01138-7)
47. Voigtländer B., Zinner A., Weber T. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 7583.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.7583>
48. Wirths S., Buca D., Mantl S. // Prog. Cryst. Growth. 2016. V. 62. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2015.11.001>
49. Maeda T., Jevasuwan W., Hattori H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. P. 04DA07.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.54.04DA07>
50. Petrov A.S., Rogilo D.I., Sheglov D.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 531. P. 125347.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125347>
51. Latyshev A.V., Krasilnikov A.B., Aseev A.L. // Appl. Surf. Sci. 1992. V. 60–61. P. 397.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(92\)90450-C](https://doi.org/10.1016/0169-4332(92)90450-C)
52. Rogilo D.I., Kosolobov S.S., Fedina L.I. et al. // International Workshop and Tutorials on Electron Devices and Materials, EDM – Proceedings. 2009. P. 48.
<https://doi.org/10.1109/EDM.2009.5173926>
53. Törnevik C., Göthelid M., Hammar M. et al. // Surf. Sci. 1994. V. 314. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90005-1)
54. Charrier A., Pérez R., Thibaudau F. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 115407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.115407>
55. Ichikawa T. // Surf. Sci. 1984. V. 140. P. 37.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90380-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90380-7)
56. Yasunaga H., Natori A. // Surf. Sci. Rep. 1992. V. 15. P. 205.
[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(92\)90007-X](https://doi.org/10.1016/0167-5729(92)90007-X)
57. Fiori G., Bonaccorso F., Iannaccone G. et al. // Nat. Nanotechnol. 2014. V. 9. P. 768.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.207>
58. Vishwanath S., Liu X., Rouvimov S. et al. // J. Mater. Res. 2016. V. 31. P. 900.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2015.374>
59. Rogilo D.I., Fedina L.I., Ponomarev S.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2020. V. 529. P. 125273.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125273>
60. Papageorgopoulos A.C., Kamaratos M. // Surf. Sci. 2002. V. 504. P. L191.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01096-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01096-8)

УДК 621.382:620.191.4

ИССЛЕДОВАНИЯ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ МЕТОДОМ НАВЕДЕННОГО ТОКА

© 2021 г. Е. Б. Якимов^{1,2,*}¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия² Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: yakimov@iptm.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 29.06.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Представлен обзор исследований широкозонных полупроводниковых материалов методом наведенного тока (НТ). Проведен анализ основных методов измерения диффузионной длины неравновесных носителей заряда в полупроводниковых структурах методом НТ в растровом электронном микроскопе. Проанализированы экспериментальные измерения диффузионной длины в GaN, Ga₂O₃, 4H-SiC и ZnO. Обсуждается надежность полученных значений. Продемонстрированы возможности метода НТ для выявления дислокаций и исследования их рекомбинационной активности. Обсуждается стратегия достижения высокого латерального разрешения при измерениях методом НТ в кристаллах с субмикронной диффузионной длиной. Приведены примеры влияния облучения низкоэнергетичным электронным пучком на электрические и оптические свойства широкозонных полупроводниковых материалов. Продемонстрированы результаты исследований рекомбинационно-ускоренного скольжения дислокаций в GaN и 4H-SiC при их облучении электронным пучком в растровом электронном микроскопе.

DOI: 10.31857/S0023476121040226

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Введение
1. Формирование сигнала в методе наведенного тока
 2. Измерения диффузионной длины
 3. Экспериментальные измерения L
 4. Выявление и исследование протяженных дефектов
 5. Влияние облучение электрическим пучком на электрические свойства широкозонных полупроводников
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Широкозонные материалы, такие как GaN, SiC и Ga₂O₃, в настоящее время рассматриваются как перспективные, способные заменить кремний в силовой электронике. Кроме того, на их основе можно разрабатывать солнечно-слепые детекторы, детекторы ионизирующего излучения, а на основе GaN созданы эффективные светодио-ды и лазеры. Однако эти материалы содержат много точечных и протяженных дефектов, что обуславливает актуальность разработки методов

их характеристики. Одним из таких методов является метод наведенного тока (НТ или EBIC). Он достаточно давно используется для локальной характеристики полупроводниковых материалов [1–4], области его применения расширяются по мере миниатюризации элементов интегральных схем в связи с возможностью достижения пространственного разрешения в микронном и субмикронном диапазонах. К достоинствам метода НТ следует отнести внутреннее усиление сигнала, обусловленное тем, что каждый первичный электрон рождает большое количество (10^3 – 10^4) электронно-дырочных ($e-h$) пар, вследствие чего шум сигнала в основном определяется флуктуациями тока исходного пучка. Это обстоятельство делает метод НТ одним из наиболее перспективных для субмикронной диагностики. Отметим, что методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяют проводить локальные измерения диффузионной длины неравновесных носителей заряда L , что особенно важно для анализа однородности полупроводниковых материалов, а также при исследовании влияния индивидуальных структурных дефектов на параметры полупроводниковых структур. Основные принципы метода НТ изложены в ряде обзоров [1–4], однако в обсуждаемых в настоящей работе широко-

зонных полупроводниковых материалах диффузионная длина, как правило, значительно ниже, чем в традиционных, таких как Si или GaAs. Более того, часто она значительно меньше, чем размеры области генерации неравновесных носителей заряда, что приводит к особенностям [5–9], которые в опубликованных ранее обзорах практически не обсуждались. Поэтому основная часть настоящей работы посвящена обсуждению измерений методом НТ в полупроводниковых материалах с микронными и субмикронными значениями диффузионной длины.

1. ФОРМИРОВАНИЕ СИГНАЛА В МЕТОДЕ НАВЕДЕННОГО ТОКА

Прежде всего следует обсудить основные принципы формирования сигнала в методе НТ. В этом методе сфокусированный электронный пучок РЭМ действует как локальный источник неравновесных *e-h*-пар. Затем эти неравновесные носители заряда диффундируют внутри образца, часть из них достигает границы области пространственного заряда (ОПЗ) барьера Шоттки или *p-n*-перехода. Электрическое поле внутри ОПЗ разделяет *e-h*-пары, что приводит к появлению тока во внешней цепи. Этот механизм аналогичен механизму формирования фототока в фотодиоде, только источником неравновесных носителей заряда выступает не свет, а электронный пучок. Ток, возникающий в результате возбуждения исследуемой структуры сфокусированным электронным пучком, является детектируемым сигналом в методе НТ. При этом переход, играющий роль коллектора, может быть расположен как параллельно, так и перпендикулярно падающему пучку. Величина НТ в общем случае определяется геометрией образца, а также пространственным распределением скоростей генерации и рекомбинации *e-h*-пар. Для количественных измерений методом НТ необходимо рассчитывать величину собираемого коллектором тока I_c . В случае, когда электронный пучок перпендикулярен площади коллектора, ток может быть представлен в виде [10]:

$$I_c = e \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty g(x, y, z) \psi(x, y, z) dx dy dz, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, $g(x, y, z)$ – функция, описывающая пространственное распределение скорости генерации *e-h*-пар, $\psi(x, y, z)$ – вероятность собирания неосновных носителей заряда, которая представляет собой ток, собираемый коллектором от единичного заряда, помещенного в точку (x, y, z) . Функцию $g(r, z)$ можно представить в виде [11]:

$$g(r, z) = Gh(z)F(r, z), \quad (2)$$

где r – расстояние от центра пучка, G – полная скорость генерации неравновесных носителей заряда

$$G = E_b I_b (1 - \gamma) / e E_i, \quad (3)$$

где I_b и E_b – соответственно ток пучка и энергия первичных электронов, γ – доля энергии, унесенная обратно рассеянными электронами, E_i – средняя энергия для рождения *e-h*-пары, e – заряд электрона. Для GaN

$$h(z) = \frac{3 \cdot 207}{R_{\text{Beth}}} \exp[-A(z/R_{\text{Beth}} - 0.11)^2], \quad (4)$$

где R_{Beth} (мкм) = $0.0132 E_b (\text{кэВ})^{1.75}$ – длина пробега

по Бете, $A = \begin{cases} 42.8, & z < 0.11 R_{\text{Beth}}, \\ 16.5, & z \geq 0.11 R_{\text{Beth}}. \end{cases}$ [7].

$$F(r, z) = \frac{\exp[-r^2/2\sigma^2(z)]}{2\pi\sigma^2(z)}, \quad (5)$$

где

$\sigma = (0.1d^2 + 2z^3/R_{\text{Beth}}/(1 + 50 \exp(-z/0.03/R_{\text{Beth}})))^{0.5}$, d – диаметр пучка [11]. Это выражение хорошо описывает σ для $z < R_{\text{Beth}}/4$, однако в GaN примерно 3/4 полной энергии пучка поглощается в области $z < R_{\text{Beth}}/4$, так что использование этого выражения вполне оправдано.

Функция $\psi(x, y, z)$ может быть получена из решения однородного диффузионного уравнения [10]:

$$\Delta\psi(x, y, z) - \psi(x, y, z)/L^2(x, y, z) = 0 \quad (6)$$

с граничными условиями $\psi(x, y, W) = 1$ и $\psi \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$, где W – ширина ОПЗ, $L = (D\tau)^{0.5}$ – диффузионная длина неравновесных носителей заряда, D и τ – коэффициент диффузии и время жизни неравновесных носителей заряда соответственно. Для однородных планарных структур с латеральными размерами, существенно превышающими толщину структуры и L , из (6) легко получить, что при $z \geq W$ $\psi(x, y, z) = \exp[-(z - W)/L]$. При $z < W$ обычно предполагается, что $\psi(x, y, z) = 1$, хотя для полупроводников с субмикронными значениями L это не всегда справедливо. Отметим, что, строго говоря, D – коэффициент ам-

биполярной диффузии, равный $D = \frac{n + p}{n/D_h + p/D_e}$,

где n и p – концентрации электронов и дырок соответственно, а D_e и D_h – их коэффициенты диффузии [12, 13]. Из приведенного выражения видно, что D равен коэффициенту диффузии неосновных носителей заряда, как это обычно предполагается, только когда их концентрация много меньше концентрации основных. При больших токах пучка концентрация *e-h*-пар может превышать концентрацию равновесных носителей заряда. При этом значения n и p становятся сравнимыми, и D начинает зависеть от

уровня инжекции. Следовательно, уравнение (3) становится нелинейным.

2. ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ ДЛИНЫ

Диффузионная длина L является важным параметром, характеризующим качество полупроводникового материала и определяющим характеристики многих полупроводниковых приборов. В частности, это один из основных параметров, определяющих качество материалов для опто- и фотоэлектроники. Среди многих методов, используемых для измерения диффузионной длины, метод НТ считается одним из самых удобных и надежных. Было предложено несколько подходов для измерения диффузионной длины методом ЕВІС [2, 3], все они основаны на измерении зависимости собираемого тока I_c от расстояния между точкой генерации неравновесных носителей и границей ОПЗ. Обычно это расстояние варьируют, перемещая электронный пучок или изменяя глубину проникновения электронов путем изменения их энергии E_b . Отметим, что диффузионную длину можно измерять в структурах с омическими контактами, сравнивая измеренное и рассчитанное распределения сигнала [14, 15]. Однако в этом случае изменения тока происходят за счет изменения сопротивления образца при его облучении электронным пучком, поэтому измеримый сигнал можно получить только в структурах с размерами $\sim L$, т.е. сравнимыми с размером области, в которой изменяется сопротивление.

Для измерения L методом НТ используются три основных подхода. Первый из них основан на измерении спада I_c с увеличением расстояния x от края ОПЗ коллектора, параллельного пучку (так называемая геометрия с нормальным коллектором) [16–18]. Необходимость подготовки поперечного сечения образца является очевидным недостатком этого подхода, тем не менее он достаточно часто используется, особенно для p - n -переходов, поскольку позволяет также определять их глубину. Если скоростью поверхностной рекомбинации S можно пренебречь, для $x > R$, где R – толщина слоя, в котором поглощается 99% энергии первичных электронов (electron range), собираемый ток в этой геометрии просто пропорционален $\exp(-x/L)$. Такое приближение обосновано и при $S < D/L = (D/\tau)^{0.5}$, что часто выполняется в материалах с малой диффузионной длиной. В противном случае величиной S пренебречь нельзя, и выражение, описывающее зависимость $I_c(x)$ для произвольных значений L и S , будет более сложным [16, 18]. Поскольку приведенные в литературе выражения были получены в приближении точечного источника, они применимы только при $x > R$. В случае $L < R$ выполнение этого условия приводит к очень маленьким значениям

собираемого тока. Поэтому для полупроводников с малой диффузионной длиной при расчете, как правило, необходимо учитывать пространственное распределение генерации e - h -пар. Влияние размеров области генерации на $I_c(x)$ было проанализировано в [19, 20], где показано, что при $x > R$ этим влиянием можно пренебречь, но на меньших расстояниях оно может быть существенным. Принимая во внимание, что для GaN при $E_b = 10$ кэВ $R \sim 450$ нм и увеличивается с E_b как $E_b^{1.75}$, для надежных измерений с использованием этого подхода в материалах с субмикронной диффузионной длиной энергия пучка должна выбираться очень тщательно.

Для измерений диффузионной длины в полупроводниковых пленках и планарных структурах очень популярна конфигурация измерений, известная как планарная геометрия [21–24]. Этот метод приобрел популярность главным образом потому, что в случае плоских структур он не требует специальной подготовки образцов. В этом методе ток I_c измеряется на свободной поверхности как функция расстояния x точки падения пучка от края барьера Шоттки или p - n -перехода, перпендикулярного пучку. Аналитическое решение для такой геометрии, описывающее спад $I_c(x)$ в приближении точечного источника для структур с пренебрежимо малой шириной ОПЗ W , было получено в [25]. Однако обычно для подгонки экспериментальных зависимостей в этой геометрии используются гораздо более простые выражения, поскольку, как показано в [24, 26, 27], спад $I_c(x)$ в приближении точечного источника может быть описан асимптотическим выражением

$$I_c(x) = \exp(-x/L)x^{-n} \quad (7)$$

с $n = 1/2$ для $S \rightarrow 0$ и $n = 3/2$ для $S \rightarrow \infty$. Выражение (7) получено в предположении, что $L \gg W$, $x \gg W$, $x \gg L$ и $x \gg R$ [24, 26, 27]. Эти ограничения, особенно последнее, могут быть весьма критичными в случае проводников с субмикронной диффузионной длиной. Однако в большинстве работ это не принималось во внимание, что, как показано в [8], может приводить к завышенным значениям L .

Наиболее подходящий подход для измерения субмикронных длин диффузии основан на измерении зависимости собираемого тока I_c от E_b , когда электронный луч генерирует избыточные носители под коллекторным переходом, расположенным перпендикулярно пучку [28, 29]. Для этого метода не было предложено простых асимптотических выражений для описания зависимости $I_c(E_b)$, поэтому величину L можно получить только путем подгонки экспериментальной зависимости к расчетной. Однако в этом методе поверхностная рекомбинация не влияет на соби-

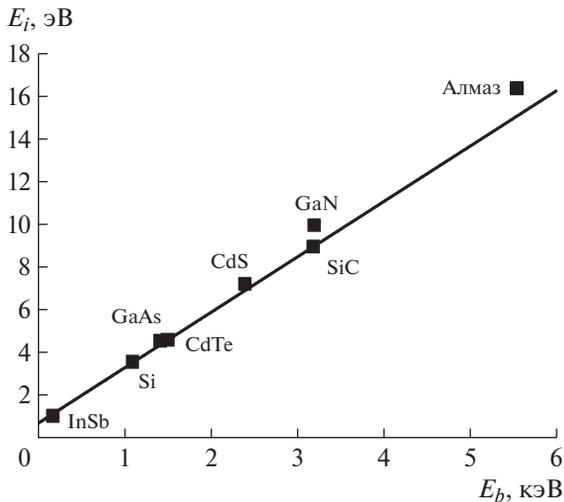


Рис. 1. Зависимость средней энергии для рождения e - h -пары для нескольких полупроводников. Символы – экспериментальные значения из проведенных в настоящей работе измерений и из [34], линия – зависимость, рассчитанная по формуле (12).

раемый ток, и для барьера Шоттки варьируемыми параметрами для подгонки являются только толщина металла t_m , W и L . Если значения t_m и W известны из дополнительных измерений, единственным переменным параметром остается L . Для образца с толщиной много больше L и барьером Шоттки в качестве коллектора измеряемый ток в этой геометрии может быть рассчитан как [8, 30]:

$$I_c = eG \int_{t_m}^W h(z) dz + eG \int_W^\infty h(z) \exp[-(z - W)/L] dz. \quad (8)$$

Легко видеть, что I_c зависит от трех параметров исследуемой структуры – t_m , W и L , следовательно, эти параметры, в принципе, могут быть получены из измерений НТ. При выводе уравнения (8) предполагалось, что рекомбинацией внутри ОПЗ можно пренебречь, и тогда, как отмечено выше, при $z > W$ $\psi(x, y, z) = \exp[-(z - W)/L]$. В полупроводниковых материалах с малой диффузионной длиной и соответственно высокой скоростью рекомбинации такое приближение оправдано только для больших концентраций легирующей примеси. В общем случае для расчета $\psi(z)$ необходимо численно решать однородное диффузионно-дрейфовое уравнение

$$\Delta\psi(r) - \frac{e}{kT} E(r) \nabla\psi(r) - \psi(r)/L^2 = 0, \quad (9)$$

где $E(r)$ – электрическое поле. Функцию $h(z)$ можно получить аппроксимацией одной или двумя функциями Гаусса распределения потерь энергии первичного электрона, рассчитанного методом Монте-Карло. Для GaN полученная та-

ким методом функция $h(z)$ приведена выше (выражение (4)). Для Ga_2O_3 ее можно представить в виде [31]:

$$h(z) = \frac{1.603}{R} \exp\left[-A\left(\frac{z}{R} - 0.22\right)^2\right], \quad (10)$$

где

$$R \text{ (нм)} = 7.34 \cdot E_b \text{ (кэВ)}^{1.75} \text{ и } A = \begin{cases} 12.86, & z < 0.22R \\ 3.97, & z \geq 0.22R \end{cases}.$$

Для SiC функция $h(z)$ рассчитана в [32]:

$$h(z) = \frac{1.87}{R_{\text{Beth}}} \exp[-7.94(z/R_{\text{Beth}} - 0.28)^2], \quad (11)$$

где R_{Beth} (мкм) = $0.01825 E_b$ (кэВ)^{1.75}. Для вычисления I_c необходимо рассчитать величину G . Как следует из уравнения (3), для этого необходимо знать величину $(1 - \gamma)/E_i$. В принципе, она может быть получена из подгонки измерений I_c на наиболее эффективных структурах, в которых нет потерь тока на границе раздела металл–полупроводник, поскольку все потери только снижают ее величину. Полученные таким образом значения равны 80 и 110 для GaN и SiC соответственно [32]. Можно также определить γ путем моделирования методом Монте-Карло, а значение E_i получить, используя эмпирическое выражение [33]:

$$E_i = 2.59 E_g + 0.71 \text{ эВ}, \quad (12)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны. На рис. 1 приведены экспериментальные значения E_i , полученные как в настоящей работе из измерений НТ, так и в [34], вместе с прямой, рассчитанной по формуле (12). Видно, что это выражение достаточно хорошо описывает зависимость $E_i(E_g)$ и может использоваться для оценок E_i в материалах, в которых она еще не измерена экспериментально.

Как отмечено выше, уравнения для расчета НТ являются линейными с постоянными коэффициентами только при достаточно низких концентрациях неравновесных носителей заряда Δp . Кроме того, следует учитывать, что в общем случае время жизни τ определяется тремя основными механизмами: безызлучательной рекомбинацией, излучательной рекомбинацией и оже-рекомбинацией. Эти механизмы имеют различную зависимость от концентрации носителей, поэтому измеренное время жизни, а значит и L , также может сильно зависеть от концентрации. Такую зависимость хорошо иллюстрируют измерения времени жизни в Si, легированном Fe [35], в которых τ начинало зависеть от Δp уже при концентрации $\sim 10\%$ от концентрации легирующей примеси. Именно поэтому для количественных измерений необходимо контролировать эту концентрацию. Как показано в [11, 36], при $L > 1$ мкм для оценки Δp можно использовать выражения, полученные для области генерации в виде однородной сферы,

касательной к поверхности [18], и такой же сферы, но с Гауссовым распределением скорости генерации [37]. При $S = \infty$ в первом случае $\Delta p = G/(\pi DR)$, а во втором $-\Delta p = G/(8DR)$. Конечно, эти выражения позволяют оценить только порядки концентрации, поскольку реальная концентрация еще и пространственно неоднородна.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ L

GaN. Измерения L в *GaN* методом НТ в геометрии с нормальным коллектором [38–41] продемонстрировали достаточно большой разброс значений от 23 нм [41] до 720 нм [39]. Отметим, что, если в [38, 41] условия, необходимые для корректных измерений, по-видимому, были выполнены, в [39] использовались довольно высокая энергия пучка (20 кэВ) и нестандартная процедура обработки сигнала, поэтому большие значения L , полученные в этой работе, могут быть завышены.

В планарной геометрии для L в *n-GaN* получены значения ~ 250 нм и до 3.4 мкм в [42, 43] и [44] соответственно. В *p-GaN* измеренные значения L составляли 200 и 800 нм в [45] и [46] соответственно. Как отмечено выше, в планарной геометрии для использования асимптотических выражений (1) должны выполняться довольно строгие требования. Для большинства структур *GaN* значения W и L обычно порядка 100 нм, R около 450 нм при $E_b = 10$ кэВ и около 1.6 мкм при $E_b = 20$ кэВ. Принимая во внимание, что измерения в этой геометрии, как правило, проводились при $E_b = 10$ кэВ и даже выше ($E_b = 10\text{--}30$ кэВ в [42, 43, 45] и $15\text{--}25$ кэВ [44]), выполнить условие $x \gg R$ довольно трудно из-за значительного уменьшения сигнала на таких расстояниях. Как показано в [27], даже при $x > R$ использование выражения (7) для обработки результатов при $x < 3L$ может привести к 25%-ному завышению значения L . По-видимому, это и является причиной того, что самые большие значения L в *GaN*, превышающие 1 мкм, были получены именно этим методом. Более того, как показано в [43], значение L , полученное из расчета моментов профиля НТ [24], оказалось примерно в 2 раза меньше значения, полученного из зависимости $I_c(x)$ в планарной геометрии. Исследования [8] показали, что для получения корректных значений L этим методом E_b не должна превышать 5 кэВ при $L = 210$ нм, а при $L = 120$ нм даже при $E_b = 5$ кэВ значения L получаются завышенными.

Отметим, что измеренные профили как в конфигурации с нормальным коллектором, так и в планарной геометрии чувствительны к эффектам поверхностного заряда, которые могут быть дополнительной причиной значительного завышения значений L , получаемых из спада $I_c(x)$. Ярким примером такого эффекта является изображение

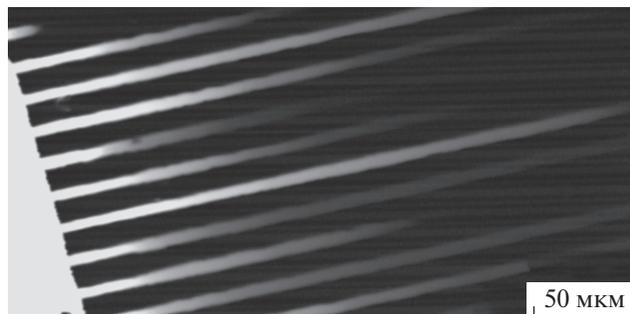


Рис. 2. Изображение барьера Шоттки (в левом нижнем углу) на *GaN*, выращенного методом латерального зарастивания. Длинные светлые линии – изображение границ сращивания вне барьера Шоттки.

барьера Шоттки на пленке *n-GaN*, выращенной методом латерального зарастивания (рис. 2). В этом методе *GaN* растет вертикально над щелями в маске SiO_2 , а между ними вдоль маски. При этом пленки, растущие в противоположных направлениях, сращиваются на середине расстояния между щелями, образуя дефектную границу сращивания. На рис. 2 видно, что $I_c(x)$ спадает очень медленно вдоль границ сращивания (длинные яркие линии) и очень быстро между ними. Формальная подгонка этих профилей зависимостью (7) дает эффективную длину диффузии 90 мкм для границ сращивания и более вероятное значение около 250 нм между ними. Чрезвычайно медленное затухание интенсивности собираемого тока было объяснено в предположении, что границы сращивания в *n-GaN* заряжены [47, 48]. Электрическое поле вблизи заряженной границы разделяет электроны и дырки, подавляя их рекомбинацию. Кроме того, неосновные носители притягиваются к границе, локально уменьшая изгиб зон, что приводит к появлению электрического поля вдоль границы и дополнительно повышает вероятность сбора неравновесных носителей. Подобное поведение наблюдалось на структурах *n-i-p-i*, в которых было обнаружено гигантское усиление транспорта неравновесных носителей заряда [49].

Значения L , полученные в *GaN* путем подгонки экспериментальных зависимостей $I_c(E_b)$, приведены в [47, 50–55]. Для различных структур были получены значения в диапазоне от 70 до 400 нм, при этом обнаружена хорошая корреляция между значениями L и плотностью протяженных дефектов. Отметим, что метод определения L из подгонки зависимости $I_c(E_b)$ позволяет проводить измерения в областях размером несколько микрометров. Так, в пленках *GaN*, выращенных методом латерального зарастивания, было обнаружено, что области, растущие вертикально и латерально, различаются не только

значениями L , но и концентрациями легирующей примеси [47, 53]. Также показано, что в пленках GaN, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии, локальные значения L могут различаться вдвое [8] даже в областях размером порядка 10 мкм.

β -Ga₂O₃. Почти все измерения диффузионной длины в β -Ga₂O₃ проводились методом НТ, только в [56] она оценивалась из измерений нестационарной фотоэлектродвижущей силы. Исследуемые образцы включали в себя как монокристаллы, так и эпитаксиальные слои, выращенные разными методами. Исследовалось и влияние облучения высокоэнергетичными частицами или электронами, а также плазменной обработки на диффузионную длину [31, 57–64]. Показано, что в зависимости от метода выращивания и технологической обработки значения L варьируются в диапазоне от 50 [61] до 600 нм [59]. Поэтому, как обсуждалось выше, для измерения диффузионной длины метод, основанный на измерении зависимости $I_c(E_b)$, дает наиболее надежные значения.

Протяженные дефекты не могут быть причиной субмикронных значений L в β -Ga₂O₃, поскольку их плотность слишком мала. Наблюдаемая зависимость L от радиационного облучения или плазменного травления также свидетельствует о том, что за малые значения L в β -Ga₂O₃ ответственны точечные дефекты. Действительно, в [61, 62] показано, что L уменьшается более чем в 2 раза после обработки в плазме Ag или H. Облучение высокоэнергетичными электронами или протонами также приводит к снижению значений L [59, 60]. В [59] наблюдалась достаточно хорошая корреляция между уменьшением L при облучении протонами и увеличением концентрации дефектов E_3 с энергетическим уровнем $E_c = 0.95$ – 1.05 эВ. Однако природа точечных дефектов, ответственных за малую диффузионную длину в β -Ga₂O₃, до сих пор полностью не выяснена. Тем не менее обнаруженная зависимость L от облучения позволяет использовать ее измерения для мониторинга повреждений, вносимых технологическими обработками, и процесса отжига этих повреждений.

Другим интересным вопросом в β -Ga₂O₃ является автолокализация дырок и ее влияние на перенос неравновесных носителей заряда. В настоящее время широко распространено мнение, что дырки в β -Ga₂O₃ образуют локализованные поляроны, в которых они локализируются на искажениях решетки. Это утверждение в основном вытекает из теоретических расчетов поведения дырок в валентной зоне [65, 66], которые предсказывают, что подвижность дырок в β -Ga₂O₃ очень мала и при комнатной температуре может быть оценена как 10^{-6} см²/(В с). Экспериментальные исследо-

вания стабильности автолокализованных экситонов дали противоречивые результаты. Так, широкая полоса излучения фотолюминесценции с большим стоксовым сдвигом и форма хвоста Урбаха в спектрах поглощения рассматривались в [67] как свидетельство образования автолокализованных экситонов в β -Ga₂O₃. Был сделан вывод о том, что автолокализованные экситоны стабильны в β -Ga₂O₃ вплоть до комнатной температуры. В [68] большой коэффициент усиления фотопроводимости фотодиодов Шоттки на основе β -Ga₂O₃ объяснялся снижением эффективной высоты барьера из-за накопления автолокализованных дырок вблизи контакта Шоттки. Однако эти эксперименты нельзя рассматривать как доказательство наличия автолокализованных дырок, поскольку в соответствии с моделью, предложенной в [69], для такого эффекта достаточно наличия любых глубоких акцепторных ловушек вблизи границы раздела металл–полупроводник. В [70] наблюдаемый спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) приписан автолокализованным дыркам и показано, что они стабильны только при низких температурах, а нагрев до температур выше 90 К разрушает их. Вероятно, поэтому энергия связи автолокализованных дырок много меньше, чем предсказанная теорией, и вопрос о стабильности при комнатной температуре автолокализованных дырок и автолокализованных экситонов, состоящих из автолокализованной дырки и связанного электрона, является дискуссионным [58, 71]. Более того, как обсуждалось в [58, 71], результаты измерений методом НТ противоречат предположению об автолокализованных неподвижных дырках. Действительно, в геометрии, в которой образец возбуждается электронным пучком через барьер Шоттки, измеряемый ток состоит из двух компонентов: электронов и дырок, генерируемых внутри ОПЗ, и дырок, генерируемых в квазинейтральной области и диффундирующих к ОПЗ. Нетрудно оценить, что при нулевом смещении и E_b , превышающей 25 кэВ, концентрации доноров 10^{17} см⁻³ и $L = 450$ нм первая компонента не превышает 20% от полного измеренного тока. Это означает, что по крайней мере 80% собираемого тока определяется дырками, генерируемыми вне ОПЗ и диффундирующими к ней, что противоречит предположению об их автолокализации. Кроме того, в планарной геометрии, когда измеряемый ток полностью определяется подвижными дырками, он существенно превышает ток пучка даже на расстояниях от границы ОПЗ, в несколько раз превышающих размер функции генерации.

Экспериментально подвижность дырок в β -Ga₂O₃ измерена в [72], где при 300 К получено значение 0.2 см² В⁻¹ с⁻¹, что соответствует коэффициенту диффузии 5×10^{-3} см² с⁻¹. Гораздо более высокие

значения около $200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для подвижности и $5 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для коэффициента диффузии получены в [60], где L измерено методом НТ, а τ получено из спада интенсивности катодoluminesценции после импульсного возбуждения. Эти значения представляются слишком большими, поскольку они сопоставимы с подвижностью и коэффициентом диффузии электронов [73]. Причиной такого высокого значения подвижности может быть завышенное значение L , поскольку, как показано в [8, 31, 55], измерения длины диффузии в планарной геометрии могут привести к ее переоценке, особенно при высоких энергиях пучка. Тем не менее, как показано выше, измеренные значения L имеют порядок 100 нм (в некоторых работах он даже больше). Для τ значения ~ 1 нс получены во множестве работ. Предполагая $L = 100$ нм и $\tau = 1$ нс, коэффициент диффузии D и подвижность можно оценить как $0.1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно, что на несколько порядков больше значений, предсказанных теорией.

SiC. В эпитаксиальных слоях 4H-SiC *n*-типа проводимости диффузионная длина измерялась в [74]. При комнатной температуре получено значение ~ 3 мкм и обнаружено, что L экспоненциально увеличивалась с повышением температуры с энергией активации 68 ± 4 мэВ. Проведенные измерения показали, что значения L могут варьироваться от 15 мкм в слабелегированных кристаллах до 300 нм в кристаллах с концентрацией доноров $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. На рис. 3 представлены измеренные зависимости $I_c(E_b)$ для кристаллов с L , равным 0.3 и 8 мкм. Максимумы зависимостей наблюдаются при разных энергиях из-за разной толщины металла, что демонстрирует возможность оценки толщины металла.

ZnO. В кристаллах ZnO диффузионная длина измерялась как в *n*-, так и в *p*-типе. В *n*-ZnO получено значение 430 нм при комнатной температуре [75]. Показано, что L экспоненциально увеличивается с повышением температуры с энергией активации 45 ± 2 мэВ. В *p*-ZnO получено значение 500 нм при комнатной температуре и L экспоненциально увеличивалась с повышением температуры с энергией активации 184 ± 10 мэВ [76]. В нанопроводах *p*-ZnO диффузионная длина была порядка нескольких микрометров при комнатной температуре и также возрастала с энергией активации 74 ± 5 мэВ [77]. Отметим, что в пленках измерения проводились в планарной геометрии. И если в *p*-ZnO использовалась энергия 5 кэВ, то в *n*-ZnO измерения проводились при энергии 20 кэВ, так что не исключено, что измеренные значения L были завышены.

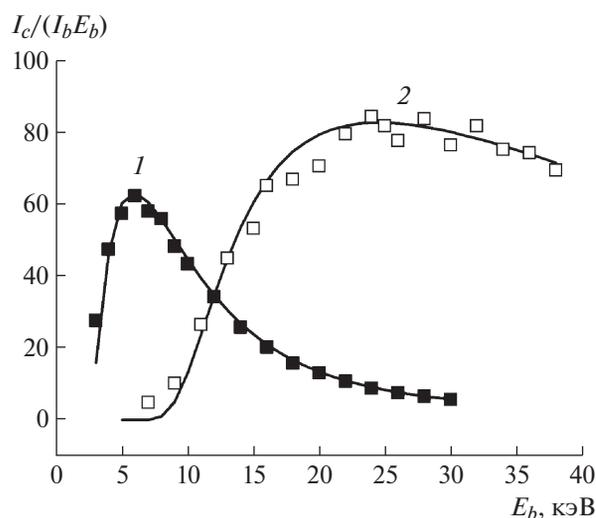


Рис. 3. Измеренные (символы) и рассчитанные (линии) зависимости $I_c(E_b)$: 1 — $t_m = 15$ нм, $W = 15$ нм, $L = 300$ нм; 2 — $t_m = 100$ нм, $W = 200$ нм, $L = 8$ мкм.

4. ВЫЯВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ

Электрически активные протяженные дефекты, такие как дислокации и границы зерен, в большинстве случаев повышают скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда, что приводит к уменьшению собираемого тока и позволяет выявлять эти дефекты в режиме НТ. В качестве примера на рис. 4 и 5 приведены изображения дислокаций в GaN и 4H-SiC в режиме НТ. Видно, что с дислокациями связан темный контраст, т.е. они локально повышают скорость рекомбинации. Величина контраста дислокаций зависит от многих факторов, но в одном и том же образце для дислокаций, перпендикулярных поверхности, чем выше контраст, тем выше рекомбинационная активность. Это позволяет качественно сравнивать активность дислокаций разного типа. Так, в [78, 79] показано, что контраст винтовых проникающих дислокаций в 4H-SiC больше, чем контраст краевых. В *p*-*n*-переходах поведение дислокаций в 4H-SiC оказалось более сложным [80, 81]. Было обнаружено, что если при нулевом напряжении контраст винтовых дислокаций темный, а краевых — светлый, то при обратном напряжении контраст винтовых дислокаций уменьшается, а краевых — становится светлым. Светлый контраст, т.е. повышение НТ, объяснялся гетерированием примесей дислокаций.

В биполярных диодах на основе 4H-SiC деградация параметров в процессе работы обусловлена генерацией и расширением дефектов упаковки. Это расширение происходит за счет рекомбинационно-ускоренного скольжения частичных дислокаций [82], которое может происходить только

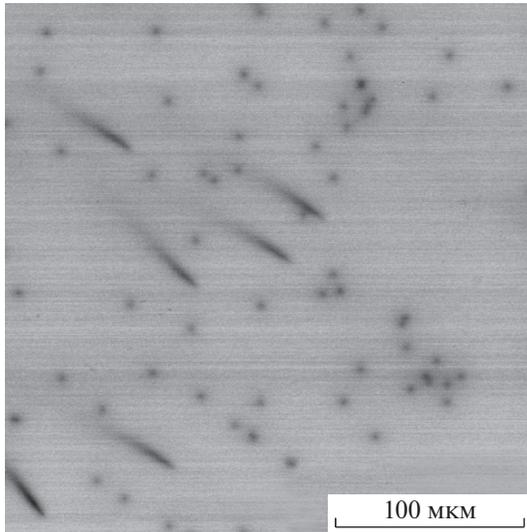


Рис. 4. Изображение 4H-SiC в режиме НТ. Видны дислокации как перпендикулярные, так и наклонные к поверхности.

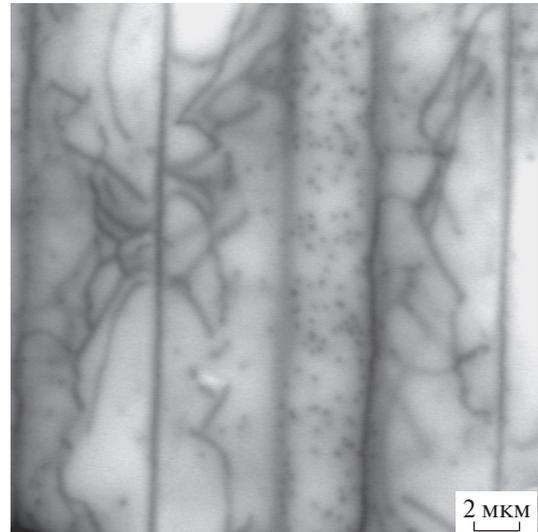


Рис. 5. Изображение пленки GaN, выращенной методом латерального зарастивания, в режиме НТ. Вертикальная полоса в центре – область над щелью с плотностью дислокаций $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$. Две вертикальные линии – границы срашивания. В областях латерального роста плотность проникающих дислокаций мала, однако выявляются дислокации, параллельные поверхности (изогнутые линии).

при наличии в ядре дислокации центров рекомбинации. Этот эффект в основном наблюдался для частичных дислокаций с ядром Si, что позволяет предположить, что дислокации с ядрами Si и С имеют разную электрическую активность. Однако в [83, 84] показано, что оба типа частичных дислокаций демонстрируют практически одинаковый контраст, а в [85] показано, что контраст дислокаций с ядром С даже больше. Отметим, что дефекты упаковки в 4H-SiC дают светлый контраст в режиме НТ [85, 86], что, как и в случае границ срашивания в GaN, объяснялось пространственным разделением электронов и дырок вблизи дефекта упаковки [86]. Еще один механизм формирования необычного светлого контраста в режиме НТ обнаружен в светоизлучающих структурах с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN [56]. Было показано, что он обусловлен повышением вероятности туннелирования вдоль протяженных дефектов.

Измерения методом НТ позволяют получить и количественную информацию о свойствах протяженных дефектов. Обычно для этого измеряют контраст $C(r) = 1 - I_c(r)/I_{c_0}$, где $I_c(r)$ и I_{c_0} – значения НТ при положении сфокусированного электронного пучка на расстоянии r от дефекта и вдали от него соответственно. Для количественного описания контраста дислокаций в режиме НТ в [87, 88] предложена модель, в которой дислокация аппроксимировалась цилиндром с радиусом r_d и временем жизни τ_d внутри него, отличным от времени жизни в объеме. В рамках этой модели рекомбинационные свойства незаряженных дефектов можно характеризовать их рекомбинационной активностью $\gamma_d = V_d(1/\tau_d - 1/\tau_b) \approx V_d/\tau_d$,

где V_d – объем, в котором дефект изменяет скорость рекомбинации, τ_d и τ_b – время жизни неравновесных носителей заряда в области дефекта и в объеме соответственно. Для дислокации эта величина является одномерным аналогом скорости поверхностной рекомбинации [89] и ее можно представить как

$$\gamma_d = \pi r_d^2 (1/\tau_d - 1/\tau_b) \approx \pi r_d^2 / \tau_d = N_{\text{tot}} \sigma v_{\text{th}}, \quad (13)$$

где N_{tot} – линейная плотность ловушек вдоль дислокации, σ – их сечение захвата, v_{th} – тепловая скорость неосновных носителей заряда. В рамках такой модели для дислокации, расположенной на глубине z_0 параллельно барьеру Шоттки, при малой ширине ОПЗ ($W \ll z_0$ и $W \ll R$) максимум контраста дислокации C_{max} можно рассчитать как [88]:

$$C_{\text{max}} = \frac{\gamma_d}{1 + \frac{\gamma_d}{2\pi D} [\ln(2z_0/r_d) + 1/2]} \times \frac{\exp(-z_0/L_b) \int_{-\infty}^{\infty} p_0(0, y, z_0) dy}{I_{c_0}}, \quad (14)$$

где $p_0(0, y, z_0)$ – концентрация неосновных носителей в точке $(0, y, z_0)$ образца без дислокации, L_b – диффузионная длина вдали от дислокации. Электронный пучок падает на поверхность в точке $(0, 0, 0)$, а ось Y параллельна дислокации. Если пренебречь W нельзя, (14) следует переписать как [5]:

$$C_{\max} = \frac{\gamma_d}{1 + \frac{\gamma_d}{2\pi D} \{\ln[2(z_0 - W)/r_d] + 1/2\}} \times \exp[-(z_0 - W)/L_b] \int_{-\infty}^{\infty} p_0(0, y, z_0) dy \times \frac{1}{I_{c0}}. \quad (15)$$

Легко видеть, что в общем случае зависимость C_{\max} от γ_d нелинейная и может быть аппроксимирована линейной зависимостью только при малых значениях γ_d . Но даже в этом случае соотношение C_{\max}/γ_d может существенно зависеть от W . При достаточно больших γ_d соотношение между C_{\max} и γ_d зависит не только от z_0 и W , но и от r_d . Отметим, что при увеличении W контраст уменьшается вследствие уменьшения $p_0(0, y, z_0)$, поэтому в общем случае малая величина измеренного контраста совсем не означает, что γ_d также достаточно мало и, следовательно, не гарантирует применимость линейного приближения.

Для дислокаций, перпендикулярных поверхности, таких как проникающие дислокации в GaN, связь между C_{\max} и γ_d может быть получена путем численного моделирования [90] или с помощью выражения, полученного в [89] для вероятности собирания в кристалле с дислокацией:

$$\psi(r, z) = \psi_0(z) + \frac{1}{\pi} \int_W^{\infty} \frac{\gamma_d k}{\pi D \mu^2} \times \frac{K_0(\mu r) + I_0(\mu r) K_1(\mu a)/I_1(\mu a)}{1 + \frac{\gamma_d}{\pi D} \left[\frac{1 - \mu r_d K_1(\mu r_d)}{\mu^2 r_d^2} + \frac{I_1(\mu r_d) K_1(\mu a)}{\mu r_d I_1(\mu a)} \right]} \times \sin(kz) dk, \quad (16)$$

где $\psi_0(z)$ – вероятность собирания вдали от дислокации, $\mu = (k^2 + 1/L_b^2)^{0.5}$, $I_{0,1}$ и $K_{0,1}$ – модифицированные функции Бесселя и Ганкеля нулевого и первого порядка соответственно, a – половина среднего расстояния между дислокациями. Для границы зерна эта величина может быть рассчитана как [91]:

$$\psi(r, z) = \psi_0(z) + \frac{2S}{\pi D} \int_W^{\infty} \frac{k \exp(-\mu|x|) \sin(kz) dk}{\mu^2(2\mu + 2S/D)}, \quad (17)$$

где S – скорость поверхностной рекомбинации на границе зерна, x – расстояние электронного пучка до границы. Используя эти выражения, можно рассчитать НТ и контраст. Видно, что выражения (16) и (17) позволяют рассчитать не только C_{\max} , но и зависимость $C(r)$, т.е. профиль контраста.

Приведенные выше выражения были получены для незаряженного дефекта. Для заряженного дефекта необходимо учитывать влияние форми-

рующегося вокруг него барьера на скорость рекомбинации. Такая модель для дислокации анализировалась в [92]. Следует учитывать, что облучение электронным пучком приводит к понижению барьера за счет захвата неосновных носителей заряда и его влияние при не слишком малых токах пучка может в значительной степени нивелироваться.

Как показано в [93], латеральное разрешение в методе НТ при исследовании протяженных дефектов в кремнии слабо зависит от L и в основном определяется размерами области генерации. Поэтому разрешение повышается при уменьшении энергии электронного пучка. Однако при исследовании пленок GaN обнаружено [5, 50, 90, 95], что отдельные дислокации разрешаются даже при их плотности, превышающей 10^9 см^{-2} . При этом плотность дислокаций, выявленных методом НТ, хорошо коррелировала с плотностью, оцененной из измерений методами рентгеновской дифрактометрии [50]. Более того, латеральное разрешение улучшалось при повышении энергии пучка [96], что противоречило общепринятым представлениям. При этом дислокации в режиме НТ давали темный контраст, следовательно, дислокации в GaN повышают скорость рекомбинации в прилегающих к ним областях. Как показано в [50, 94], из малой ширины контраста и ее уменьшения с увеличением энергии электронов следует, что диффузионная длина неравновесных носителей заряда L в исследованных образцах существенно меньше размеров области генерации и именно она определяет ширину контраста. Действительно, в этом случае рожденные пучком неравновесные носители заряда собираются коллекторным переходом только из узкой приповерхностной области, где пучок еще существенно не уширяется и где его ширина пропорциональна $(z^3/R)^{1/2}$, т.е. уменьшается при повышении энергии электронов. Отмеченное соотношение между шириной дислокационного контраста и диффузионной длиной, казалось бы, открывает возможности для определения диффузионной длины из ширины контраста. Однако ширина контраста зависит также от ширины ОПЗ [96], поэтому в реальности ситуация не такая простая. Тем не менее расчет полного профиля контраста дислокации в режиме НТ, например, с помощью (16) и сравнение его с измеренным профилем позволяют получить значения L в области между дислокациями, достаточно хорошо коррелирующие со значениями, полученными другими методами [8, 50]. Таким образом, моделирование дислокационного контраста в режиме НТ показывает, что значения ширины контраста на полувысоте, существенно меньшие R , указывают на субмикронные значения диффузионной длины. При этом в кристаллах с такой диффузионной длиной при определенных условиях можно выяв-

лять отдельные дислокации при их плотности, превышающей 10^8 – 10^9 см⁻², и оценивать их рекомбинационную активность.

Рекомбинационная активность проникающих дислокаций в GaN исследована в [9], было обнаружено, что она зависит от концентрации легирующей примеси, что может свидетельствовать о том, что проникающие дислокации в GaN заряжены. В то же время корреляции между диффузионной длиной и рекомбинационной активностью дислокаций не обнаружено. Если рекомбинационная активность протяженных дефектов измерена, можно рассмотреть их влияние на эффективную диффузионную длину как функцию плотностью дефектов с помощью процедур, предложенных в [97] для границ зерен и в [89] для дислокаций. Как показано с помощью таких расчетов в [8, 94, 98], измеренная в GaN диффузионная длина определяется не дислокациями, а некоторыми другими дефектами. Точечные дефекты, которые могут определять субмикронные значения диффузионной длины в GaN, обсуждались в [99, 100].

5. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

При повышении пространственного разрешения при анализе полупроводниковых структур в РЭМ неизбежно увеличивается доза облучения. Несмотря на то что энергия электронов в РЭМ не превышает 40 кэВ и недостаточна для генерации собственных точечных дефектов путем выбивания атомов, при больших дозах облучения начинают работать различные подпороговые механизмы. Поэтому исследование влияния облучения низкоэнергетичным электронным пучком (ЛЕЕВИ) и выяснение механизмов этого явления очень важны для корректной характеристики полупроводниковых наноструктур. Исследования ЛЕЕВИ имеют долгую историю и наблюдались во многих материалах, в том числе широкозонных. Так, в ZnO облучение электронным пучком не влияло на спектр катодолюминесценции, однако интенсивность люминесценции существенно изменялась, при этом при малых дозах облучения возрастала [101–103], что объяснялось реакциями десорбции на поверхности. Большое количество работ посвящено исследованию влияния облучения электронным пучком на электрические и оптические свойства GaN и структур на его основе. Прежде всего следует отметить стимулированные облучением диссоциации пар Mg–H [104, 105], что привело к созданию первых *p–n*-переходов в GaN. Кроме того, в GaN обнаружено влияние облучения электронным пучком на интенсивность люминесценции [102, 106–108]. Более интересные результаты получены на светоизлучающих структурах с множественными квантовыми яма-

ми InGaN/GaN. Обнаружено, что облучение электронным пучком не только значительно повышает интенсивность люминесценции квантовых ям InGaN, но и смещает их спектр излучения в сторону больших энергий [109–114]. ЛЕЕВИ приводило и к изменению скорости рекомбинации в таких структурах, что проявлялось в изменении зависимости $I_c(E_b)$, при этом скорость рекомбинации изменялась, как в верхнем *p*-слое, так и в активной области с квантовыми ямами, что объяснялось диссоциацией пар Mg–H и пассивацией центров рекомбинации освобожденным водородом [112].

ЛЕЕВИ может стимулировать перестройку и диффузию как точечных, так и протяженных дефектов, в частности стимулировать скольжение дислокаций (рекомбинационно-ускоренное скольжение дислокаций (REDG) [82]). В большинстве полупроводниковых кристаллов дислокациям для перемещения необходимо преодолеть барьер, так называемый барьер Пайерлса, величина которого, как правило, порядка или больше 1 эВ. Если на дислокации присутствуют центры безызлучательной рекомбинации, которые могут направить всю или часть энергии, освобожденной при рекомбинации, на преодоление барьера Пайерлса, ее подвижность может существенно возрасть при облучении. Очевидно, что в широкозонных полупроводниках вероятность этого процесса повышается, поскольку в таких материалах увеличивается энергия, выделяемая при рекомбинации. В кристаллах GaN эффект REDG наблюдался в основном методом НТ как для базисных дислокаций, так и для дислокаций, скользящих в призматических или пирамидальных плоскостях [115–118]. В 4H-SiC REDG наблюдался только для частичных дислокаций [84, 119–123]. Однако в 4H-SiC исследования этого эффекта имеют большое практическое значение, поскольку REDG в условиях инжекции неравновесных носителей заряда приводит к росту дефектов упаковки и деградации параметров мощных *p–n*-переходов в процессе их работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор исследований широкозонных полупроводниковых материалов методом наведенного тока. Проведен анализ основных методов измерения диффузионной длины неравновесных носителей заряда в полупроводниковых структурах этим методом. Особое внимание уделено измерениям субмикронных значений диффузионной длины. Продемонстрированы возможности метода НТ для выявления дислокаций и исследования их рекомбинационной активности. Обсуждается стратегия достижения высокого латерального разрешения в кристаллах с субмикронной диффузионной длиной при таких иссле-

дованиях. Приведены примеры исследований методом НТ кристаллов GaN, Ga₂O₃, 4H-SiC и ZnO. Обсуждается влияние облучения низкоэнергетичным электронным пучком на электрические и оптические свойства широкозонных полупроводниковых материалов. В качестве примера приведены результаты исследований рекомбинационно-ускоренного скольжения дислокаций в GaN и 4H-SiC при их облучении электронным пучком в растровом электронном микроскопе, а также результаты исследований влияния облучения на оптические свойства светоизлучающих структур с множественными квантовыми ямами InGaN/GaN.

Работа частично выполнена в рамках госзадания 075-00355-21-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanoka J.I., Bell R.O. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1981. V. 11. P. 353.
2. Leamy H.J. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. R51. <https://doi.org/10.1063/1.331667>
3. Yakimov E. // Scanning Microscopy. 1992. V. 6. P. 81.
4. Якимов Е.Б. // Завод. лаб. 2002. Т. 68. С. 63.
5. Yakimov E.B. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 13069. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/48/352>
6. Якимов Е.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2004. № 3. С. 65.
7. Yakimov E.B., Borisov S.S., Zaitsev S.I. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. С. 426.
8. Yakimov E.B. // J. Alloys Compd. 2015. V. 627. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.229>
9. Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Lee In-Hwan, Pearton S.J. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 161543. <https://doi.org/10.1063/1.4995580>
10. Donolato C. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 270. <https://doi.org/10.1063/1.95654>
11. Якимов Е.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 10. С. 66. <https://doi.org/10.1134/S0207352818100219>
12. Beck M., Streb D., Vitzethum M. et al. // Phys. Rev. B 2001. V. 64. P. 085307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085307>
13. Bicknell W.E. // Infrared Phys. Technol. 2002. V. 43. P. 39. [https://doi.org/10.1016/S1350-4495\(01\)00123-2](https://doi.org/10.1016/S1350-4495(01)00123-2)
14. Вергелес П.С., Крапухин В.В., Якимов Е.Б. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. С. 242.
15. Krapukhin V.V., Vergeles P.S., Yakimov E.B. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. С. 422.
16. Van Roosbroeck W. // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. P. 380. <https://doi.org/10.1063/1.1722002>
17. Higuchi H., Tamura H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1965. V. 4. P. 316. <https://doi.org/10.1143/JJAP.4.316>
18. Berz F., Kuiken H.K. // Solid-State Electron. 1976. V. 19. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(76\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0038-1101(76)90003-4)
19. Donolato C. // Solid-State Electron. 1982. V. 25. P. 1077. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(82\)90144-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(82)90144-7)
20. Luke K.L., von Roos O., Cheng L. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 1978. <https://doi.org/10.1063/1.334382>
21. Ioannou D.E., Dimitriadis C.A. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1982. V. ED-29. P. 445.
22. Kuiken H.K., van Opdorp C. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2077. <https://doi.org/10.1063/1.334400>
23. Artz B.E. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2886. <https://doi.org/10.1063/1.335225>
24. Donolato C. // Solid-State Electron. 1985. V. 28. P. 1143. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(85\)90195-9](https://doi.org/10.1016/0038-1101(85)90195-9)
25. Boersma J., Indenkleeff J.J.E., Kuiken H.K. // J. Eng. Math. 1984. V. 18. P. 315. <https://doi.org/10.1007/BF00042845>
26. Holloway H. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 3669. <https://doi.org/10.1063/1.332917>
27. Luke K.L. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. P. 5775. <https://doi.org/10.1063/1.363633>
28. Wu C.J., Wittry D.B. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 2827. <https://doi.org/10.1063/1.325163>
29. Chi J.Y., Gatos H.C. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 3433. <https://doi.org/10.1063/1.326336>
30. Yakimov E.B., Privezentsev V.V. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2008. V. 19. P. S277. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9730-1>
31. Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Smirnov N.B. et al. // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. 185704. <https://doi.org/10.1063/1.5027559>
32. Svintsov A.A., Krasnov A.A., Polikarpov M.A. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 137. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.04.010>
33. Kobayashi, T. // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. P. 150. <https://doi.org/10.1063/1.1654321>
34. Klein C. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 2029. <https://doi.org/10.1063/1.1656484>
35. Palais O., Yakimov E., Martinuzzi S. // Mater. Sci. Eng. B. 2002. V. 91–92. P. 216. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00998-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00998-9)
36. Yakimov E.B. // Phys. Status Solidi. C. 2017. V. 14. P. 1600266. <https://doi.org/10.1002/pssc.201600266>
37. Davidson S.M., Dimitriadis C.A. // J. Microsc. 1980. V. 118. P. 275. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1980.tb00274.x>
38. Gonzalez J.C., Bunker K.L., Russell P.E. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1567. <https://doi.org/10.1063/1.1400075>
39. Matoussi A., Boufaden T., Guermazi S. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2003. V. 240. P. 160. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301870>
40. Kumakura K., Makimoto T., Kobayashi N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 052105. <https://doi.org/10.1063/1.1861116>

41. Moldovan G., Kazemian P., Edwards P.R. et al. // *Ultra-microscopy*. 2007. V. 107. P. 382.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.10.002>
42. Bandić Z.Z., Bridger P.M., Piquette E.C., McGill T.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 3166.
<https://doi.org/10.1063/1.121581>
43. Grazzi C., Albrecht M., Strunk H.P. et al. // *Solid State Phenomena*. 2002. V. 82–84. P. 807.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.82-84.807>
44. Chernyak L., Osinsky A., Temkin H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2531.
<https://doi.org/10.1063/1.117729>
45. Bandić Z.Z., Bridger P.M., Piquette E.C., McGill T.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 3276.
<https://doi.org/10.1063/1.122743>
46. Chernyak L., Burdett W., Osinsky A. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 1633.
<https://doi.org/10.1063/1.1503407>
47. Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 152114.
<https://doi.org/10.1063/1.2722668>
48. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2008. V. 26. P. 990.
<https://doi.org/10.1116/1.2919148>
49. Gulden K.H., Kiesel P., Riel P., Dohler G.H. // *Surf. Sci.* 1992. V. 267. P. 566.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)91201-L](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)91201-L)
50. Shmidt N.M., Soltanovich O.A., Usikov A.S. et al. // *J. Phys: Condens. Matter*. 2002. V. 14. P. 13285.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/48/379>
51. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V. et al. // *J. Electron. Mater.* 2007. V. 36. P. 1320.
<https://doi.org/10.1007/s11664-007-0203-8>
52. Shmidt N.M., Vergeles P.S., Yakimov E.B. // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41. С. 501.
53. Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 042118.
<https://doi.org/10.1063/1.2840190>
54. Lee I.-H., Polyakov A.Y., Smirnov N.B. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 212107.
<https://doi.org/10.1063/1.3593957>
55. Yakimov E.B. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. V. 55. P. 05FH04.
<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.05FH04>
56. Bryushinin M.A., Sokolov I.A., Pisarev R.V. et al. // *Opt. Express*. 2015. V. 23. P. 32736.
<https://doi.org/10.1364/OE.23.032736>
57. Yang J., Ren F., Khanna R. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2017. V. 35. P. 051201.
<https://doi.org/10.1364/OE.23.032736>
58. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 032107.
<https://doi.org/10.1063/1.5012993>
59. Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Shchemerov I.V. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. P. 092102.
<https://doi.org/10.1063/1.5049130>
60. Lee J., Flitsiyen E., Chernyak L. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 082104.
<https://doi.org/10.1063/1.5049130>
61. Polyakov A.Y., Lee I.-H., Smirnov N.B. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 032101.
<https://doi.org/10.1063/1.5108790>
62. Polyakov A.Y., Lee I.-H., Smirnov N.B. et al. // *APL Mater.* 2019. V. 7. P. 061102.
<https://doi.org/10.1063/1.5109025>
63. Modak S., Lee J., Chernyak L. et al. // *AIP Adv.* 2019. V. 9. P. 015127.
<https://doi.org/10.1063/1.5079730>
64. Modak S., Chernyak L., Khodorov S. et al. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2019. V. 8. P. Q3050.
<https://doi.org/10.1149/2.0101907jss>
65. Varley J.B., Janotti A., Franchini C., Van de Walle C.G. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. P. 081109(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.081109>
66. Gake T., Kumagai Y., Oba F. // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. P. 044603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.044603>
67. Yamaoka S., Nakayama M. // *Phys. Status Solidi. C*. 2016. V. 13. P. 93.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201510124>
68. Armstrong A.M., Crawford M.H., Jayawardena A. et al. // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 103102.
<https://doi.org/10.1063/1.4943261>
69. Katz O., Garber V., Meyler B. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 1417.
<https://doi.org/10.1063/1.1394717>
70. Kananen B.E., Giles N.C., Halliburton L.E. et al. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. P. 215703.
<https://doi.org/10.1063/1.5007095>
71. Pearton S.J., Yang J., Ren F., Kim J. // *Ultra-wide bandgap semiconductor materials* / Eds. Liao M. et al. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 263.
72. Chikoidze E., Fellous A., Perez-Tomas A. et al // *Mater. Today Phys.* 2017. V. 3. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.10.002>
73. Feng Z., Bhuiyan A.F.M.A.U., Karim M.R., Zhao H. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 250601.
<https://doi.org/10.1063/1.5109678>
74. Díaz-Guerra C., Piqueras J. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. S217.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/2/026>
75. Lopatiuk O., Chernyak L., Osinsky A. et al // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 162103.
<https://doi.org/10.1063/1.2106001>
76. Lopatiuk-Tirpak O., Chernyak L., Xiu F.X. et al. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 086101.
<https://doi.org/10.1063/1.2358844>
77. Lin Y., Shatkhin M., Flitsiyen E. et al. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 016107.
<https://doi.org/10.1063/1.3530732>
78. Chen B., Chen J., Sekiguchi T. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2008. V. 19. P. S219.
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9614-4>
79. Yao Y.-Z., Sugawara Y., Ishikawa Y. et al. // *Mater. Sci. Forum* 2011. V. 679–680. P. 294.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.679-680.294>
80. Maximenko S., Soloviev S., Cherednichenko D., Sudarshan T. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 1576.
<https://doi.org/10.1063/1.1652229>

81. *Maximenko S., Soloviev S., Cherednichenko D., Sudarshan T.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 013533. <https://doi.org/10.1063/1.1828605>
82. *Maeda K.* // Materials and Reliability Handbook for Semiconductor Optical and Electron Devices. New York: Springer Science+Business Media, 2013. P. 263.
83. *Maximenko S.I., Pirouz P., Sudarshan T.S.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 033503. <https://doi.org/10.1063/1.1999297>
84. *Orlov V.I., Regula G., Yakimov E.B.* // Acta Mater. 2017. V. 139. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.046>
85. *Chen B., Chen J., Sekiguchi T. et al* // Superlattices Microstruct. 2009. V. 45. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.10.021>
86. *Yakimov E.B., Regula G., Pichaud B.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 084903. <https://doi.org/10.1063/1.4818306>
87. *Donolato C.* // Optik. 1978/1979. V. 52. P. 19.
88. *Donolato C.* // Semicond. Sci. Technol. 1992. V. 7. P. 37. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/7/1/007>
89. *Donolato C.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 2656. <https://doi.org/10.1063/1.368378>
90. *Sirotkin V.V., Yakimov E.B., Zaitsev S.I.* // Mater. Sci. Eng. B. 1996. V. 42. P. 176. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01702-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01702-3)
91. *Donolato C.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 1314. <https://doi.org/10.1063/1.332205>
92. *Kveder V., Kittler M., Schröter W.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 115208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.115208>
93. *Donolato C.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. P. 80. <https://doi.org/10.1063/1.90567>
94. *Shmidt N.M., Sirotkin V.V., Usikov A.S. et al.* // Inst. Phys. Conf. Ser. 2003. № 180. P. 597.
95. *Moldovan G., Harrison I., Brown P.D.* // Inst. Phys. Conf. Ser. Inst. Phys. Conf. Ser. 2003. № 180. P. 577.
96. *Вергелес П.С., Якимов Е.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2009. № 1. С. 71.
97. *Donolato C.* // Semicond. Sci. Technol. 1998. V. 13. P. 781. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/13/7/021>
98. *Yakimov E.B., Vergeles P.S., Govorkov A.V. et al.* // Superlattices Microstruct. 2009. V. 45. P. 308. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.09.008>
99. *Lee In-Hwan, Polyakov A.Y., Smirnov N.B. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 205109. <https://doi.org/10.1063/1.4952734>
100. *Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Yakimov E.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 686. P. 1044. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.297>
101. *Xie R., Sekiguchi T., Ishigaki T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 134103. <https://doi.org/10.1063/1.2189200>
102. *Dierre B., Yuan X.L., Sekiguchi T.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 043528. <https://doi.org/10.1063/1.2973190>
103. *Gruzintsev A.N., Red'kin A.N., Yakimov E.E., Yakimov E.B.* // Phys. Status Solidi. C. 2011. V. 8. P. 1403. <https://doi.org/10.1002/pssc.201084006>
104. *Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki I.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L2112. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L2112>
105. *Seager C.H., Myers S.M., Vaandrager B., Nelson J.S.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2693. <https://doi.org/10.1063/1.1468917>
106. *Dassonneville S., Amokrane A., Sieber B. et al.* // Physica. B. 1999. V. 273–274. P. 148. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00434-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00434-2)
107. *Toth M., Fleischer K., Phillips M.R.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1575. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1575>
108. *Chang Y.C., Cai A.L., Johnson M.A.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2675. <https://doi.org/10.1063/1.1469222>
109. *Jahn U., Dhar S., Kostial H. et al.* // Phys. Status Solidi. C. 2003. V. 0. P. 2223. <https://doi.org/10.1002/pssc.200303290>
110. *Shmidt N.M., Vergeles P.S., Yakimov E.E., Yakimov E.B.* // Solid State Commun. 2011. V. 151. P. 208. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.032>
111. *Thomsen M., Jönen H., Rossow U., Hangleiter A.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 123710. <https://doi.org/10.1063/1.3600221>
112. *Вергелес П.С., Шмидт Н.М., Якимов Е.Б.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. № 10. С. 33.
113. *Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2014. V. 32. P. 011207. <https://doi.org/10.1116/1.4840255>
114. *Yakimov E.B., Polyakov A.Y., Vergeles P.S.* // Phys. Status Solidi. B. 2018. V. 255. P. 1700646. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700646>
115. *Maeda K., Suzuki K., Ichihara M.* // Physica. B. 1999. V. 273–274. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00424-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00424-X)
116. *Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 132101. <https://doi.org/10.1063/1.4916632>
117. *Yakimov E.B., Vergeles P.S., Polyakov A.Y. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 05FM03. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.05FM03>
118. *Vergeles P.S., Orlov V.I., Polyakov A.Y.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 776. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.280>
119. *Skowronski M., Liu J.Q., Vetter W.M.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 4699. <https://doi.org/10.1063/1.1505994>
120. *Galeckas A., Linnros J., Pirouz P.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 025502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.025502>
121. *Regula G., Yakimov E.B.* // Superlattices Microstruct. 2016. V. 99. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.02.015>
122. *Ishikawa Y., Sudo M., Yao Y.-Z. et al.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 123. P. 225101. <https://doi.org/10.1063/1.5026448>
123. *Yakimov E.B., Yakimov E.E., Orlov V.I., Gogova D.* // Superlattices Microstruct. 2018. V. 120. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.014>

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 004.932+620.187

МЕТОД УСИЛЕНИЯ КОНТРАСТА СЛАБЫХ РЕФЛЕКСОВ И КОРРЕКЦИИ ФОНА НА КАРТИНАХ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ ОТ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. В. И. Бондаренко¹, Е. И. Суворова^{1,*}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: suvorova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

Минимизация и подавление шума являются одними из самых актуальных проблем в области обработки изображений. На примере экспериментальных картин электронной дифракции, полученных от нанокристаллического 10 нм слоя оксида гафния, показано действие известных алгоритмов, включенных в программы ImageJ и Digital Micrograph (GATAN), и разработанного в настоящей работе программного обеспечения для корректировки шума и выделения слабых отражений. Предложен алгоритм обработки картин электронной дифракции, в основе которого лежат мультимасштабный Retinex-фильтр и преобразование Хафа. Также предложено представлять электронограммы в полярных координатах, что часто более наглядно и удобно для индентирования отражений.

DOI: 10.31857/S0023476121040056

ВВЕДЕНИЕ

Анализ картин электронной дифракции выбранной области широко применяется и часто имеет решающее значение в материаловедении для идентификации фаз. Одной из серьезных проблем, препятствующих точному установлению положений рефлексов на электронограммах и определению межплоскостных расстояний, является наличие сильного фона. Исследования природы непрерывного фона, на который накладываются кольца от поли- или нанокристаллических материалов, показали, что случайный шум может увеличиваться при понижении энергии электронов или при использовании более толстых образцов в результате многократного рассеяния, при этом резкость колец не сильно меняется, но их контраст ослабевает. Диффузный фон возникает при рассеянии из-за теплового движения, неупругое рассеяние также способствует усилению фона.

В настоящей работе не стоит задача всеобъемлющего сравнения большинства методов подавления шума на изображениях, так как для каждого оригинального метода существует значительное число модификаций, призванных улучшить зрительное восприятие. Сравнимым результатом применения нескольких наиболее популярных и производительных, с нашей точки зрения, алгоритмов по коррекции фона на картинах электронной дифракции, которые относятся к полу-

тоновым изображениям, и усилению по сравнению с фоном контраста слабых отражений. Целью работы являются разработка и описание нового метода выделения слабых рефлексов на кольцевых картинах электронной дифракции на примере электронограмм, полученных от тонкого нанокристаллического слоя оксида гафния, ослабления фона и представления электронограмм в полярных координатах.

Оксид гафния называют материалом будущего в производстве новых процессоров, энергонезависимой памяти, тонких нанометровых барьерных слоев. Физические свойства оксида гафния определяются его структурой, которая может быть моноклинной, ромбической, тетрагональной и кубической в зависимости от температуры, давления и легирующих примесей. Дифракция электронов в просвечивающей электронной микроскопии является наиболее точным методом фазовой идентификации в наноразмерных областях. Однако из-за близости структурных параметров оксида гафния и размерного эффекта возникают трудности в проведении измерений на электронограммах. На примере экспериментальных картин электронной дифракции, полученных от нанокристаллического 10 нм слоя оксида гафния, показано действие известных алгоритмов и предлагаемого в настоящей работе программного обеспечения для корректировки шума и выделения слабых отражений.

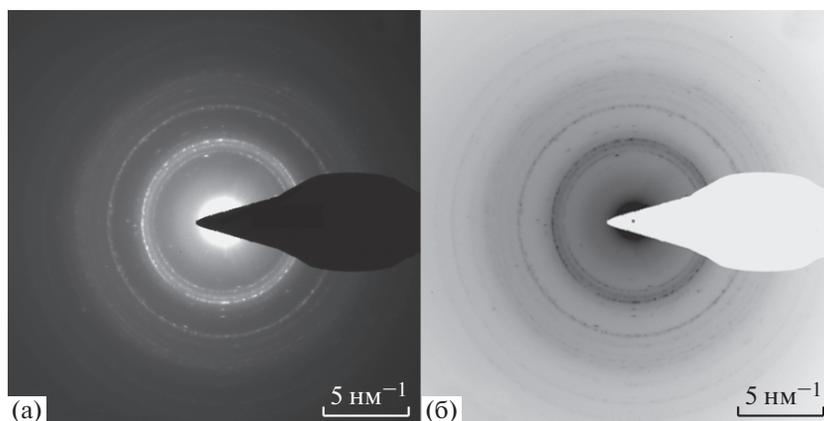


Рис. 1. Исходное изображение электронограммы (а), изображение после применения скрипта “Выявление слабых рефлексов” (б).

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗВЕСТНЫХ АЛГОРИТМОВ ВЫЯВЛЕНИЯ СЛАБЫХ РЕФЛЕКСОВ И УСИЛЕНИЯ КОНТРАСТА

Методы, основанные на преобразовании Фурье, не совсем успешно справляются с задачами коррекции фона на электронограммах, поскольку в частотной области имеется значительное перекрытие между фоновым и упругим сигналами рассеяния.

Преобразование Хафа (The circular Hough transform, преобразование Хафа для поиска окружностей) было использовано Д. Митчелом в его разработке программы анализа дифракционных картин от поликристаллических материалов [1], входящей составной частью в программный пакет DigitalMicrograph (Gatan). Применение кругового преобразования Хафа позволяет установить центр электронограммы, измерять радиусы дифракционных колец, корректировать эллиптические искажения, анализировать влияние текстуры. Таким образом, данная программа представляет собой инструмент для количественного анализа и идентификации структуры. Для выявления слабых отражений на электронограммах Д. Митчелом был создан специальный скрипт, который так и называется “Выявление слабых рефлексов”. Проводится математическое извлечение обратного корня куба из исходного изображения, т.е. $\text{ИЗО}^{-1/3}$ (показатель степени можно менять), в результате чего диапазон значений сжимается, при этом использование отрицательной степени инвертирует изображение.

Результат применения скрипта “Выявление слабых рефлексов” показан на примере электронограммы с несплошными кольцами (рис. 1), составленными отражениями (пятнами) от нанокристаллов пленки оксида гафния, осажденного методом атомно-слоевого осаждения на $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ с напыленным сверху слоем TiN . Приготовление

тонкого образца для исследования методом электронной дифракции потребовало напыления слоя Pt . Таким образом, картина электронной дифракции содержит отражения от нанокристаллического HfO_2 и поликристаллических TiN и Pt .

Сравнение исходного изображения (рис. 1а) и обработанного (рис. 1б) свидетельствует, что значительного усиления слабых рефлексов не произошло, возможно по причине большой разницы в контрасте колец. Данный скрипт лучше работает с электронограммами от монокристаллов, когда интенсивности отражений не слишком сильно отличаются.

Более обнадеживающий результат обработки электронограмм со слабыми рефлексами был получен при использовании алгоритма, разработанного С. Салфелдом, который называется CLANE (Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization [2]) и дословно переводится как адаптивная эквализация гистограмм с ограничением контраста.

В основу этого алгоритма, используемого в качестве плагина в программе ImageJ для коррекции полутоновых изображений, заложен метод адаптивного контрастирования изображения [3], хотя цветные изображения также могут быть подвергнуты обработке и их восприятие улучшено.

На рис. 2 приведен пример использования плагина CLANE в ImageJ для корректировки фона в той же самой кольцевой электронограмме, где присутствуют рефлексы от трех фаз Pt , TiN и HfO_2 , причем кольца от Pt и TiN служили стандартом для установления фазы HfO_2 . Из рисунка видно, что обработка исходного изображения (рис. 2а) с помощью алгоритма CLANE привела к усилению контраста всех рефлексов (рис. 2б). Преимуществом использования плагина является то, что центральное яркое пятно, образованное прошедшим электронным пучком, не увеличивается, что, как правило, происходит при обычной

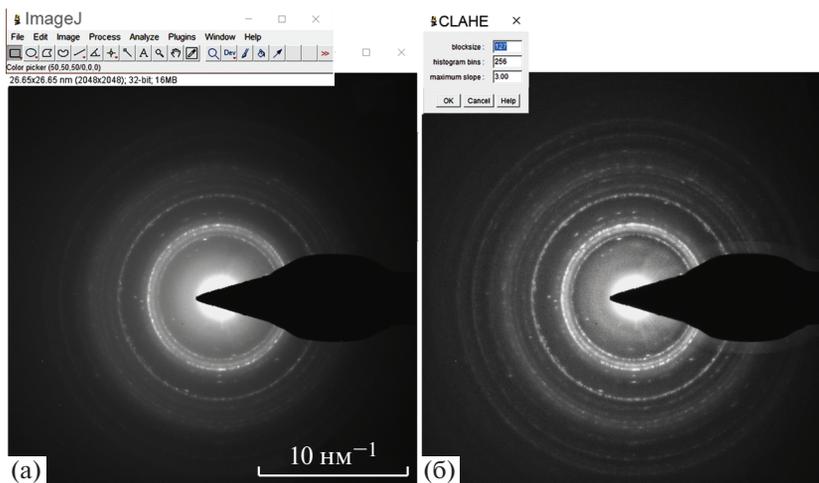


Рис. 2. Электронограмма, загруженная для обработки в ImageJ (а), электронограмма, после обработки с помощью плагина CLAHE с параметрами, введенными по умолчанию (б).

корректировке контраста и яркости без использования плагина. Самой большой областью применения CLAHE является изображения биологических образцов, биопленок, клеток, визуализация и идентификация отдельных объектов в клетках.

Алгоритмы контрастирования изображения постоянно развиваются и дополняются для решения конкретных задач. В работе [4] предложен алгоритм адаптивного контрастирования изображения, позволяющий подобрать оптимальные параметры кривой контраста для каждой области изображения индивидуально, т.е. после проведения предварительной сегментации и последующего анализа сегментов, причем декларируется, что применение такого подхода не вносит существенных искажений в исходное изображение.

НОВЫЙ МЕТОД УСРЕДНЕНИЯ ПО УГЛУ В ПОЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ ОТСЧЕТА

В работе предложен новый алгоритм обработки картин электронной дифракции на основе мультимасштабного Retinex-фильтра и преобразования Хафа. Также предлагается использовать для индентификации отражений представление электронограммы в полярных координатах, что часто является более наглядным и удобным.

Для выделения слабых рефлексов на картине электронной дифракции использован метод усреднения по углу в полярной системе отсчета с центром, помещенным в центр дифракционной картины, и осью, параллельной горизонтальному краю изображения.

В дальнейшем под изображением будем понимать матрицу значений интенсивности в точках прямоугольной сетки с шагом в один пиксель. В отличие от обычного изображения в градациях

серого диапазон значений интенсивности в этом случае ограничен только типом переменных, используемых для ее хранения. Для визуальной оценки данных используется обычное изображение с палитрой из 256 градаций серого цвета, полученное путем линейного отображения исходного диапазона значений интенсивности в интервал от 0 до 255 с последующей дискретизацией.

Начало отсчета связанной с изображением прямоугольной системы координат, как это принято в задачах компьютерного зрения, расположено в левом верхнем углу изображения, ось x горизонтальна и направлена вправо, а ось y — вертикально вниз.

Оценка качества и параметров изображения производится путем анализа его профилей. Профиль представляет собой график зависимости интенсивности изображения от положения точки на отрезке, проведенном между двумя произвольными точками изображения. Поскольку точки, принадлежащие отрезку, не совпадают с точками сетки пикселей изображения, формирующие профиль значения интенсивности получены путем билинейной интерполяции между точками сетки.

Подготовка изображения к проведению операции усреднения по углу состоит в очистке изображения от шумов, коррекции фона, определения положения центра дифракционной картины и переводе изображения в описанную выше полярную систему координат.

Для очистки изображения от шумов с минимальным искажением слабых рефлексов использован управляемый фильтр (Guided image filter) [5], параметрами которого являются размер окна фильтра и так называемый регуляризационный параметр, определяющий поведение фильтра вблизи границ объектов и областей с большим

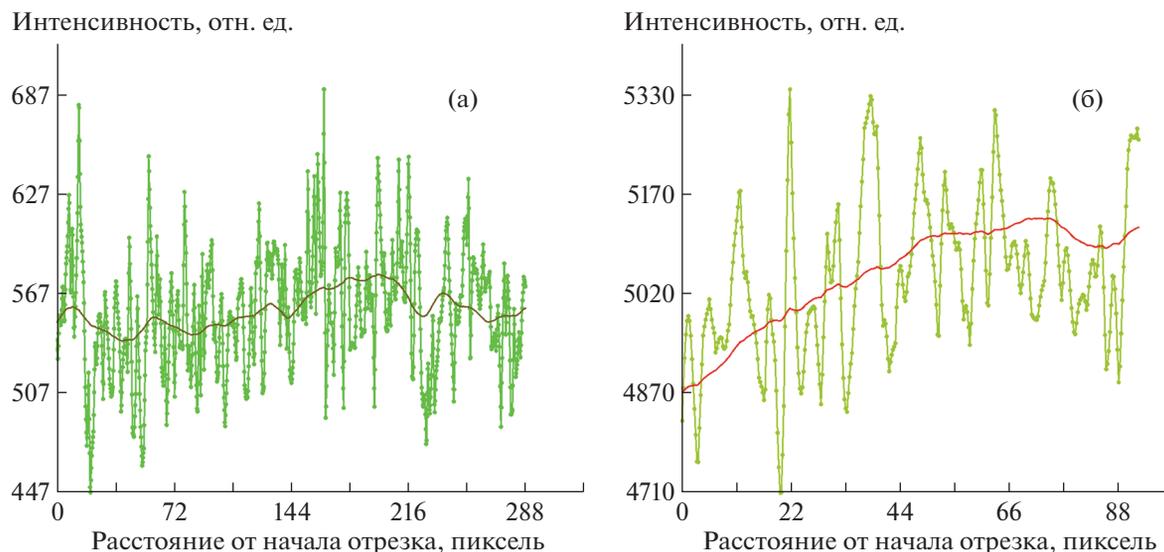


Рис. 3. Сравнение профилей интенсивности исходного (кривые с точками) и очищенного изображений для периферийной (а) и центральной (б) областей.

значением градиента интенсивности. В предельном случае, когда дисперсия значений интенсивности для пикселей в окне фильтра много меньше этого параметра, пикселю в центре окна присваивается значение, равное среднему по окну. В другом предельном случае, когда дисперсия много больше параметра, значение, отвечающее центру окна, остается неизменным. Для очистки изображения от шума значение регуляризационного параметра должно быть больше разброса значений интенсивности, обусловленного шумовой составляющей изображения.

Оценка разброса значений интенсивности получена путем анализа профилей интенсивности, взятых вдоль отрезков, проведенных в тех областях, где визуально не наблюдается резких изменений яркости изображения. Примеры профилей для периферийной и центральной областей изображения приведены на рис. 3а и 3б соответственно (кривые с точками). Обусловленный шумом разброс значений интенсивности достигает 500 единиц.

Очистка картины электронной дифракции, приведенной на рис. 1 и 2а, от шума проведена управляемым фильтром с квадратным окном шириной 11 пикселей и регуляризационным параметром, равным 1000 единиц. Размер окна фильтра примерно равен расстоянию между максимумами на профилях интенсивности исходного изображения, показанных на рис. 3. Профили интенсивности очищенного от шумов изображения для периферийных и центральных областей в сравнении с исходными приведены на рис. 3а и 3б.

Фильтрованное изображение в областях, не имеющих визуально наблюдаемых значительных

изменений яркости, лишено характерных для шумовой составляющей резких скачков интенсивности, а его интенсивность близка к среднему по окну фильтра. Очищенное таким образом изображение использовано для дальнейшей обработки.

Особенностью картины электронной дифракции является наличие яркого пятна в центре, обусловленного не полным экранированием прямого пучка электронов. В результате профиль интенсивности фильтрованного изображения, взятый вдоль радиального отрезка, проведенного из центральной области дифракционной картины, имеет заметный фон, резко увеличивающийся при приближении к центру (рис. 4а). Выделить на этом фоне слабые рефлексы практически невозможно.

Для улучшения качества неравномерно освещенных изображений используются алгоритмы семейства Retinex, основанные на теории восприятия зрительным аппаратом человека яркости и цвета изображения [6]. В рамках этой теории видимое изображение $I(x, y)$ представляется в виде произведения отражательной способности наблюдаемой сцены $R(x, y)$ и яркости истинного изображения $S(x, y)$:

$$I(x, y) = R(x, y)S(x, y), \quad (1)$$

где x и y — координаты точки на видимом изображении.

Для выделения истинного изображения $S(x, y)$ из выражения (1) различные алгоритмы этого семейства используют разные методы. В данной работе для устранения неравномерности освещения картины электронной дифракции использован мультимасштабный алгоритм Retinex (Multy-

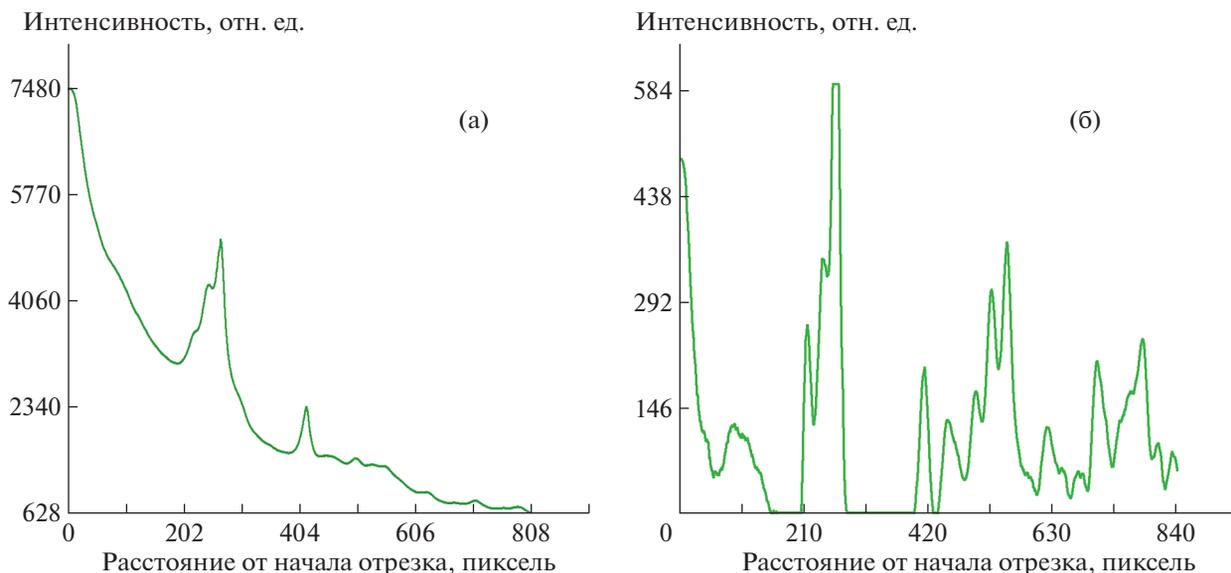


Рис. 4. Профиль интенсивности, взятый вдоль радиуса дифракционной картины, для очищенного изображения (а) и того же изображения после применения мультимасштабного алгоритма Retinex (б).

Scale Retinex) [7, 8]. Для случая одного цветового канала выражение для $S(x, y)$ имеет вид:

$$S(x, y) = \log(I(x, y)) - \sum_{i=1}^K W_i \log(F_i I), \quad (2)$$

$$F_i(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma_i^2} \exp\left\{-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma_i^2}\right\}.$$

Здесь W_i ($i = 1, \dots, K$) – нормированные на единицу веса, а знак * обозначает свертку. На практике значение K , как правило, выбирают равным трем, а все веса – равными $1/3$.

С учетом выражения для $F_i(x, y)$ свертка под знаком логарифма сводится к применению к видимому изображению фильтра Гаусса. Параметры σ_i для различных значений i должны существенно различаться. Они подбираются для каждого изображения индивидуально и зависят от его размеров по осям координат и размеров неравномерно освещенных областей.

Картина дифракции электронов обработана мультимасштабным Retinex фильтром с параметрами σ_i , равными 3, 13 и 42. Пример радиального профиля интенсивности результирующего изображения представлен на рис. 4б. Резко возрастающий к центру дифракционной картины фон, наблюдаемый на профиле интенсивности исходного изображения (рис. 4а), практически полностью отсутствует, а отвечающие рефлексам максимумы интенсивности хорошо прорисованы.

Для перевода изображения в полярные координаты с началом отсчета в центре дифракционной картины необходимо определить положение этого центра на изображении. В данном случае

центр дифракционных колец не совпадает с геометрическим центром изображения. Его положение может быть найдено при помощи преобразования Хафа (Hough Transform) для поиска окружностей [9].

В общей постановке задачи преобразование Хафа позволяет найти центры всех окружностей на изображении. Поскольку картина дифракции электронов представляет собой несколько концентрических окружностей, проведенных из единого центра, для определения его положения достаточно найти центр хотя бы одного дифракционного кольца. Область поиска также может быть ограничена размерами одного из колец.

Для уменьшения количества точек, вовлеченных в преобразование Хафа к изображению, полученному на выходе Retinex фильтра, применен фильтр Кенни (Canny filter) [9], использующийся для поиска границ объектов на изображениях. Параметры фильтра Кенни подобраны таким образом, чтобы на результирующем изображении остались только дифракционные кольца. Результат применения фильтра Кенни представлен на рис. 5а.

Преобразования Хафа применено только к белым областям полученного изображения. В результате центр дифракционных колец найден в точке с координатами $X_0 = 1057, Y_0 = 1113$ в описанной выше системе отсчета изображения.

В эту точку помещено начало координат полярной системы отсчета, ось которой параллельна оси x системы отсчета исходного изображения и направлена вправо. Положительное направление отсчета полярного угла – по часовой стрелке,

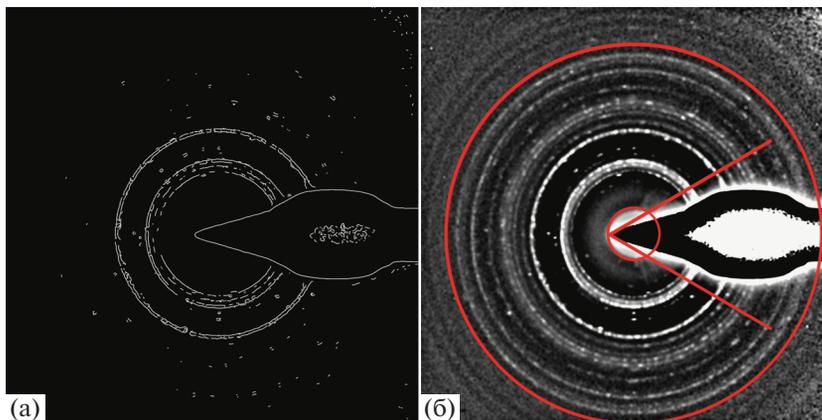


Рис. 5. Результат применения фильтра Кенни к картине дифракции электронов после коррекции фона (а) и разметка изображения, полученного после коррекции фона (б).

выбрано в соответствии с положительным направлением вращения в системе отсчета исходного изображения. Изображение в полярной системе координат формируется заданием значений интенсивности в точках сетки по радиусу и углу. Шаг сетки по радиусу совпадает с шагом координатной сетки исходного изображения и равен одному пикселю, а шаг сетки по полярному углу определяется произвольно заданием числа точек, лежащих в рассматриваемом диапазоне углов. Связь между координатами в исходной (x, y) и полярной (r, φ) системах отсчета имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} x &= X_0 + r \cos(\varphi), \\ y &= Y_0 + r \sin(\varphi). \end{aligned} \quad (3)$$

Для последующего усреднения по углу выбрана область исходного изображения, не содержащая изображений первичного пучка электронов и экранирующего его стоппера. С этой целью радиальные координаты в полярной системе отсчета используемых в усреднении точек ограничены снизу радиусом центрального светлого пятна $R_{\min} = 130$ пикселей, а разрешенные углы лежат в интервале от 30 до 330 градусов. Количество точек сетки по углу принято равным 1000. В усреднении не участвуют точки сектора, в котором расположен стоппер, ограниченный прямыми, проведенными из точки $X_s = 930$, $Y_s = 1117$ по касательной к его изображению.

Чтобы вовлечь в процедуру усреднения максимальное число точек для каждого значения радиуса, радиальная координата рабочей области ограничена сверху ближайшим расстоянием до границы изображения дифракционной картины, $R_{\max} = 935$ пикселей. В этом случае для каждого значения радиуса можно использовать все разрешенные точки. Разметка изображения, полученного после коррекции фона, приведена на рис. 5б.

Окружностями красного цвета показаны ограничивающие радиусы R_{\min} и R_{\max} , а отрезки красного цвета ограничивают исключенную из рассмотрения область, отвечающую изображению стоппера.

Для определения значений интенсивности изображения в точках сетки полярной системы отсчета использован следующий алгоритм [9]:

- для координат каждого пикселя в полярной системе отсчета (r_i, φ_j) по формулам (3) определить координаты (x, y) в декартовой системе отсчета исходного изображения;
- значение интенсивности в точке с координатами (x, y) найти путем бикубической интерполяции интенсивности между точками изображения, полученного после коррекции фона;
- найденное значение приписать пикселю с координатами (r_i, φ_j) в полярной системе.

Полученное по этому алгоритму изображение в полярных координатах представлено на рис. 6а в виде развернутого прямоугольника, по горизонтальной оси которого отложен угол полярной системы координат, а по вертикальной – радиальная координата. Начало отсчета расположено в левом верхнем углу прямоугольника. На рис. 6б показана зависимость усредненной по углу интенсивности от радиуса:

$$\overline{I(r_i)} = \frac{1}{N} \sum_j I(r_i, \varphi_j), \quad (4)$$

где сумма берется по всем точкам сетки по полярному углу, N – количество точек сетки, $j = 1, \dots, N$ – номер точки.

Представление электронограмм от поликристаллических материалов в полярных координатах имеет ряд преимуществ перед традиционным, особенно для случая присутствия отражений от нескольких фаз. На электронограмме рис. 6а помимо рефлексов от ромбической фазы HfO_2 при-

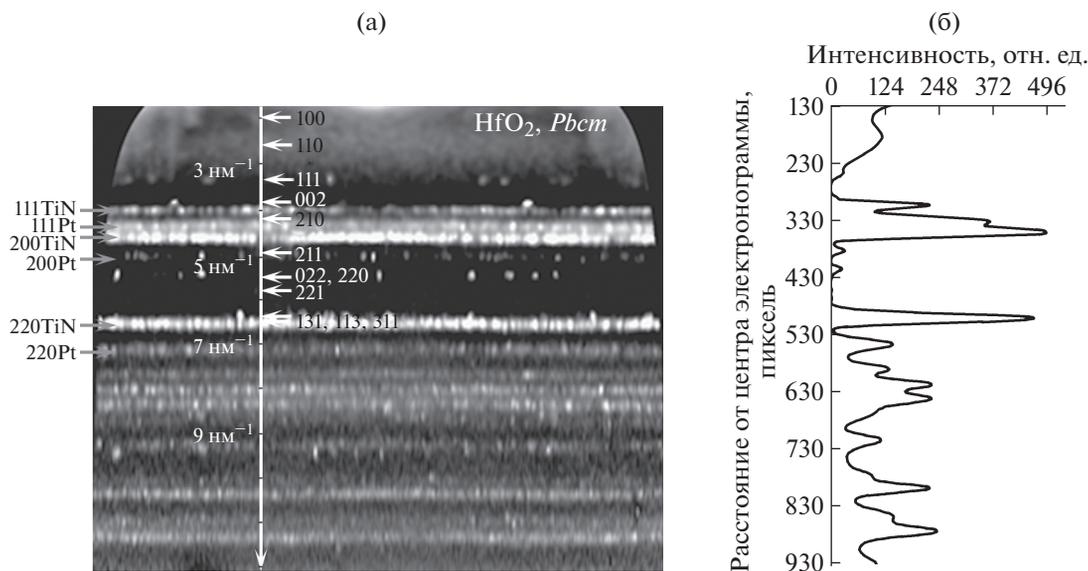


Рис. 6. Электронограмма в полярных координатах с обозначением отражений HfO_2 на правой стороне шкалы и отражений Pt и TiN слева (а), зависимость усредненной по углу интенсивности отражений HfO_2 , Pt и TiN от радиуса (б).

сутствуют рефлексы поликристаллических TiN и Pt. С практической точки зрения такое представление является более наглядным, а проводить индцирование многочисленных и близко расположенных отражений от нескольких фаз значительно удобнее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и описан новый алгоритм, в основе которого лежат мультимасштабный Retinex-фильтр и преобразование Хафа, для минимизации и подавления шума и выявления слабых отражений на картинах электронной дифракции от поли- и нанокристаллических материалов. Предложен способ перевода электронограмм в полярные координаты. Такое представление электронограмм является более наглядным и значительно более удобным при индцировании близко расположенных отражений от нескольких фаз, одновременно присутствующих в образце.

Авторы выражают благодарность А.М. Маркееву и сотрудникам его группы Московского физико-технического института за образцы, приготовленные методом атомно-слоевого осаждения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mitchell D.R.G. // Ultramicroscopy. 2008. V. 108. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.06.003>
2. Saalfeld S. CLAHE, <https://github.com/axtimwalde/mpicbg/tree/master/mpicbg/src/main/java/mpicbg/ij/clahe>
3. Zuiderveld K. Contrast limited adaptive histogram equalization. in Graphics gems IV. Ed. P. S. Heckbert. Academic Press Professional Inc., San Diego. USA. P. 474.
4. Kurilin I., Safonov I., Rychagov M., Zavalishin S., et al. Fast Algorithm for Visibility Enhancement of the Images with Low Local Contrast. Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, 2015. V. 93950B. <https://doi.org/10.1117/12.2078975>
5. He K., Sun J., Tang X. Proc. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence // 2013. V. 35. № 6. P. 1397. <https://doi.org/10.1109/TPAMI.2012.213>
6. Land E.W., Mc Mann J.J. // J. Opt. Soc. Am. 1971. V. 61. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.000001>
7. Jobson D.J., Rahman Z., Wodell G.A. // IEEE Trans. Image Process. 1997. V. 6. № 7. P. 965. <https://doi.org/10.1109/83.597272>
8. Rahman Z., Jobson D.J., Woodell G.A. // J. Electron. Imaging. 2004. V. 13. № 1. P. 100. <https://doi.org/10.1117/1.1636183>
9. Gonzalez R., Woods R. Digital Image Processing, 2nd Edition. Prentice Hall. 2002. P. 793.

УДК 548.55

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА В МАТРИЦЕ КРЕМНИЯ

© 2021 г. А. К. Гутаковский^{1,*}, А. В. Латышев¹¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: gut@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 21.02.2021 г.

Принята к публикации 21.02.2021 г.

Методом высокоразрешающей электронной микроскопии детально изучены все стадии трансформации кристаллической структуры нанокристаллов (НК) силицида железа на атомарно-чистой поверхности Si(111) при варьировании условий синтеза. Установлены основные структурно-морфологические параметры НК дисилицида железа в матрице кремния и эпитаксиальные соотношения кристаллических решеток НК и матрицы. Выполнены оценки упругих деформаций НК β -FeSi₂ в матрице кремния.

DOI: 10.31857/S0023476121040081

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач кремниевой технологии является увеличение быстродействия межэлементных соединений сверхбольших интегральных схем. В связи с этим перспективным направлением является использование оптоволоконных соединений вместо традиционных электрических, что требует интеграции оптоэлектронных устройств (светоизлучающих и светоприемных) с кремниевыми интегральными схемами. Поскольку кремний сам по себе является непрямозонным полупроводником, ведутся активные поиски прямозонных материалов, которые могли бы быть встроены в Si-матрицу в едином технологическом процессе, не нарушая кристаллического совершенства такой гетеросистемы и обеспечивая требуемые оптические свойства.

В настоящее время задачу интеграции оптоэлектронных устройств с кремниевыми интегральными схемами пытаются решить различными способами, включая создание тонкопленочных гетероструктур, квантовых ям или квантовых точек на основе прямозонных полупроводниковых соединений, в частности соединений A_3B_5 . Основная фундаментальная проблема при этом связана со значительным структурно-химическим несоответствием Si и соединений A_3B_5 , в результате которого либо невозможно избежать генерации дефектов структуры, либо синтезировать активные элементы с заданной стехиометрией и морфологией. Поэтому ведутся поиски прямозонных материалов, которые могли бы быть встроены в Si-матрицу в едином технологическом процессе.

К таким материалам относятся силициды железа. Среди известных силицидов железа α -, β - и γ -фазы [1] полупроводниковыми свойствами и прямозонной структурой может обладать только кристаллическая фаза β -FeSi₂. Этот дисилицид железа является квазипрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.86 эВ [2] (что близко к минимуму поглощения в кварцевом оптоволоконном), который в случае упругого сжатия кристаллической решетки становится прямозонным полупроводником [3].

В первых экспериментах для построения в интегральном исполнении свето- и фотодиодов, работающих в диапазоне длин волн 1.3–1.6 мкм, были синтезированы тонкопленочные гетеросистемы β -FeSi₂-подложка Si(001) [4] и тройные гетеросистемы со встроенным в активную область p - n -перехода тонким слоем (~1 мкм) дисилицида железа p -Si- β -FeSi₂- n -Si [5]. Однако из-за высокой плотности дефектов структуры и, как следствие, высокой плотности центров безызлучательной рекомбинации достичь требуемых приборных параметров не удалось. Решить эту проблему пытались путем встраивания в активную область кремниевого p - n -перехода не сплошных тонких слоев, а квазипрямозонных нанокристаллов (НК) β -FeSi₂ [6, 7]. Было показано, что электролюминесценция в этих гетеросистемах связана с излучательной рекомбинацией электронов, инжектированных из кремния n -типа, с дырками, находящимися в нанокристаллах β -FeSi₂, и локализованных в области кремниевого p - n перехода. Однако эффективность светоиз-

лучения полученных приборов с НК была недостаточна для использования в оптоволоконных системах по причине малой объемной доли НК и высокой плотности центров безызлучательной рекомбинации, связанных с дефектами структуры. Кроме того, она уменьшалась при комнатной температуре в несколько сот и даже тысяч раз [8] из-за высокой концентрации точечных и линейных дефектов структуры, избавиться от которых можно только отжигом при температуре 900°C, что несовместимо с интегральной технологией.

Для создания высокоэффективных оптоэлектронных устройств на основе НК β -FeSi₂, встроенных в матрицу Si, должны быть решены следующие научно-технологические задачи, касающиеся структурно-морфологических особенностей таких гетеросистем:

– создание однородного распределения НК по размерам при максимально высокой концентрации их в матрице Si. При этом необходимо обеспечить высокое кристаллическое качество как НК β -FeSi₂, так и матрицы Si;

– реализация условий прямого межзонного перехода, так как β -FeSi₂ по своей природе является непрямозонным полупроводником. При этом размер НК β -FeSi₂ должен быть минимально возможным для увеличения силы оптического осциллятора межзонного перехода за счет квантово-размерного ограничения.

Мировой опыт в решении обозначенных задач связан в основном с реализацией механизма самоорганизации, которая является мощным инструментом для получения нанобъектов с заданной дисперсией по размерам. Однако это оказалось применимым только в случае незарощенных НК β -FeSi₂ [9]. Закрытие НК β -FeSi₂ покрывающим слоем Si (т.е. внедрение НК β -FeSi₂ в объем матрицы Si) вызывает ряд негативных последствий: фазовый переход из полупроводникового в металлический силицид железа, коалесценцию НК β -FeSi₂, приводящую к увеличению их размера и к релаксации упругих напряжений, “всплытие” НК к поверхности покрывающего слоя Si [10, 11].

Наиболее полные комплексные исследования, направленные на решение указанных научно-технологических проблем при создании высокоэффективных оптоэлектронных устройств на основе НК β -FeSi₂, встроенных в матрицу Si, выполнены в тесном сотрудничестве Института автоматизации и проблем управления ДВО РАН (ИАиПУ ДВО РАН) с Институтом физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (ИФП СО РАН) в период с 2007 по 2019 годы [11–20, 25–27]. В настоящей работе систематизирована часть структурных данных, полученных в ИФП СО РАН с помощью аналитической высокоразреша-

ющей электронной микроскопии (ВРЭМ) и касающихся особенностей атомной структуры, морфологии и пространственного распределения НК силицидов железа на поверхности и в кристаллической матрице Si.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гетеросистемы с НК β -FeSi₂ выращивали на подложках, вырезанных из Si-пластин *n*-проводимости с ориентацией (001) и (111), в сверхвысоковакуумной камере фирмы VARIAN [12, 13]. Для получения атомарно-чистой поверхности подложку несколько раз кратковременно (около 1 с) прогревали при температуре 1250°C, вакуум в камере был не хуже 10⁻⁹ Торр. Слои с НК формировали двумя методами: комбинацией реактивной и твердофазной эпитаксии (РЭ + ТФЭ) (М1) и методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ) (М2). Выращивали и анализировали трехслойные (Si-силицид–Si-подложка) и многослойные ((Si–силицид) × N–Si-подложка) гетеросистемы, где N – количество циклов формирования НК и последующего эпитаксиального зарастивания их слоями кремния *p*-проводимости. Рост покрывающих слоев Si *p*-проводимости выполнялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при температуре подложки от 600 до 800°C. Толщины этих слоев во всех экспериментах составляли ~100 нм. Железо осаждалось из вольфрамовой спирали на атомарно-чистую поверхность. Скорость осаждения железа составляла 0.0033–0.02 нм/с (0.1 нм Fe соответствует покрытию 1.25 монослоя на поверхности Si(111) или плотности атомов 9.75 × 10¹⁴ см⁻²). Эксперименты по росту были выполнены сотрудниками лаборатории Оптики и электрофизики ИАиПУ ДВО РАН.

Исследования структуры и морфологии НК β -FeSi₂ проводили методом ВРЭМ на микроскопах JEOL-4000EX и FEI-TITAN 80–300 при ускоряющих напряжениях 400 и 300 кВ соответственно. Поперечные срезы по плоскостям (110) для ВРЭМ-исследований препарировали по стандартной методике, включающей в себя шлифовку, полировку и ионное травление на заключительной стадии утонения, а планарные фольги (001) или (111) (*plan-view*) – методом химического струйного травления со стороны подложки. Цифровую обработку экспериментальных ВРЭМ-изображений проводили с использованием коммерческого пакета программ GMS-2.3.2 (Gatan) и разработанных в [14] скриптов для количественного анализа ВРЭМ-изображений. Эпитаксиальные соотношения и параметры решетки НК определяли на основе анализа спектров быстрого преобразования Фурье (БПФ) от отдельных частей ВРЭМ-изображений.

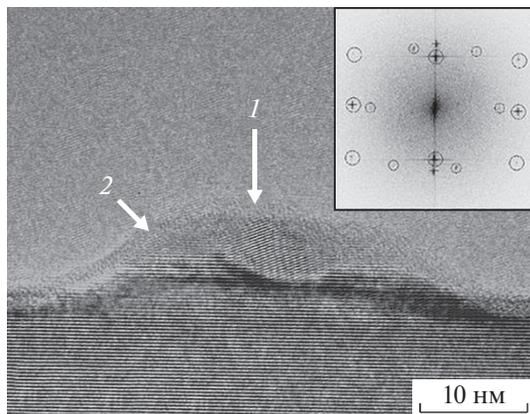


Рис. 1. ВРЭМ-изображение поперечного среза $(11\bar{2})$, на вставке – соответствующий фурье-спектр НК ϵ -FeSi (1) и β -FeSi₂ на поверхности Si(111) (2). На БПФ большие окружности соответствуют рефлексам Si для полюса $[11\bar{2}]$; маленькие – ϵ -FeSi для полюса $[01\bar{1}]$; кресты – β -FeSi₂ для полюса $[0\bar{1}4]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начальные стадии формирования дисилицида железа на Si(111). Согласно [15, 16] островки дисилицида железа β -FeSi₂ размером 30–80 нм формируются на атомарно-чистой поверхности Si(111) в процессе реактивной эпитаксии (M1) при толщинах железа 0.2–0.5 нм и скорости осаждения ~ 0.01 нм/с. В [11, 17] синтез НК силицида железа проводили на атомарно-чистой поверхности Si(111) в процессе ТФЭ (M2) и последующей МЛЭ кремния. Технологическая схема этих экспериментов состояла из следующих операций:

- 1) высокотемпературная очистка поверхности подложки при $T = 1250^\circ\text{C}$;
- 2) МЛЭ кремния для формирования буферного слоя толщиной 100 нм при $T = 750^\circ\text{C}$, оптимальной для гомоэпитаксии Si на поверхности (111) [17];
- 3) осаждение пленки Fe толщиной 0.4 нм при $T = 25^\circ\text{C}$;
- 4) отжиг при $T = 630^\circ\text{C}$ в течение 20 мин для активации ТФЭ β -FeSi₂ [18];
- 5) отжиг при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 90 мин;
- 6) МЛЭ кремния для формирования покрывающего слоя толщиной 25–300 нм при $T = 750^\circ\text{C}$.

В настоящей работе систематизированы данные ВРЭМ о структуре НК силицидов железа на начальных стадиях их синтеза. Впервые обнаружено, что после осаждения Fe (0.4 нм) на подложку Si при комнатной температуре и последующего отжига при $T = 630^\circ\text{C}$ формируются две фазы: β -FeSi₂, примыкающая к подложке Si, и ϵ -FeSi поверх нее. То есть обе фазы могут присутствовать в одном НК (рис. 1). Фаза ϵ -FeSi имеет куби-

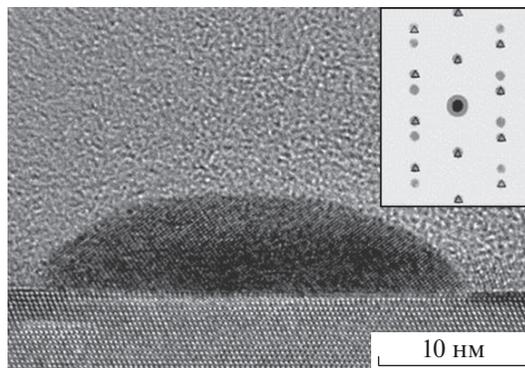
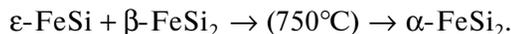


Рис. 2. ВРЭМ-изображение поперечного среза Si($1\bar{1}0$), на вставке – соответствующий фурье-спектр НК α -FeSi₂ на сингулярной поверхности Si(111). На БПФ окружности соответствуют рефлексам Si для полюса $[1\bar{1}0]$; треугольники – α -FeSi₂ для полюса $[0\bar{2}1]$.

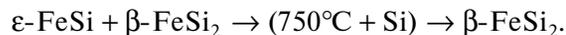
ческую кристаллическую решетку с параметром ячейки $a = 0.4479$ нм (пр. гр. $P2_1/3$). Фаза β -FeSi₂ имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами ячейки: $a = 0.9879$, $b = 0.7799$, $c = 0.7838$ нм (пр. гр. $Cmca$).

Отсутствие Si в необходимом количестве затрудняет переход ϵ -FeSi в β -FeSi₂ во время ТФЭ тонкого слоя железа при сравнительно низкой температуре $T = 630^\circ\text{C}$. Увеличение температуры до 750°C без осаждения Si приводит к образованию фазы α -FeSi₂ (рис. 2):



Фаза α -FeSi₂ имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами ячейки: $a = b = 0.2684$, $c = 0.5128$ нм (пр. гр. $P4mmm$).

Измерения межплоскостных расстояний на картах БПФ (рис. 2, вставка) обнаруживают деформацию растяжения кристаллической решетки НК α -FeSi₂, величина которой в направлении параметра c составляет $\sim 13\%$. Этот факт существенно повышает внутреннюю энергию гетеросистемы и делает эту фазу энергетически невыгодной. Поэтому при увеличении температуры до 750°C в присутствии молекулярного потока кремния все НК трансформируются в структуру β -FeSi₂ даже после осаждения всего 25 нм кремния (рис. 3а):



Формирование фазы β -FeSi₂ более предпочтительно с энергетической точки зрения, так как возникают гораздо меньшие деформации кристаллических решеток сопрягаемых материалов. Более подробно деформации НК β -FeSi₂ рассмотрим ниже.

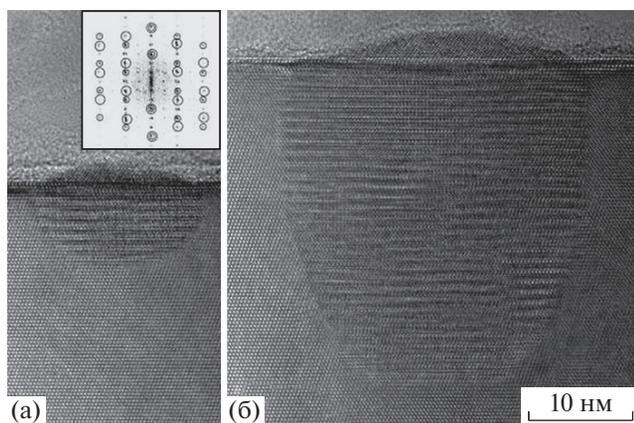


Рис. 3. ВРЭМ-изображения поперечных срезов $\text{Si}(1\bar{1}0)$ НК $\beta\text{-FeSi}_2$, заглубленных в Si-матрицу после напыления покрывающего слоя толщиной 25 (а) и 300 нм (б) и соответствующий фурье-спектр (на вставке). На БПФ большие окружности соответствуют рефлексам Si для полюса $[1\bar{1}0]$; маленькие – $\beta\text{-FeSi}_2$ для полюса $[11\bar{1}]$.

После осаждения 300 нм кремния почти все НК $\beta\text{-FeSi}_2$ практически полностью замурованы в матрицу Si (рис. 3б).

Отметим, что представленные выше результаты касаются формирования НК на сингулярной поверхности $\text{Si}(111)$. Если проводить синтез на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$, отклоненной на $3^\circ\text{--}4^\circ$ вокруг оси $\langle 110 \rangle$, то в аналогичных условиях синтеза методом ТФЭ при $T = 630^\circ\text{C}$ и эффективной толщине пленки Fe около 1 нм, первоначально нанесенной при $T = 25^\circ\text{C}$ на вицинальную поверхность Si (111), первой и единственной фазой силицида железа является фаза $\alpha\text{-FeSi}_2$ [19, 20]. Структурно-морфологические особенности НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ на вицинальной поверхности Si представлены на рис. 4.

По данным электронной микроскопии *plan-view* фольг на вицинальной поверхности подложки $\text{Si}(111)$ формируются квазиоднородные НК (наностержни) с анизотропной формой, покрывающие примерно 54–65% площади подложки (рис. 4а). Размер НК в направлении $[1\bar{1}0]$, параллельном оси отклонения подложки от сингулярной поверхности, варьируется от 30 до 230 нм, а в перпендикулярном направлении $[112]$ – от 8 до 30 нм. Линейная плотность вдоль направления $[110]$ варьируется в диапазоне $10\text{--}15\text{ мкм}^{-1}$.

Исследования поперечных срезов показали, что предпочтительными местами зарождения НК являются ступени на поверхности Si-подложки (рис. 4б, 4в). При размере гладкой террасы $\sim 20\text{--}50$ нм формируются НК с поперечным размером 8–12 нм (рис. 4б), а при относительно большом

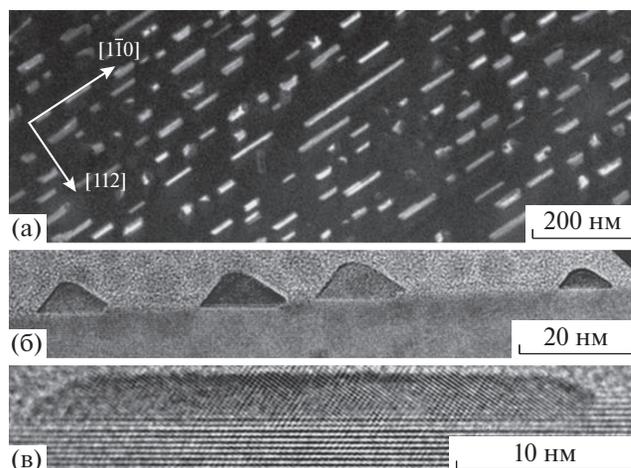


Рис. 4. Нанокристаллы $\alpha\text{-FeSi}_2$ на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$: темнопольное *plan-view* (111) изображение в рефлексе (112) (а); ВРЭМ-изображения поперечных срезов $(1\bar{1}0)$ (б, в).

размере террасы размер НК составляет ~ 30 нм (рис. 4в). В первом случае форма НК в поперечном сечении близка к треугольной с высотой от 3 до 6 нм, во втором случае НК имеют форму вытянутой трапеции высотой ~ 2.5 нм.

Анализ атомной структуры НК подтвердил, что формируются НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ с тетрагональной кристаллической решеткой, сопряженной с решеткой Si таким образом, что направления $[0\bar{2}1]\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel [1\bar{1}0]\text{Si}$ и плоскости $(112)\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel (111)\text{Si}$ (рис. 5). При этом тетрагональная кристаллическая решетка НК сжата примерно на 1.19% в направлении параметров решетки a , b и растянута на $\sim 13\%$ в направлении параметра c . Это приводит к увеличению объема элементарной ячейки на $\sim 10.3\%$.

Важной особенностью гетеросистемы, синтезированной методом ТФЭ, является отсутствие каких-либо переходных слоев между НК и подложкой и следов проникновения Fe в Si-решетку, что ранее обычно наблюдалось для наноразмерных силицидов железа различного состава [21, 22]. Следовательно, образование НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ анизотропной формы на вицинальной поверхности $\text{Si}(111)$ обусловлено анизотропией поверхностной диффузии атомов Si вдоль и поперек эшелонов ступеней.

Структурно-морфологические особенности многослойных гетеросистем $(\text{Si}\text{--}\beta\text{-FeSi}_2\text{--}\text{Si}) \times N\text{-Si}(111)$. Одним из способов повышения эффективности светоизлучения оптоэлектронных устройств на основе НК $\beta\text{-FeSi}_2$ является увеличение объемной доли НК в матрице кремния путем синтеза многослойных систем без внесения каких-либо

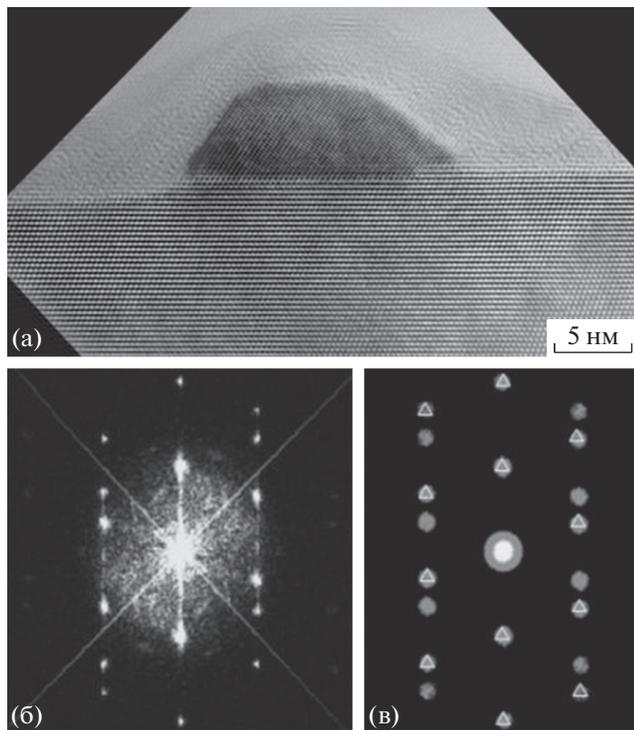


Рис. 5. ВРЭМ-изображение (а), соответствующий фурье-спектр (б) и схема распределения пространственных частот (аналог дифракционных рефлексов) (в) для кристаллических решеток Si (кружки) и α -FeSi₂ (треугольники).

дефектов структуры, создающих дополнительные центры безызлучательной рекомбинации.

Выше приведена последовательность шести технологических операций для формирования одного слоя НК β -FeSi₂, покрытого кремнием. Для формирования многослойной гетеросистемы операции 3–6 повторяются необходимое количество раз.

Отметим различия гетеросистем с НК β -FeSi₂, синтезированных на подложках Si(001) и Si(111). Кристаллическое строение НК в обеих системах одинаково (рис. 6а, 7а), а морфология и их расположение в матрице различны.

При росте на поверхности Si(001) большинство НК имеет вытянутую форму и сопряжено с матрицей кремния по наклонным плоскостям Si{111} (рис. 6). При синтезе на поверхности Si(111) габитус всех НК ориентирован перпендикулярно ростовой поверхности, а боковые грани НК сопрягаются с плоскостями Si{110} (рис. 7). Более подробно сопряжение кристаллических решеток Si и β -FeSi₂ рассмотрим ниже. Отметим, что некоторые НК в матрице Si(111) являются центрами зарождения микродвойниковых ламелей, распространяющихся в матрице Si по наклонным плоскостям {111} и прорастающих на

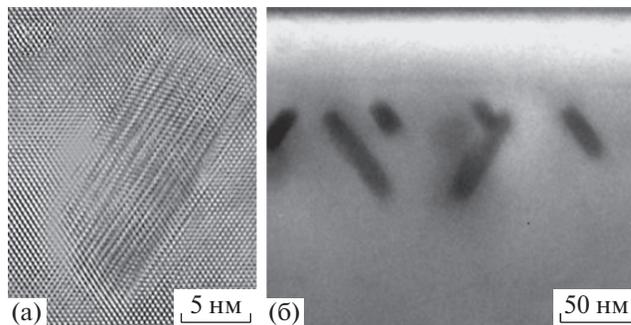


Рис. 6. ВРЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения поперечных срезов Si(110) НК β -FeSi₂ в Si-матрице, синтезированных методом ТФЭ на подложке Si(001).

поверхность гетероструктуры (рис. 7б, 8а). При этом образование микродвойниковых ламелей происходит в системах, выращенных как методом ТФЭ, так и МЛЭ. Пример четырехслойной гетеросистемы с НК β -FeSi₂ показан на рис. 8.

На рис. 8а отчетливо видно, что местами зарождения микродвойниковых ламелей являются некоторые НК.

Еще одна особенность пространственного распределения НК в матрице, визуализируемая на ВРЭМ-изображениях поперечных срезов многослойных гетеросистем, заключается в так называемом эффекте “всплытия” НК. Не все НК локализируются в планарных слоях, в которых они зародились. Часть из них по мере напыления покрывающих слоев Si проникает (“всплывает”) в эти слои. На рис. 8б видно, что НК не формируют четырех четко разделенных слев. Напротив, слои перемешаны, что указывает на перемещение НК в процессе формирования гетеросистемы. Величина “всплытия” зависит от температуры эпитаксии покрывающих слоев Si. Ранее подобное явление наблюдалось только для системы Si/НК–CrSi₂/Si [23]. Процесс “всплытия” НК β -FeSi₂ происходит за счет ускоренной диффузии атомов Si

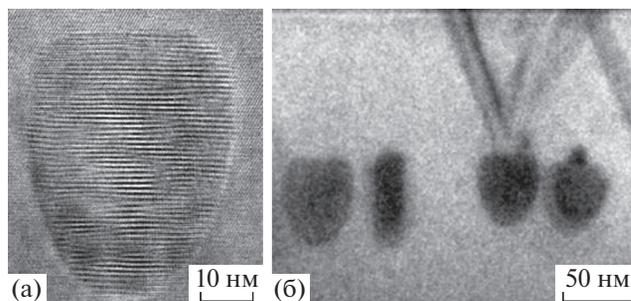


Рис. 7. ВРЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения поперечных срезов Si(110) НК β -FeSi₂ в Si-матрице, синтезированных методом ТФЭ на подложке Si(111).

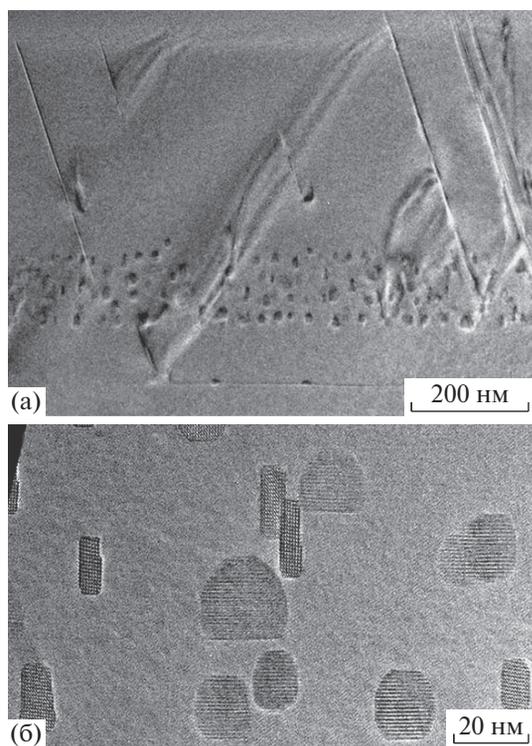


Рис. 8. ПЭМ- (а) и ВРЭМ-изображения (б) поперечных срезов Si(110) четырехслойной гетеросистемы с НК β -FeSi₂ в Si-матрице, синтезированными методом МЛЭ на подложке Si(111).

по ростовой поверхности и гетерограницам НК–Si. Вследствие этого Si начинает расти под НК β -FeSi₂, продвигая его к поверхности. Установлено, что процесс “всплытия” зависит от ориентации подложки, концентрации дефектов и температуры роста Si.

Наблюдаемые на рис. 8б НК можно поделить на два типа. Нанокристаллы типа 1 – большие широкие НК (рис. 9а). Характерное для них расположение рефлексов на картине БФП представлено на рис. 9б.

Из рисунка видно, что для НК типа 1 выполняются следующие эпитаксиальные соотношения: β -FeSi₂[111] || Si[110] и β -FeSi₂(220) || Si(111). Такие эпитаксиальные соотношения обычно наблюдаются только для НК β -FeSi₂, встроенных в Si(111) при ТФЭ [11]. Для НК β -FeSi₂, растущих на поверхности Si(111) при МЛЭ, характерны иные эпитаксиальные соотношения [24]. Из анализа межплоскостных расстояний, указанных на картине БФП на рис. 9б, получены постоянные кристаллической решетки НК типа 1: $a = 10.458$, $b = 7.799$, $c = 7.643$ Å. Поскольку для релаксированного кристалла β -FeSi₂ постоянные решетки $a = 9.863$, $b = 7.791$, $c = 7.833$ Å, можно констатировать, что рассматриваемый НК β -FeSi₂ в на-

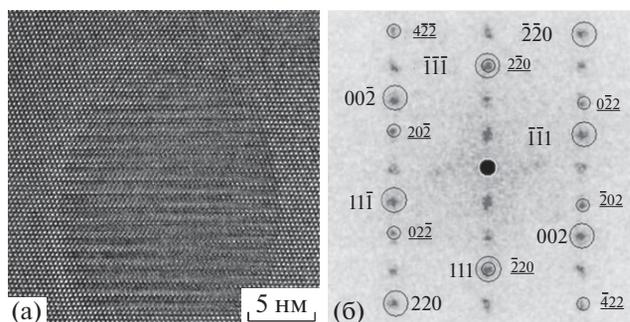


Рис. 9. ВРЭМ-изображение НК β -FeSi₂ типа 1 (а) и соответствующий фурье-спектр пространственных частот (б). Подчеркнутым курсивом выделены рефлексы, соответствующие β -FeSi₂, без подчеркивания – Si.

правлении β -FeSi₂[100] растянут на 6.03%, в направлении β -FeSi₂[010] растянут на 0.1% и сжат на 2.42% в направлении β -FeSi₂[001].

Нанокристаллы типа 2 – длинные узкие НК, размер которых в направлении роста в несколько раз больше их ширины. Типичное ВРЭМ-изображение такого НК представлено на рис. 10а, соответствующий спектр пространственных частот БПФ – на рис. 10б.

Из анализа картины БПФ установлены эпитаксиальные соотношения между НК β -FeSi₂ типа 2 и матрицей кремния: β -FeSi₂[001] || Si[110] и β -FeSi₂(220) || Si(111). Согласно [24] такие эпитаксиальные соотношения наблюдаются для НК β -FeSi₂, растущих на поверхности Si(111). Для НК β -FeSi₂, встроенных в Si(111), они наблюдаются впервые. По-видимому, такой НК β -FeSi₂ при встраивании в Si-матрицу сохранил ориентацию, которая была у него на поверхности Si(111).

Для НК β -FeSi₂ типа 2 (рис. 10а) из картины БПФ определены межплоскостные расстояния и вычислены постоянные решетки: $a = 10.597$, $b =$

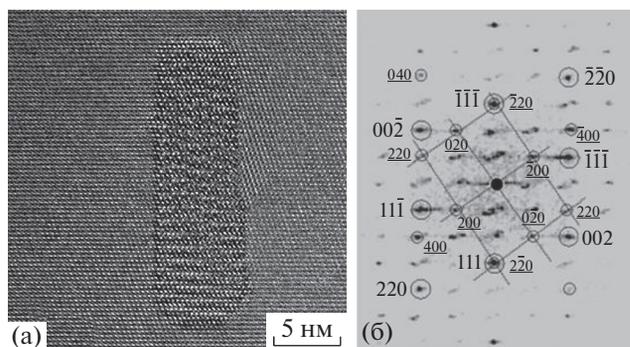


Рис. 10. ВРЭМ-изображение НК β -FeSi₂ типа 2 (а) и соответствующий фурье-спектр пространственных частот (б).

$= 7.667 \text{ \AA}$. Третью постоянную решетки для оси зоны $\beta\text{-FeSi}_2[001]$ определить невозможно, так как в этом случае она перпендикулярна плоскости ВРЭМ-изображения. Поэтому можно установить деформацию рассматриваемого НК $\beta\text{-FeSi}_2$ для двух направлений. В направлении $\beta\text{-FeSi}_2[100]$ рассматриваемый НК растянут на 7.44% и сжат на 1.59% в направлении $\beta\text{-FeSi}_2[010]$.

С помощью данных ВРЭМ и фотолюминесценции в [25, 26] были выполнены расчеты электронной структуры НК $\beta\text{-FeSi}_2$. Установлено, что фундаментальный переход из непрямозонного в прямозонное электронное состояние связан с упругой деформацией кристаллической решетки НК $\beta\text{-FeSi}_2$ диаметром более ~ 10 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Методом ВРЭМ детально изучены все стадии трансформации кристаллической структуры нанокристаллов силицида железа на атомарно-чистой сингулярной поверхности Si(111) при варьировании условий синтеза. Установлено, что в результате твердофазной эпитаксии тонких слоев железа (0.4 нм при 630°C) образуются НК со структурой $\epsilon\text{-FeSi}$ и $\beta\text{-FeSi}_2$. Эти фазы часто сосуществуют в одних и тех же НК. Дополнительный отжиг при 750°C в течение 90 мин приводит к превращению НК $\epsilon\text{-FeSi}$ и $\beta\text{-FeSi}_2$ в НК $\alpha\text{-FeSi}_2$. Если проводить такой отжиг в потоке атомов Si, то все НК трансформируются в НК со структурой $\beta\text{-FeSi}_2$.

Показано, что при синтезе на вицинальной поверхности Si(111), отклоненной на $3^\circ\text{--}4^\circ$ вокруг оси $\langle 110 \rangle$ методом ТФЭ при $T = 630^\circ\text{C}$ и эффективной толщине пленки Fe около 1 нм, первоначально нанесенной при $T = 25^\circ\text{C}$ на вицинальную поверхность Si(111), первой и единственной фазой силицида железа является фаза $\alpha\text{-FeSi}_2$ [19, 20]. Установлены структурно-морфологические особенности НК $\alpha\text{-FeSi}_2$ на этой вицинальной поверхности.

Исследованы морфология и пространственное распределение НК $\beta\text{-FeSi}_2$ в многослойных гетеросистемах, сформированных на Si(001) и Si(111). Обнаружены два типа НК $\beta\text{-FeSi}_2$, различающихся анизотропией формы и характером сопряжения с матрицей кремния. Средний размер НК типа 1 в зависимости от условий синтеза варьируется примерно от 15 до 25 нм во всех направлениях, а НК типа 2 имеют размер в направлении роста ~ 20 нм, а ширину ~ 5 нм. Выполнены оценки упругих деформаций НК $\beta\text{-FeSi}_2$ обоих типов. Установлено, что кристаллическая решетка НК типа 1 растянута в направлениях [100] и [010] примерно на 3% и сжата в направлении [001] на 1%. Для НК типа 2 характерно растяжение кристал-

лической решетки в направлении [100] примерно на 7.0% и сжатие в направлении [010] на 1.6%.

Результаты ВРЭМ-исследований были использованы в ИАиПУ ДВО РАН при разработке и создании тестовых диодных структур на основе многослойных гетеросистем $p\text{-Si}\text{--}\text{НК } \beta\text{-FeSi}_2\text{--}n\text{-Si}$ [27]. Квантовая эффективность этих диодов при нулевом смещении составила $\sim 0.2\%$, а удельная обнаружительная способность $1.2 \times 10^9 \text{ см}^2/\text{Вт}$ на длине волны 1300 нм при комнатной температуре. В режиме лавинного пробоя чувствительность доходила до 20 мА/Вт за счет пятикратного усиления. Кроме этого, анализ спектральных данных показал, что встроженные в обедненную область $p\text{--}n$ -перехода НК $\beta\text{-FeSi}_2$ расширяют спектральную чувствительность диодов вплоть до 1700 нм и увеличивают ток фотопроводимости более чем на 2 порядка величины по сравнению с обычными кремниевыми $p\text{--}n$ -переходами, что является мировым достижением в области Si-фотодетекторов на данную область спектра.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИАиПУ ДВО РАН Н.Г. Галкину, Д.Л. Горошко, Е.А. Чусовитину, А.В. Шевлягину за актуальную постановку задач, обеспечение уникальными объектами исследований и плодотворное обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-30023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith R.A.* // Semiconductors. Cambridge: Cambridge University, 1978. 170 p.
2. *Bost M.C., Mahan J.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 2034. <https://doi.org/10.1063/1.341735>
3. *Miglio L., Malegori G.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 3. P. 1448. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1448>
4. *Izumi S., Shaban M., Promos N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 032107. <https://doi.org/10.1063/1.4789391>
5. *Suzuno M., Koizumi T., Suemasu T.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 213509. <https://doi.org/10.1063/1.4789391>
6. *Suemasu T., Ugajin Y., Murase S. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 124506. <https://doi.org/10.1063/1.2749200>
7. *Spinella C., Coffa S., Bongiorno C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 173. <https://doi.org/10.1063/1.125693>
8. *Ishimaru M., Omae K., Bae I.-T. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 113. <https://doi.org/10.1063/1.2201729>
9. *Lal C., Dhunna R., Dhaka R.S. et al.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2010. V. 12. № 2. P. 17710.

10. *Sakane S., Isogawa M., Watanabe K. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. № 4. P. 041402. <https://doi.org/10.1116/1.4984107>
11. *Chusovitin E.A., Goroshko D.L., Dotsenko S.A. et al.* // JJAP Conf. Proc. 2017. V. 5. P. 011401. <https://doi.org/10.7567/JJAPCP.5.011401>.
12. *Галкин Н.Г., Горошко Д.Л., Полярный В.О. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 9. С. 1085.
13. *Galkin N.G., Goroshko D.L., Polyarnyi V.O. et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7805. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.04.019>
14. *Гутаковский А.К., Чувилин А.Л., Song S. A.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 10. С. 1464. <https://doi.org/10.3103/S1062873807100267>
15. *Dotsenko S.A., Galkin N.G., Koval' L.V. et al.* // J. Surf. Sci. Nanotech. 2006. V. 4. P. 319. https://doi.org/10.1142/9789812701947_0070
16. *Wang L., Lin C., Shen Q. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 3453. <https://doi.org/10.1063/1.113385>
17. *Zeindl H.P., Fuenzalida V., Messarosch J. et al.* // J. Cryst. Growth. 1987. V. 81. P. 231. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90397-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90397-6)
18. *Raunau W., Niehus H., Comsa G.* // Surf. Sci. Lett. 1993 V. 284. P. L375. [https://doi.org/10.1016/0167-2584\(93\)90960-Q](https://doi.org/10.1016/0167-2584(93)90960-Q)
19. *Galkin K.N., Goroshko D.L., Chusovitin E.A. et al.* // Proceedings of ASCO-NANOMAT 2018, FEFU, Vladivostok, Russia, 2018. P. 140.
20. *Galkin N.G., Galkin K.N. Dotsenko S.A. et al.* // Key Engineering Materials, 2019806 KEM, P. 30. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.806.30>.
21. *Das D., Mahato J.C., Bisi B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105 P. 191606. <https://doi.org/10.1063/1.4901815>
22. *Peng Zu-Lin, Liang S., Deng Luo-Genv* // Chin. Phys. Lett. 2009 V. 26. P. 127301. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/12/127301>
23. *Galkin N.G., Chusovitin E.A., Dozsa L. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 7331. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.025>
24. *Migas D.B., Miglio L.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 11063. V. 62. P. 11063. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB>
25. *Shevlyagin A.V., Goroshko D. L., Chusovitin E. A et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 113101. <https://doi.org/10.1063/1.4978372>
26. *Shevlyagin A.V., Goroshko D.L., Chusovitin E.A. et al.* // Proceedings of International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017), AIP Conf. Proc. 1874, 030007-1–030007-5. <https://doi.org/10.1063/1.4998036>.
27. *Shevlyagin A.V., Goroshko D.L., Chusovitin E.A. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 10. V. 5. P. 14795. <https://doi.org/10.1038/srep14795>

ЭЛЕКТРОННО-ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФАЗ
В СИСТЕМАХ MF_2-RF_3 (CaF_2-ErF_3 , SrF_2-LaF_3)© 2021 г. В. И. Николайчик¹, А. С. Авилон^{2,*}, Б. П. Соболев²¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

В просвечивающем электронном микроскопе проведено электронно-дифракционное исследование двухкомпонентных фаз в системах MF_2-RF_3 (CaF_2-ErF_3 , SrF_2-LaF_3) и компонентов систем CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 . Показано влияние электронного облучения, вызывающего разложение фторидов металлов с удалением фтора и превращением образующегося металла в оксид. Выявлена кристаллическая структура упорядоченной тисонитовой (структурный тип LaF_3) фазы состава $Er_{0.7}Ca_{0.3}F_{2.7}$, характеризующаяся полным катионным упорядочением и низкой фтор-ионной проводимостью. Установлено наноструктурированное состояние тисонитовой фазы $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($y = 0.10, 0.15$), состоящей из тисонитовой матрицы и пластинчатых прослоек фазы, обогащенной стронцием. Образование пластинчатых прослоек ответственно за уменьшение ионной проводимости тисонитовых фаз $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ с увеличением содержания стронция после максимума проводимости при $y = 0.05$.

DOI: 10.31857/S0023476121040160

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные системы MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R – редкоземельные элементы – РЗЭ) [1] содержат нестехиометрические фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с высокой ионной проводимостью [2], что представляет интерес для создания электрохимических устройств, работа которых основана на быстром транспорте ионов фтора: источников тока высокой энергетической емкости, включая перезаряжаемые (аккумуляторы) [3], датчиков на содержание фтора в газовой атмосфере [4] и т.д. В рамках конкретной системы MF_2-RF_3 изменение ионной проводимости при изменении состава образцов от MF_2 (фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$) к RF_3 (фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$) не монотонно [2], в частности характеризуется наличием максимумов и минимумов проводимости, что указывает на смену характера ионной проводимости. Так как ионная проводимость является структурно-чувствительным свойством, изменения ее величины должны быть связаны с наличием определенной структуры кристалла и ее эволюции при изменении как элементного (качественного), так и количественного (x, y) состава. Выявление действующего механизма ионной проводимости в фазах систем MF_2-RF_3 и понимание закономерности ее изменения зависят в определяющей степени от данных структурного состояния изучаемых образцов.

Проводимость, являясь интегральной характеристикой, зависит как от идеальной (атомной), так и от реальной структуры материала. Контроль за реальной структурой на микро- и нанометровом масштабе требует привлечения методов электронной микроскопии.

Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является высокоинформативным методом для исследования кристаллической и дефектной структуры материалов, включая сопоставление фазового состава и типа кристаллической структуры с химическим составом, а также возможность детектирования упорядоченного и наноструктурированного состояний.

Наиболее часто используемыми методами ПЭМ являются дифракция с выбранного поля зрения и метод высокого разрешения для прямого наблюдения атомной структуры (включая вариант сканирования остросфокусированным зондом в растровом просвечивающем микроскопе). В процессе электронно-микроскопического исследования образец подвергается в колонне электронного микроскопа облучению высокоэнергичными электронами (сотни кэВ). Интенсивность облучения может сильно изменяться при изменении интенсивности падающего пучка. Она различна в разных методиках ПЭМ. Наблюдение картин электронной дифракции может быть проведено при минимальной плотности тока ~ 2 пА/см² в сравнении с тем, что при исследо-

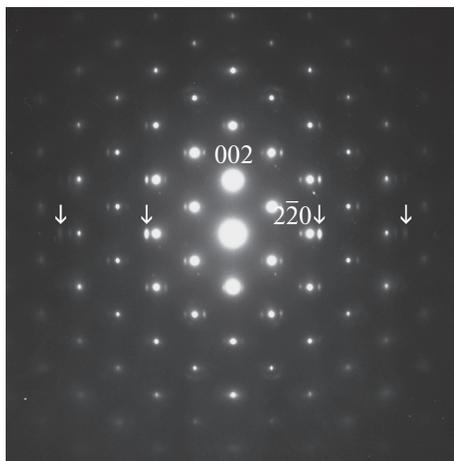


Рис. 1. Картина электронной дифракции в зоне [110] от частицы CaF_2 , подвергнутой электронному облучению, которое вызвало появление дополнительных отражений (обозначены стрелками), связанных с образовавшимся CaO .

вании методом высокого разрешения образец испытывает интенсивное облучение в десятки и сотни раз большей плотностью тока.

Фториды металлов, в частности фториды MF_2 [5, 6], являются радиационно-чувствительными веществами. В этой связи применение метода высокого разрешения с высокой интенсивностью облучения для исследования фторидов систем $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ не представляется возможным. Информация о структурном состоянии фторидных фаз может быть получена из наблюдений картин электронной дифракции, регистрируемых при малой плотности тока. В данной работе проведено электронно-дифракционное исследование фторидных фаз систем $\text{CaF}_2\text{--ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ и сопоставление полученной структурной информации с данными измерений ионной проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили при ускоряющем напряжении 150 кВ в электронном микроскопе JEM-2000FX (JEOL), оборудованном системой элементного энергодисперсионного анализа INCA (Oxford Instruments). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили размалыванием в агатовой ступке и приготовлением суспензии в гексане с помощью ультразвукового диспергирования. Суспензия, содержащая частицы фторидов размером 1–5 мкм, осаждалась на тонкие углеродные пленки, находящиеся на подерживающих бериллиевых сетках. Химический анализ проводили с области размером 1–2 мкм при фокусировке электронного пучка. С этой же области наблюдалась картина электронной дифракции, что обеспечивало соответствие данных о локальной структуре и химическом составе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние электронного облучения. Результаты электронно-дифракционного исследования CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 подтвердили, что они являются в сильной степени радиационно-чувствительными веществами. Электронное облучение вызывает уход фтора из облучаемой области (отмечается как уменьшение пика фтора в рентгеновском спектре). Одновременно с уменьшением пика фтора в рентгеновском спектре появляется пик кислорода. В течение какого-то времени пики фтора и кислорода присутствуют одновременно. При увеличении плотности тока и длительном воздействии электронного облучения можно добиться полного удаления фтора из облучаемой области, при этом пик кислорода сохраняется. Можно предположить, что высокая химическая активность образующихся в ходе облучения атомов металлов обуславливает их связывание с кислородом остаточного вакуума ($\sim 10^{-7}$ мм рт. ст. или 10^{-2} Па) в колонне микроскопа JEM-2000FX.

Наблюдения картин электронной дифракции MF_2 показывает, что их неповрежденная электронным облучением структура является флюоритовой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). На картинах электронной дифракции (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). На картинах электронной дифракции частиц с уменьшенным содержанием фтора (после облучения) не наблюдается отражений, которые бы указывали на существование фтордефицитных состояний MF_{2-x} , имеющих упорядоченную структуру. На начальных стадиях облучения формирующиеся кристаллиты оксидов MO ориентируются плоскостями (110) параллельно аналогичным плоскостям фторидной решетки MF_2 , что отражается на виде картины электронной дифракции (рис. 1). При дальнейшем увеличении плотности тока на картине электронной дифракции от облучаемой области наблюдается появление дифракционных колец от оксидной фазы, что свидетельствует об образовании большого количества кристаллитов этой фазы, разориентированных относительно решетки фторида. При интенсивном и продолжительном облучении весь фторид в условиях совместно протекающих процессов удаления фтора и окисления металла может быть превращен в оксид, что подтверждается видом дифракционной картины только от оксидной фазы.

Обнаружено, что характер радиационно-стимулированных превращений BaF_2 имеет следующую особенность. В отличие от облучения CaF_2 и SrF_2 с образованием оксидов CaO и SrO , остающихся стабильными в колонне микроскопа, образующийся BaO после прекращения электронного облучения реагирует с молекулами H_2O , находящимися в остаточном вакууме колонны микроскопа, и довольно быстро превращается в гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При возобновлении электронного облучения $\text{Ba}(\text{OH})_2$ может быть обратно превращен в BaO .

Электронно-дифракционное исследование выявило, что LaF_3 обладает тригональной структурой (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $a_h = 7.185$, $c_h = 7.351$ Å). Электронное облучение LaF_3 вызывает появление на картинах электронной дифракции дополнительных отражений, обусловленных формированием кристаллитов La_2O_3 с гексагональной структурой вследствие потери фтора и окисления образующегося металла. Обнаружено, что радиационная чувствительность LaF_3 относительно меньше, чем фторидов щелочноземельных элементов MF_2 .

Система $\text{CaF}_2\text{—ErF}_3$ (65–85 мол. % ErF_3). Эрбий принадлежит к конечным членам семейства редкоземельных элементов (Tb—Lu, Y), для которых характерно образование упорядоченных фаз состава $R_{0.7}M_{0.3}F_{2.7}$ с тисонитовой структурой, обладающих низкой ионной проводимостью. На рис. 2 приведена картина электронной дифракции фазы $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$, показывающая наличие сверхструктурных отражений в дополнение к основным отражениям тисонитовой решетки.

Наблюдение картин электронной дифракции в различных дифракционных зонах позволило установить, что структура фазы $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$ является моноклинной с законами погасания, соответствующими трем пр. гр. $C2$, Ct и $C2/m$, в рамках которых могут существовать три различные модели кристаллической структуры $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$. Было проведено моделирование картин электронной дифракции для различных структурных моделей и выявлено, что экспериментальным данным соответствует кристаллическая структура в рамках пр. гр. $C2$. Установленная кристаллическая структура фазы $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$ является полностью катионно упорядоченной, в которой ионы щелочноземельного и редкоземельного элементов занимают отдельные позиции, в отличие от предположения [7] о частичном катионном упорядочении с наличием совместных позиций. Модель полного катионного упорядочения объясняет очень низкую ионную проводимость тисонитовых фаз $R_{0.7}M_{0.3}\text{F}_{2.7}$, так как в рамках этой модели отсутствуют вакансии фтора, по которым осуществляется быстрый транспорт ионов фтора.

Образцы составов 69–71 мол. % ErF_3 содержат только упорядоченную фазу $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$. Это говорит о том, что эта фаза допускает вариацию катионного состава в исследованных пределах.

Электронно-дифракционный анализ образцов с 65–67 мол. % ErF_3 выявил, что они двухфазны. Преобладающей является упорядоченная фаза $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$. Второй обнаруженной фазой является фаза со структурой флюорита состава, близкого к $\text{Ca}_{0.6}\text{Er}_{0.4}\text{F}_{2.4}$.

Образец состава 72.5 мол. % ErF_3 является двухфазным, состоящим из упорядоченной фазы $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$ и тисонитовой фазы, частицы которой давали картину электронной дифракции с

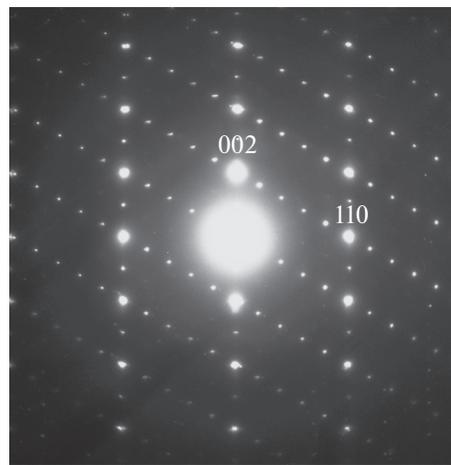


Рис. 2. Картина электронной дифракции в зоне $[1\bar{1}0]$ упорядоченной фазы $\text{Er}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{F}_{2.7}$ со структурой, производной от структуры тисонита. Дифракционные отражения индифицированы в рамках тригональной тисонитовой структуры (высокотемпературная форма).

наличием размытых и растянутых отражений в дополнение к отражениям от тисонитовой структуры, что говорит о ее наноструктурированном состоянии. Структуру второй фазы можно представить как сосуществование тисонитовой матрицы со встроенными в нее пластинчатыми включениями другой фазы с толщиной пластинок ~ 10 Å. Пластинчатые включения также имеют ограниченные латеральные размеры по ширине пластинок до 100 Å, что обуславливает размытость соответствующих им дополнительных отражений в перпендикулярном направлении. Разная форма дополнительных отражений (вытянутая дугообразная и обычная круглая) свидетельствует о том, что пластинчатые включения по-разному ориентированы относительно падающего электронного пучка. Они располагаются в матрице в нескольких плоскостях, являющихся, по-видимому, кристаллографически эквивалентными. Наноструктурированная фаза присутствует в образцах состава 73–78 мол. % ErF_3 , являющихся однофазными, и в двухфазном образце 85 мол. % ErF_3 . В последнем образце наряду с наноструктурированной фазой присутствует чистый ErF_3 .

Система $\text{SrF}_2\text{—LaF}_3$ (85–100 мол. % LaF_3). Исследования выявили, что дифракционные картины образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с $y = 0.05$ (95% LaF_3) и 0.075 (92.5% LaF_3) выглядят одинаковыми и соответствуют тригональной тисонитовой структуре низкотемпературной формы чистого LaF_3 . На содержание стронция в образцах указывало лишь наличие пиков Sr в спектрах характеристического рентгеновского излучения.

Дифракционные картины образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с $y = 0.10$ (90% LaF_3) и 0.15 (85% LaF_3) отличаются от дифракционной картины низкотемпературной формы LaF_3 двумя аспектами. Во-первых, в зоне $[001]$ отсутствуют четко выраженные отражения типа 100

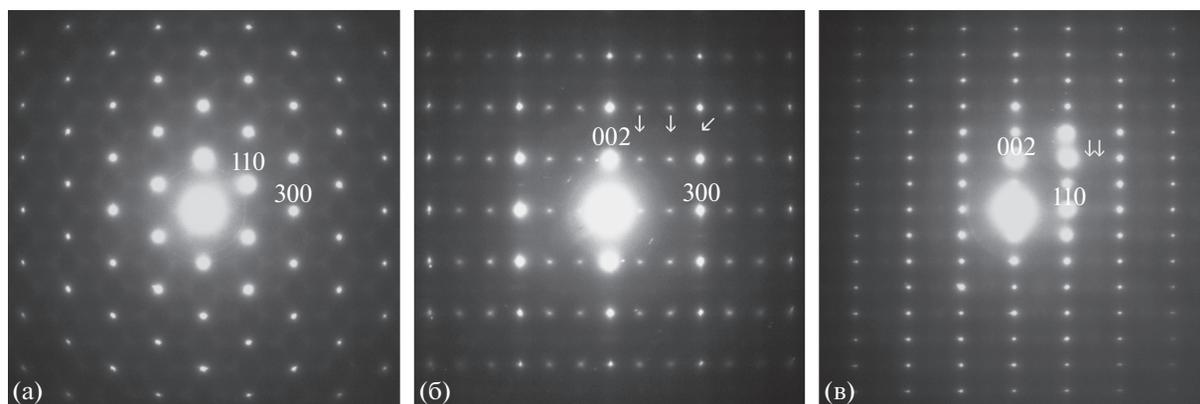


Рис. 3. Картины электронной дифракции от частиц $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.15$) с тисонитовой структурой в дифракционных зонах [001] (а), [010] (б), $[\bar{1}10]$ (в). Дифракционные отражения индцированы в рамках тригональной тисонитовой структуры (низкотемпературная форма). Дополнительные дифракционные пятна на картинах (б) и (в), связанные с пластинчатыми выделениями, обозначены стрелками.

(рис. 3а), присущие LaF_3 . Вместо них на позициях отражений типа 100 наблюдаются диффузные пятна, размытые вдоль направлений $[100]$. В то же время на дифракционной картине в зоне [010] (рис. 1б) в позициях отражений 100 присутствуют отражения с большой интенсивностью, что объясняется двойной дифракцией отражений с индексами 102 (104, 106 и т.п.) на плоскостях 002 (004, 006 и т.п.).

Во-вторых, на дифракционных картинах присутствуют слабые отражения в дополнение к отражениям тисонитовой решетки (рис. 3б, 3в). Форма дополнительных отражений зависит от типа зоны: растянутая в зоне [010] (рис. 3б), круговая в зоне $[\bar{1}10]$ (рис. 3в). Интенсивность дополнительных отражений больше в образце с $y = 0.15$ в сравнении с образцом $y = 0.10$.

Наличие дополнительных отражений свидетельствует о том, что в образцах $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с $y = 0.10, 0.15$ наряду с тисонитовой матрицей присутствуют тонкие ($\sim 10 \text{ \AA}$) выделения пластинчатой формы, ориентированные плоскостями параллельно трем эквивалентным плоскостям $\{100\}$ тисонитовой решетки. Вытянутые отражения возникают от пластинчатых включений, ориентированных своими плоскостями параллельно к направлению падения электронного пучка (зоны [001] и [010]). Дополнительные отражения с симметричной формой пятен возникают от пластинчатых включений, расположенных в плоскостях $\{100\}$, которые ориентированы под углом 60° к направлению падения электронного пучка (зона $[\bar{1}10]$). Наличие пластинчатых выделений приводит к наноструктурированному состоянию образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. По-видимому, пластинчатая фаза может присутствовать и в образцах с $y = 0.05, 0.075$, но связанные с нею дополнительные отражения меньше порога обнаружения на дифракционных картинах.

Изменения ионной проводимости образцов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ [8] показывают, что зависимость

величины проводимости от состава носит немотонный характер: при введении стронция в LaF_3 проводимость резко возрастает на несколько порядков, достигает максимума при $y \sim 0.05$, а затем уменьшается. Возрастание ионной проводимости при введении стронция связано с образованием вакансий фтора, по которым осуществляется ионный транспорт. При достижении порога растворимости стронция в тисонитовой решетке LaF_3 достигается максимум проводимости. Дальнейшее увеличение содержания стронция приводит не к увеличению концентрации вакансий фтора, а к началу формирования пластинчатой фазы, по всей вероятности, обогащенной стронцием. Выделения пластинчатой фазы создают препятствия для движения ионов фтора, что вызывает уменьшение ионной проводимости.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00355-21-00 (ИПТМ РАН) и Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490. <https://doi.org/10.1134/S1063774512030194>
2. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 891. <https://doi.org/10.7868/S0023476114060277>
3. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059. <https://doi.org/10.1039/c1jm13535j>
4. *Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Мурин И.В. и др.* Авт. свид. № 311414 от 31. 11. 1988.
5. *Mankiewich P.M., Craighead H.G., Harrison T.R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 468. <https://doi.org/10.1063/1.94769>
6. *Jiang N.* // Micron. 2012. V. 43. P. 746. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2012.02.002>
7. *Bevan D.J.M., Greis O.* // Rev. Chim. Miner. 1978. V. 15. P. 346.
8. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010233>

МИКРОСТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГИДРОЗОЛЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

© 2021 г. Р. А. Камышинский^{1,2}, Н. М. Кузнецов², П. В. Лебедев-Степанов^{1,3,*}, А. С. Степко¹,
С. Н. Чвалун², А. Л. Васильев^{1,2}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: petrls@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.2020 г.

После доработки 19.09.2020 г.

Принята к публикации 09.10.2020 г.

Проведено комплексное исследование водного раствора наночастиц золота (средний размер частиц 6 нм) в цитратном буфере с изучением его реологии, а также структуры методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Обнаружено отклонение реологического поведения гидрозоля от ньютоновских свойств даже при небольших концентрациях наночастиц золота. Анализ результатов, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, позволил объяснить особенности реологического поведения гидрозоля.

DOI: 10.31857/S0023476121040093

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям и разработкам в области функциональных материалов и устройств, ключевыми элементами которых являются упорядоченные микро- и наноструктурированные покрытия, обусловлен технологическим потенциалом их применения. Одним из перспективных направлений в электронно-вакуумной технике является создание однородных упорядоченных слоев наночастиц (НЧ) на основе углерода, полупроводников или металлов на различных подложках [1–3].

Согласно [4] технология нанесения тонких пленок из раствора методом центрифугирования при надлежащем выборе режима позволяет получать на подложках высокоориентированного Ni–W-сплава одиночные кристаллиты детонационных наноалмазов (ДНА) в дезагрегированном виде. Однако при использовании высокоскоростных режимов нанесения и формирования пленки из раствора, отвечающих большим сдвиговым напряжениями, может нарушаться ламинарность течения раствора. При этом учет неньютоновских свойств коллоидных растворов (зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, наличие предела текучести) может иметь существенное значение для оптимизации свойств получаемых покрытий.

Для понимания природы возникновения неньютоновских свойств раствора необходимо исследовать его структуру не только по косвенным данным, указанным изготовителем в составе раствора. Наиболее полную информацию можно получить с помощью микроскопических данных без исключения действия растворителя.

Растворы коллоидного золота применяют не только в катализе, при создании покрытий в оптике и в области функциональных материалов, но и в биотехнологии и в качестве носителей лекарственных препаратов для направленной доставки [5, 6]. Поэтому исследование структурной организации частиц Au в гидрозоле и особенности реологического поведения являются актуальной научной задачей как с теоретической, так и с практической точек зрения. Области применения и физико-химические свойства гидрозолей НЧ золота существенно зависят от стабильности растворов, в частности агрегационной устойчивости и размеров частиц. В настоящее время широко применяется классический метод восстановления Au из хлорсодержащих комплексов или солей в среде цитратного буфера [7]. Такие растворы устойчивы в течение нескольких недель [8], и структура цитратных слоев стабилизированных частиц хорошо изучена [9]. Однако для увеличения срока агрегационной устойчивости в растворе НЧ Au вводят различные стабилизирующие добавки, часто поверхностно-активные вещества

(ПАВ). Причем в коммерчески доступных продуктах химическая природа добавок не раскрывается и защищена патентным правом. Принципиально важным фактором применения таких растворов, особенно с точки зрения электронно-вакуумной техники, становятся их реологические характеристики и структурная организация.

ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования выбран стабилизированный гидрозоль НЧ Au в цитратном буфере (Sigma Aldrich, США). Заявленный производителем размер частиц (core size) составляет 4–7 нм при среднем гидродинамическом диаметре 14–25 нм. Содержание частиц в растворе не менее $4.92\text{--}6.01 \times 10^{13}$ в мл, что соответствует концентрации ~ 0.01 мас. % (принимая плотность золота 19.32 г/мл).

Измерения распределения частиц по размерам проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе “Zetasizer Nano ZSP” (“Malvern Instruments Ltd”, США). Анализатор оснащен He–Ne-лазером с длиной волны 632.8 нм, фотодетектор расположен под углом 173°. Распределения гидродинамических диаметров НЧ Au в суспензиях рассчитывали из автокорреляционных функций интенсивности рассеянного света с использованием программного обеспечения “Zetasizer software”. Суспензии помещали в кварцевую кювету толщиной 10 мм. Измерения проводили при 20°C.

Спектрофотометрические измерения проводили с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 830–310 нм, длина оптического пути составляла 10 мм.

Реологическое поведение образца в сравнении с буфером (дистиллированная вода) исследовали с помощью ротационного вискозиметра Physica MCR 501 (Anton Paar, Германия) на измерительной геометрии “двойной зазор” в режимах контролируемой скорости сдвига при нахождении кривых течения и вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига от 1 до 1000 с⁻¹. Время измерения на точку с ростом скорости сдвига изменяли по логарифмическому закону от 300 до 1 с.

Для проведения исследований с помощью атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) гидрозоль Au наносили методом центрифугирования (*spin-coating*) в установке Chemat Technology Spin-Coater KW-4A на подложки высоко ориентированного Ni–W-сплава и/или электронно-микроскопические медные сетки с углеродной пленкой соответственно. Ni–W-подложки были подготовлены в виде квадратных фрагментов размером 5 × 5 мм. Перед нанесением раствора подложки промывали спиртом и закрепляли на стеклянной подлож-

ке. Раствор НЧ Au (20 мкл) наносили на неподвижную подложку установки для центрифугирования без предварительного распределения при 4000 об./мин. Время индукции с момента нанесения до начала центрифугирования составляло 30 с, вращение проводили в течение 1 мин.

Изображения поверхности металлических подложек получены в растровом электронно-ионном микроскопе Helios NanoLab 660 (ThermoFisher Scientific, США). Частицы исследованы в просвечивающем электронном микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении в 200 кВ.

АСМ-изображения получали с помощью микроскопа Multimode 8 (Veeco Instruments, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения параметров частиц в гидрозоль, заявленных производителем, а также выявления влияния напряжения сдвига на структурную организацию частиц методом ДРС были получены распределения гидродинамических радиусов частиц до и после реологических испытаний. На распределении по размерам от интенсивности рассеянного света (рис. 1а) наблюдаются два максимума с размерами 15 ± 3 и 185 ± 92 нм, что свидетельствует о наличии двух фракций частиц. Фракция с меньшим размером соответствует заявленным производителем индивидуальным НЧ Au, вторая фракция, очевидно, связана с образованием агрегатов. Тем не менее известно, что интенсивность рассеяния крупных объектов существенно выше, чем малых [10]. Поэтому число таких агрегатов не велико и при перестроении распределения по размерам от числа частиц наблюдается только один максимум 12 ± 2 нм (рис. 1б). Отметим, что гидродинамический радиус, определяемый методом ДРС в растворе, обычно несколько выше, чем реальные размеры частиц, что связано с наличием сольватных оболочек, которые воспринимаются прибором как единое целое с частицей. Сопоставления результатов измерений распределения по размерам, проведенные до реологических измерений и после них, идентичны, что указывает на отсутствие необратимых структурных изменений при действии сдвиговых напряжений.

Сопоставление спектрофотометрических измерений (рис. 2) с данными [11] также подтверждает размер частиц, указанный производителем. Максимум поглощения наблюдается при длине волны 520 нм, что характерно для растворов НЧ Au размером 13.3 ± 0.6 нм.

Исследование методом ПЭМ (рис. 3) демонстрирует монодисперсность НЧ Au с размерами в диапазоне 3–6 нм, что соответствует сопроводительной документации от производителя.

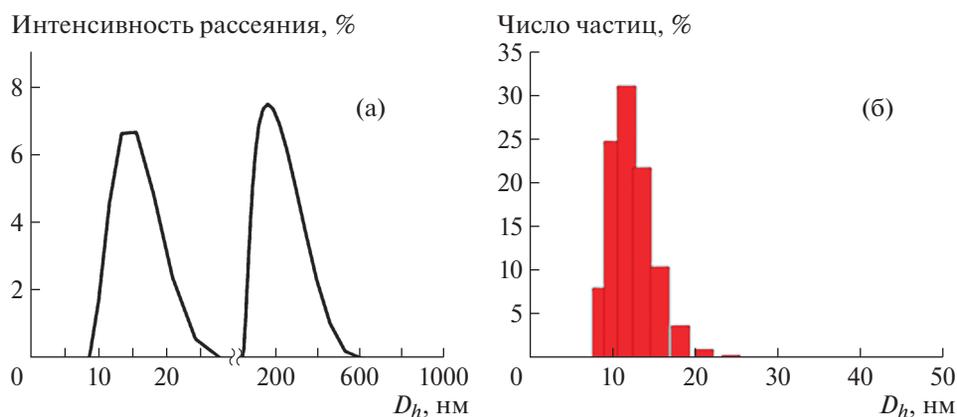


Рис. 1. Распределения гидродинамических диаметров D_h наночастиц золота от интенсивности рассеянного света (а) и числа частиц (б).

Отметим, что при переносе на подложку частицы формируют отдельно лежащие группы — островки, включающие в себя несколько десятков частиц. Вариации контраста показывают, что частицы на сетке располагаются не в один слой, а в два (вставка на рис. 3а) и даже в три слоя, о чем однозначно свидетельствует масс-толщинный контраст рис. 3а. ПЭМ-изображения, полученные с высоким разрешением (рис. 3б), показывают сравнительно обычные изображения частиц с осями зон, близкими к [011] и [001]. В частицах наблюдаются характерные для золотых частиц двойники и дефекты упаковки.

Для исследования распределения частиц при нанесении растворов методом центрифугирования важным фактором становится морфология исходной подложки. Наличие существенных неоднородностей может приводить к нежелательной агрегации и неравномерному распределению

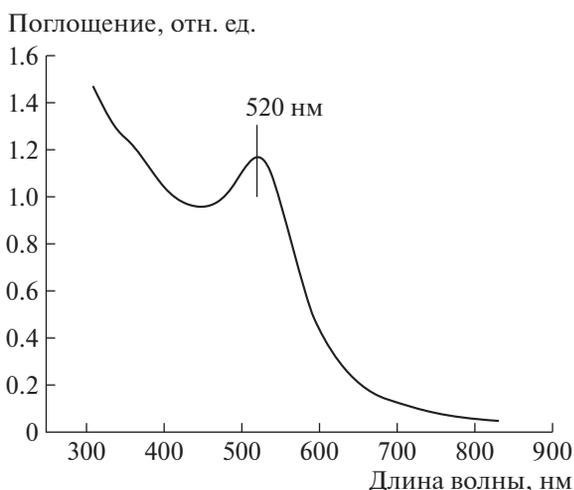


Рис. 2. Спектр поглощения исследуемого раствора наночастиц золота.

частиц по поверхности. Поэтому морфология используемых в работе Ni–W-подложек была предварительно исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. 4 представлена поверхность подложки $Ni_{95}W_5$ при различном увеличении. На изображении с малым увеличением различаются отдельные зерна, характеризующиеся разным контрастом, связанным с различной ориентацией зерен. Размеры зерен составляют ~ 20 – 100 мкм. Исследование поверхности с большим увеличением вне границ между зернами не выявило шероховатостей или других дефектов. По-видимому, влияние границ зерен на подложках будет локальным и не окажет существенного воздействия на распределение НЧ Au на подложке.

Данные, полученные с помощью АСМ при меньшем увеличении, свидетельствуют, что на Ni–W-подложке с атомным упорядочением частицы также располагаются в виде островковых кластеров (рис. 5).

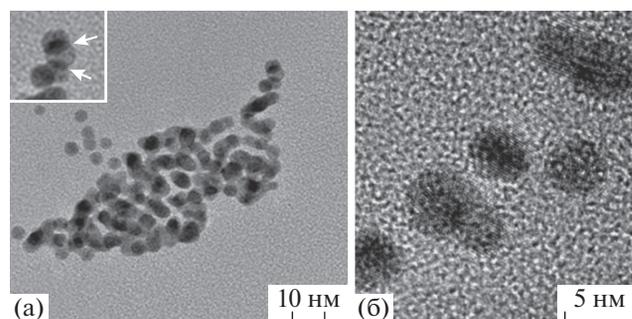


Рис. 3. ПЭМ-изображения частиц золота на углеродной пленке: а — группа частиц, на вставке показана частица, расположенная над двумя другими, области перекрытия указаны стрелками; б — изображение частиц с высоким разрешением.

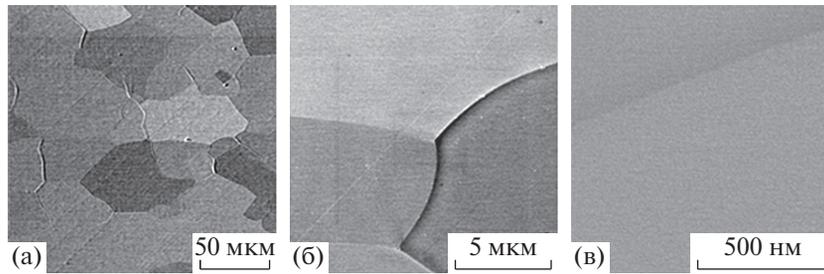


Рис. 4. РЭМ-изображение поверхности подложки Ni–W, полученное во вторичных электронах: а – различаются отдельные зерна; б – границы между зернами – отчетливо видна клинообразная впадина; в – с большим увеличением – поверхность выглядит гладкой.

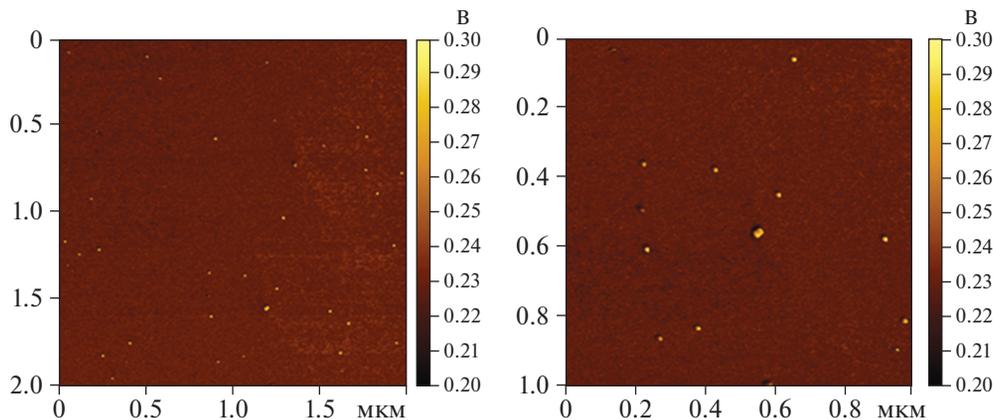


Рис. 5. АСМ-изображения, демонстрирующие островковое распределение наночастиц золота на подложке Ni–W.

Точность измерения реологических параметров, особенно при низких скоростях сдвига, помимо прочих факторов существенно зависит от времени измерения. Поэтому для выбора режима измерения были проведены предварительные тесты. После оптимизации режима измерения были получены кривые течения (рис. ба) и вязкости (рис. бб) гидрозоля НЧ Au по сравнению с дисперсионной средой (дистиллированная вода).

Отметим, что низковязкие вещества являются сложным объектом исследования, особенно в области низких скоростей сдвига (на графиках наблюдается разброс точек). Известно, что вода – это ньютоновская жидкость – вязкость при течении не зависит от скорости сдвига, а напряжение сдвига при увеличении скорости сдвига возрастает линейно (уравнение Ньютона):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \tag{1}$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, η – вязкость. Полученные зависимости для воды аппроксимированы уравнением Ньютона. Наблюдается хорошее соответствие модели и экспериментальных данных. Полученное значение вязкости составляет 0.00098 Па с, что близко к

литературному значению 0.001 Па с. Достоверность аппроксимации R^2 составила 0.9995.

При переходе к золю НЧ Au характер течения образца изменяется: наблюдается отклонение от ньютоновского поведения в области малых скоростей, что может быть связано с появлением слабой упругой составляющей. Кривая вязкости носит ниспадающий характер с последующим выходом на плато. Отметим, что численно снижение значений не велико, и при скорости 1 с^{-1} вязкость гидрозоля превышает вязкость воды всего в 4 раза. На кривой течения, в свою очередь, наблюдается слабое отклонение значений от линейной зависимости в сторону бóльших величин. Подобное поведение характерно для вязкоупругих жидкостей и может быть аппроксимировано различными реологическими моделями [12]. Полученные результаты были аппроксимированы моделями Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \tag{2}$$

и Гершеля–Балкли:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n, \tag{3}$$

где τ_0 – параметр, имеющий смысл предельного напряжения сдвига (предела текучести), n – по-

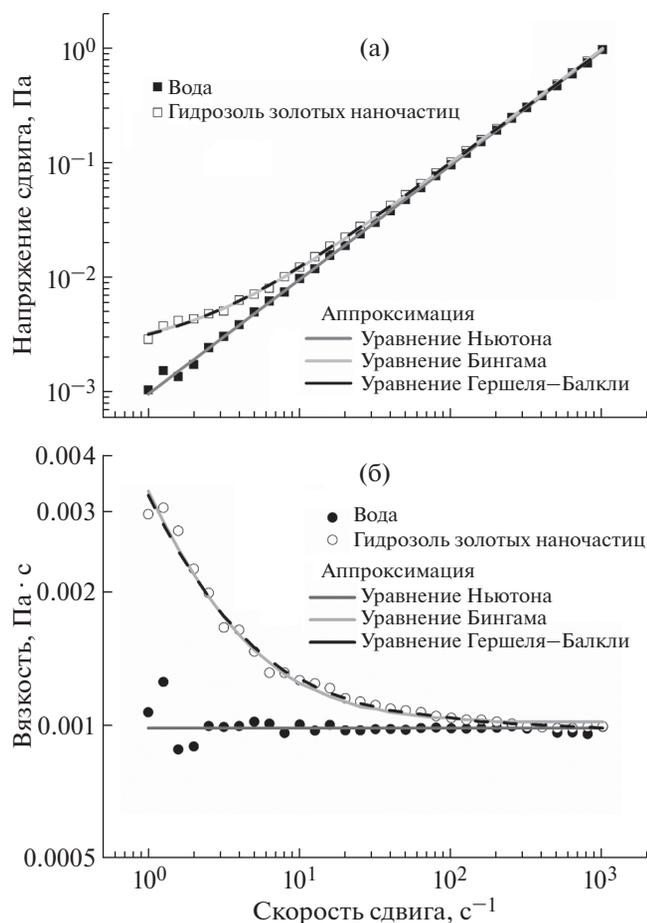


Рис. 6. Кривые течения (а) и вязкости (б) гидрозоля наночастиц золота по сравнению с дистиллированной водой. Линиями показаны аппроксимации соответствующими уравнениями.

казатель степени. Очевидно, что модель Гершеля–Балкли является более гибкой и переходит в модель Бингама при n , равном единице. Из рис. 6 видно, что обе модели достаточно адекватно описывают экспериментальные данные с крайне высокой достоверностью аппроксимации R^2 . Отметим, что уравнение Гершеля–Балкли дает более точную аппроксимацию значений вязкости в области высоких скоростей сдвига. Рассчитанные параметры уравнений приведены в табл. 1.

Интересно сравнить полученные параметры с измерениями, сделанными ранее для наночастиц ДНА с положительным ζ -потенциалом и размером 4–5 нм (рис. 7) [13]. Из представленных данных видно, что все образцы проявляют неньютоновские свойства и значения вязкости снижаются с увеличением скорости сдвига. На рисунке приведены значения вязкости, полученные аппроксимацией по уравнению Бингама. Кроме того, в случае частиц ДНА отклонение от ньютоновского поведения возрастает с ростом concentra-

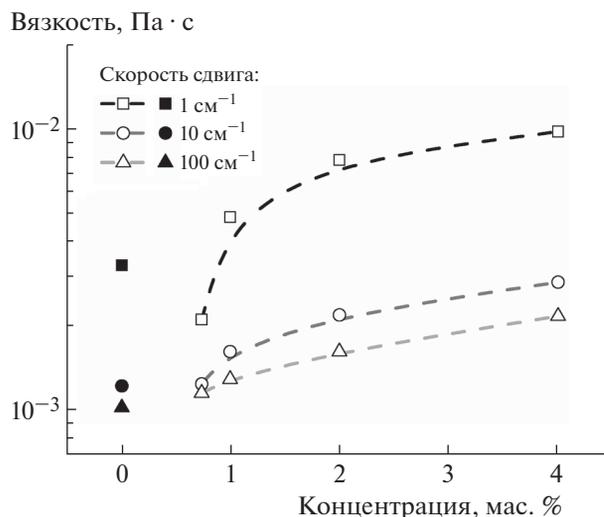


Рис. 7. Зависимость вязкости гидрозолей детонационных наноалмазов (пустые значки) и золота (закрашенные) от концентрации при различных скоростях сдвига.

ции, что наиболее наглядно проявляется при низкой скорости сдвига 1 с^{-1} (рис. 7).

Сравнение реологических данных по растворам обоих типов частиц показывает, что вязкость гидрозоля НЧ Au при низких скоростях сдвига и концентрации ~ 0.01 мас. % оказывается выше, чем вязкость гидрозоля ДНА при концентрации 0.74 мас. %, и составляет $3.31 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ по сравнению с $2.12 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Различие массовых концентраций алмаза и золота составляет более чем 70 раз, при этом, учитывая близкие размеры частиц и существенное различие в плотности (плотность алмаза $3.51 \text{ г}/\text{см}^3$, а золота — $19.32 \text{ г}/\text{см}^3$), получается, что объемные концентрации будут иметь разрыв еще примерно в 5 раза больший. В случае ДНА отклонение от ньютоновского поведения при малых концентрациях (менее 1 мас. %) было объяснено за счет взаимодействия частиц между собой и формирования цепочек и слабой перколяционной сетки, что позднее было подтверждено методом криоэлектронной микроскопии [14].

Однако в случае гидрозоля НЧ Au концентрация частиц существенно меньше и образование перколяционной сетки является крайне невероятным, если не невозможным. Как было отмечено

Таблица 1. Параметры суспензии наночастиц золота

Параметр	τ_0 , Па	η , Па·с	n	R^2
Модель Гершеля–Балкли	0.00217	0.00107	0.9865	0.9999
Модель Бингама	0.00230	0.00100		0.9992

но ранее, для стабилизации НЧ Au в буферных растворах часто дополнительно применяют различные ПАВ. При этом концентрация добавок существенно превышает концентрации Au. Известно, что ПАВ могут изменять реологическое поведение дисперсных систем, в таком случае при наличии ПАВ в гидрозоль золота отклонение реологического поведения не является удивительным.

Можно предположить, что именно наличие значительного объема органического компонента в растворе отвечает за сильно выраженное проявление неньютоновских свойств жидкости при сравнительно небольшом количестве НЧ Au. В то же время результаты ПЭМ- и АСМ-исследований указывают на возможность образования кластеров частиц Au, которые также могут изменять свойства гидрозоля Au. Подобные зависимости могут быть выявлены только с привлечением дополнительных методик и требуют отдельных исследований.

ВЫВОДЫ

Классические методы ПЭМ и АСМ позволяют установить структуру пленок наночастиц золота, полученных при нанесении на подложку методом центрифугирования (островковые образования), и могут косвенно свидетельствовать о структурной организации гидрозоля. Наблюдаемые отклонения реологического поведения гидрозоля наночастиц золота с концентрацией порядка 0.01 мас. % могут быть связаны с формированием кластеров и цепочек взаимодействующих частиц золота, а также присутствием стабилизирующих добавок высокомолекулярных веществ. Подчеркнем, что подобная структура раствора может быть характерна и для других коллоидных растворов металлических наночастиц, в том числе стабилизированных ПАВ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ “Курчатовский институт” Е.В. Разуваевой, С.Н. Малахову и Д.Р. Стрельцову за помощь в проведении исследований методами динамического рассеяния света, спектрофотометрии и атомно-силовой микроскопии соответственно, а также А.А. Коровину за помощь с оптимизацией методики получения покрытий методом центрифугирования.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а также при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00937).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев-Степанов П.В., Дидейкин А.Т., Чвалун С.Н. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 801. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050138>
2. Alivisatos A.P. // Science. 1996. V. 271. P. 933. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
3. Лебедев-Степанов П.В., Дидейкин А.Т., Чвалун С.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 2. С. 46. <https://doi.org/10.7868/S0207352818020075>
4. Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Васильев А.Л. и др. // ЖТФ. 2016. № 3. С. 83.
5. Yeh Y.-C., Creran B., Rotello V.M. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 1871. <https://doi.org/10.1039/c1nr11188d>
6. Khan A.K., Rashid R., Murtaza G., Zahra A. // Trop. J. Pharm. Res. 2014. V. 13. № 7. P. 1169. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v13i7.23>
7. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 670. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>
8. Кориунов А.В., Каишкан Г.В., Нгуен Х.Т.Т., Зьонг Ш.В. // Изв. Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 12.
9. Park J.-W., Shumaker-Parry J.S. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1907. <https://doi.org/10.1021/ja4097384>
10. Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K. et al. // J. Nanomater. 2013. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2013/313081>
11. Ivanov M.R., Bednar H.R., Haes A.J. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 2. P. 386. <https://doi.org/10.1021/nn8005619>
12. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
13. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Stolyarova D. Yu. et al. // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.006>
14. Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Bakirov A.V. et al. // Carbon. 2020. V. 161. P. 486. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.054>

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ И ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2021 г. Е. А. Лукина^{1,*}, А. И. Гуляев¹, П. Л. Журавлева¹, Д. В. Зайцев¹

¹ *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия*

**E-mail: evaluk69@gmail.com*

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 29.07.2020 г.

Представлены результаты экспериментального определения адгезионной прочности связи волокно–матрица методом выталкивания волокон индентором, исследования строения углеродных волокон методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также рассмотрены методологические подходы к исследованию строения и геометрических характеристик многослойных покрытий, включающие в себя совокупность методов рентгеновской рефлектометрии, атомно-силовой микроскопии и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.

DOI: 10.31857/S0023476121040123

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей структурно-фазового состояния материалов требует всестороннего исследования структуры на макро-, микро- и наноуровнях. Необходимо оценивать состояние материала в целом (интегральные дифракционные и микроструктурные методы) и изучать строение отдельных структурных составляющих (локальные дифракционные методы).

Изучение структуры и фазообразования в композиционных материалах с металлической и неметаллической матрицей требует использования особых методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская рефлектометрия. В данных материалах граница раздела – отдельная структурная составляющая, являющаяся объектом исследования. Локальные физико-механические свойства могут быть определены с применением наноиндентирования и атомно-силовой микроскопии.

Наноиндентирование – совокупность методов, использующих прецизионное локальное силовое воздействие на материал и одновременную регистрацию деформационного отклика с нанометровым разрешением. Разработанные в последние годы методы обработки первичных данных позволяют извлечь более двух десятков разнообразных характеристик материалов, что делает наноиндентирование гораздо более ин-

формативным средством по сравнению с традиционными видами механических испытаний [1, 2].

Уменьшение размеров объекта или элементов его структуры до субмикронных обычно приводит к существенному изменению свойств. Например, изменение такого показателя, как твердость, обусловлено изменением соотношения между упругой и пластической деформацией при переходе от макро- к нанотвердости (рис. 1). Особенно сильные размерные эффекты возникают при уменьшении характерного размера до 100 нм, при переходе к 10 нм свойства могут еще раз радикально измениться. Механическое поведение твердых тел в наномасштабе не может быть выведено путем простой экстраполяции макро- или микрообласти.

Одним из приложений наноиндентирования является определение адгезионной прочности связи волокно–матрица путем выталкивания единичного волокна индентором [3]. Прочность адгезионной связи волокно–матрица определяет эффективность распределения между волокнами приложенной к материалу нагрузки, что в итоге обуславливает весь комплекс механических свойств. Полимерные композиционные материалы представляют собой сложную систему с многоуровневой иерархией структуры, на каждом уровне которой могут проявляться дефекты, критичные для материала в целом.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и особенно микроскопия высокого разре-

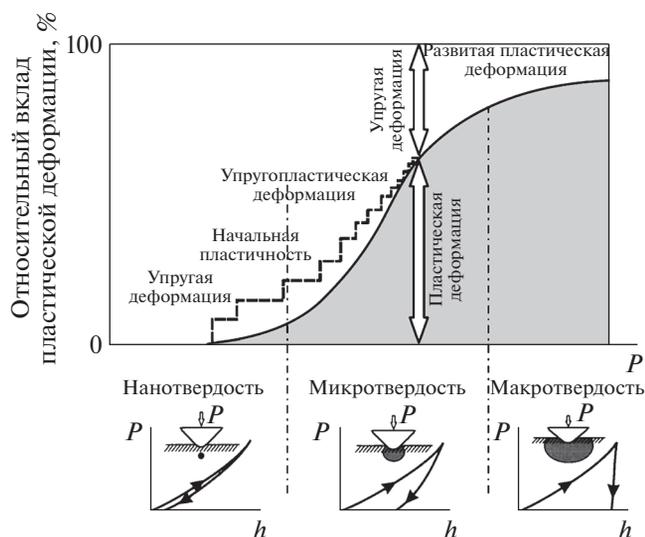


Рис. 1. Схема изменения соотношения между упругой и пластической деформацией по мере роста нагрузки при вдавлении индентора [1, 2].

шения являются главным средством в исследовании структуры внутренних поверхностей раздела для получения информации об их атомном строении [4, 5]. Изображение высокого разрешения обусловлено фазовым контрастом, и для его правильной интерпретации необходимо максимальное исключение таких “инструментальных” факторов, как всякого рода абберрации. Кроме того, объект для наблюдения фазового контраста должен быть максимально тонким. Отметим, что в случае металлов и керамик существуют дополнительные трудности. В металлах, как правило, небольшие межплоскостные расстояния, и поэтому требуется предельная разрешающая способность прибора. Керамики и другие кристаллы сложных химических соединений характеризуются достаточно непростым устройством границ раздела. Как правило, внутренние поверхности раздела в этих материалах содержат области, отличающиеся от матрицы как структурой, так и химическим составом. Поэтому для расшифровки изображений высокого разрешения приходится привлекать дополнительные методики, активно используя фурье-преобразование. Применение прямого фурье-преобразования позволяет получать информацию о межплоскостных расстояниях и взаимной ориентации кристаллических плоскостей, находящихся в отражающем положении, а обратное фурье-преобразование с предварительной частотной фильтрацией в выбранных направлениях зачастую способствует выявлению структурных особенностей, практически не различимых на исходном изображении.

Метод рентгеноструктурного анализа имеет множество применений. Помимо качественного

и количественного фазового анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, исследования остаточных напряжений и текстуры материала существует метод рентгеновской рефлектометрии [6, 7]. В основе данного метода лежит интерференция рентгеновских лучей при отражении от границ слоев с различной электронной плотностью. В ходе рентгеновского эксперимента при очень малых углах падения θ регистрируют кривую рассеяния с интерференционными осцилляциями – полосами Киссига [8]. Определяемые характеристики – плотность и толщина пленки, шероховатость границ раздела, которые затруднительно получить другими методами.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) в сочетании с рентгеновской рефлектометрией широко используется для исследования морфологии тонких пленок. АСМ позволяет детектировать шероховатость в диапазоне от нескольких микрометров до десятой доли нанометра. По АСМ-изображениям устанавливают следующие основные параметры шероховатости: R_a , R_q , расстояние между пиками неоднородности, высоту пиков и глубину впадин и другие параметры.

В настоящей работе представлены результаты исследований композиционных материалов и тонкопленочных покрытий методами высокоразрешающей электронной микроскопии, наноиндентирования и рентгеновской рефлектометрии [9, 10].

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Исследования адгезионной прочности проводили на образцах углепластиков, армированных среднемодульным углеродным волокном, методом выталкивания единичных волокон индентором [11] на установке для проведения инструментального наноиндентирования Nanovea PB1000.

Изготовление образца для определения адгезионных характеристик включало в себя прецизионное вырезание объекта толщиной около 1 мм строго перпендикулярно оси волокон и последующее механическое утонение шлифованием пробы на абразивной бумаге с уменьшением зернистости. Утоненные образцы углепластиков толщиной 25 и 50 мкм помещали на сетку с диаметром ячеек 160 мкм и фиксировали термoplastическим клеем-расплавом на плоскопараллельном держателе. Применяли индентор в виде усеченного конуса с диаметром рабочей части 5 мкм. Измерение проводили в режиме постоянной скорости нагружения 20 мН/мин.

Исследованные Ti- и Ag-пленки наносили на стеклянные подложки методом реактивного магнетронного распыления металлических мишеней в вакуумной установке УНИП-900П [12, 13] в атмосфере аргона при рабочем давлении 0.3 Па.

Удельную мощность распыления мишеней варьировали в диапазоне $1.2\text{--}5.8\text{ Вт/см}^2$ в зависимости от распыляемого материала. Скорость нанесения пленок контролировали во время процесса распыления по кварцевому датчику.

Структурные параметры пленок исследовали методом рентгеновской рефлектометрии с применением дифрактометра Empyrean (PanAlytical), $\theta\text{--}\theta$ -геометрия. Кривые рефлектометрии регистрировали в режиме симметричного сканирования $\theta\text{--}2\theta$ при углах падения от 0° до $\sim 5^\circ$. Шероховатость пленок определяли методом АСМ с применением сканирующего зондового микроскопа Solver Next (NT MDT), а толщину — по спектрам пропускания в диапазоне $380\text{--}780\text{ нм}$ с применением спектрофотометра Agilent Cary 5000.

Фазовый состав, морфологию и строение объектов изучали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) с применением электронного микроскопа Tescan G2 F20 S-TWIN TMP, оснащенного приставкой для энергодисперсионного микроанализа.

Образцы углеродных волокон для ПЭМ-исследований изготавливали в поперечном сечении с применением специальной оснастки. Также исследовали образцы Ti-покрытия с подслоем аморфного SiO_2 на Si-подложке, полученные путем ионно-плазменного напыления в среде аргона в исходном состоянии и с последующим отжигом в среде водяного пара. Данные образцы, предназначенные для исследования мемристивных свойств полупроводниковых слоев, готовили для ПЭМ-исследований методом Cross Section с применением комплекса пробоподготовки фирмы Gatan, включающего в себя ультразвуковую резку Ultrasonic Cutter, установку для шлифовки полусферических лунок Dimple Grinder и установку ионной полировки Pips II.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование адгезионных свойств полимерных композиционных материалов. При определении адгезионной прочности связи волокно–матрица (рис. 2) контролировали характер разрушения (адгезионный, когезионный или смешанный) и состояние торца волокна после воздействия индентора. Результат считали корректным при адгезионном характере разрушения, отсутствии признаков деформирования торца волокна индентором и соответствии длины части волокна, вышедшей с противоположной стороны образца, глубине внедрения индентора.

На поверхности вытолкнутой части волокна отсутствовали фрагменты полимерной матрицы, что свидетельствует об адгезионном характере разрушения. Отсутствие признаков повреждения

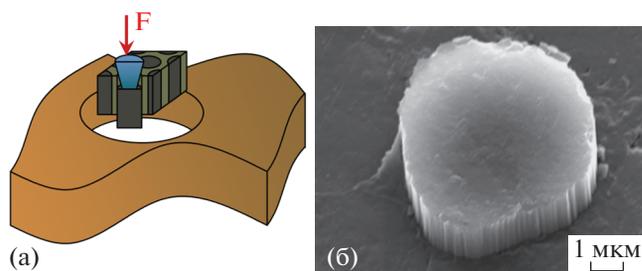


Рис. 2. Определение прочности адгезионной связи волокно–матрица методом выталкивания: а — схема проведения выталкивания волокна индентором в ячейку предметной сетки; б — изображение противоположной стороны волокна после выталкивания индентором (увеличение $\times 30000$).

торца волокна под воздействием индентора позволяет говорить о корректном прохождении процесса выталкивания волокна. Соответствие длины части волокна, вышедшей с противоположной стороны образца (рис. 2б), глубине внедрения индентора указывает на отсутствие побочных процессов деформирования, связанных с потерей устойчивости волокна при сжатии.

На типичной диаграмме нагрузка–перемещение при выталкивании единичного волокна выделяют до пяти характерных участков. Изменение хода зависимости может быть как резким (например, для керамоматричных композитов), так и плавным (для полимерных композитов). На первом участке зависимость линейная, что соответствует упругой деформации граничного слоя. На втором участке наблюдается отклонение от линейной зависимости, что связывают с началом процесса отслоения матрицы от волокна или с проявлением вязкоупругих свойств граничного слоя. Напряжение, при котором возникает нелинейность, называют напряжением начала отслоения (σ_0). Напряжение достигает максимума (σ_d^*), после которого следует резкое падение (третий участок). На четвертом участке возможен незначительный рост напряжения, который связывают с трением при скольжении волокна в условиях полного разрушения границы раздела (σ_{fr}). Пятый участок на диаграмме связан с заключительной стадией процесса. На рис. 3 представлены кривые нагружения, на которых можно наблюдать первые три из упомянутых выше участков. Отсутствие на представленных кривых участков, связанных с двумя последними стадиями нагружения, обусловлено конической формой индентора (рис. 2а).

Принимая допущение об однородном напряженном состоянии граничного слоя при воздействии индентора, напряжение сдвига по границе раздела волокно–матрица вычисляли по формуле

$$\tau = P/\Pi h,$$

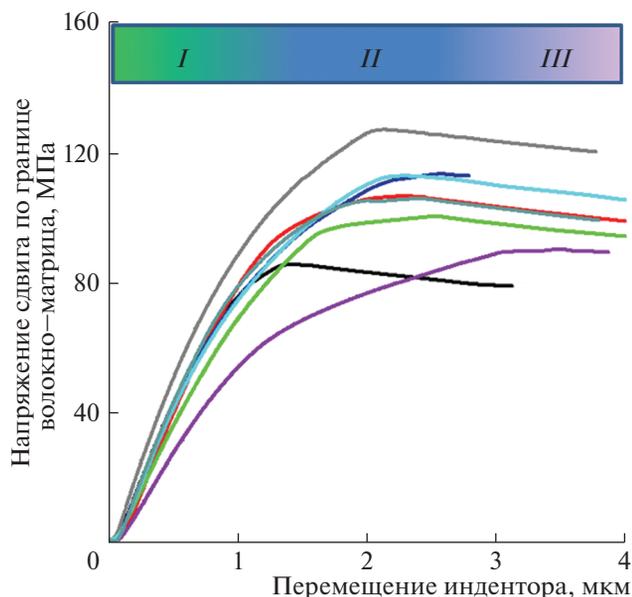


Рис. 3. Кривые напряжение–перемещение для углепластика на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном: участок *I* – упругая деформация граничного слоя, *II* – отслоение матрицы от волокна; *III* – трение скольжения волокна в условиях полного разрушения адгезионной связи.

где P – максимальная нагрузка [мкН]; Π – периметр поперечного сечения волокна [мкм]; h – толщина образца композита [мкм].

Структуру, морфологию и особенности разрушения углеродного волокна изучали методами растровой электронной микроскопии и ВРПЭМ. При разрушении образца микропластика наблюдали участки с эффективной передачей нагрузки между волокнами через матрицу. По количеству волокон, образующих такие участки, можно косвенно оценить адгезионную прочность связи волокно–матрица в микропластиках (рис. 4а).

Исследования структуры поверхностных слоев волокон с применением ВРПЭМ проводили на специально приготовленных образцах волокон. Предварительно запаянные (при температуре

~300°C) в цилиндрических трубках диаметром 3 мм образцы волокон нарезали поперек и механически утоняли до толщины диска менее 100 мкм. Далее утонение образцов проводили на установке ионной полировки до появления сквозных отверстий вблизи волокна. Такой метод пробоподготовки позволил получить достаточно тонкие для ВРПЭМ (толщиной менее 100 нм) участки поверхностных слоев волокна в поперечном срезе. На ВРПЭМ-изображениях, полученных при увеличении более 300 000 крат, отчетливо видны базисные плоскости графита в структуре фибрилл (рис. 5а). Пакеты базисных плоскостей в составе фибрилл плавно изгибаются с радиусом кривизны от 10 нм и более, сохраняя ближний порядок и межплоскостное расстояние. Границы фибрилл на изображениях явно не прослеживаются, за исключением участков, на которых хорошо заметны изменения ориентации базисных графитовых плоскостей относительно оси волокна. В структуре поверхностных слоев волокон наблюдаются наноразмерные поры (рис. 5б). Отметим, что базисные плоскости графита на краях пор ориентированы преимущественно вдоль их границ.

Исследования тонкопленочных покрытий. При изготовлении тонкопленочных составных покрытий критически важным параметром, который необходимо контролировать для получения заданных функциональных характеристик, является толщина отдельных слоев. Методами ВРПЭМ, рентгеновской рефлектометрии и АСМ исследованы границы покрытий, оценены шероховатость и толщина отдельных слоев. Результаты моделирования профилей рефлектометрических кривых считали корректными при минимальном расхождении расчетных и экспериментальных данных.

Ag- и Ti-пленки, нанесенные на стеклянные подложки, а также Ti-пленки с подслоем из аморфного SiO₂ на подложке из монокристалла кремния исследовали в исходном состоянии и после термообработки в водяном паре. Методом АСМ построены топографические карты поверх-

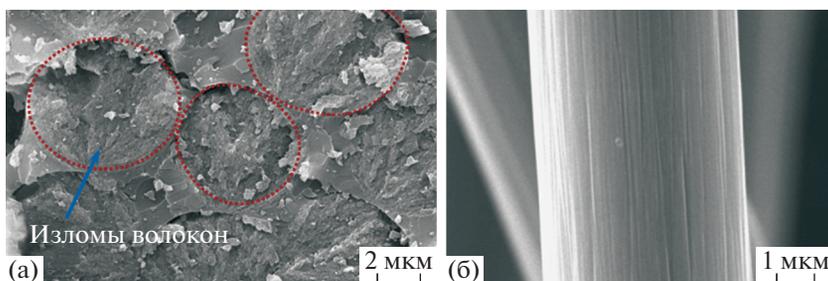


Рис. 4. Анализ микропластиков и монофиламентов методом РЭМ: а – микростроение излома микропластика; б – морфология поверхности углеродного волокна.

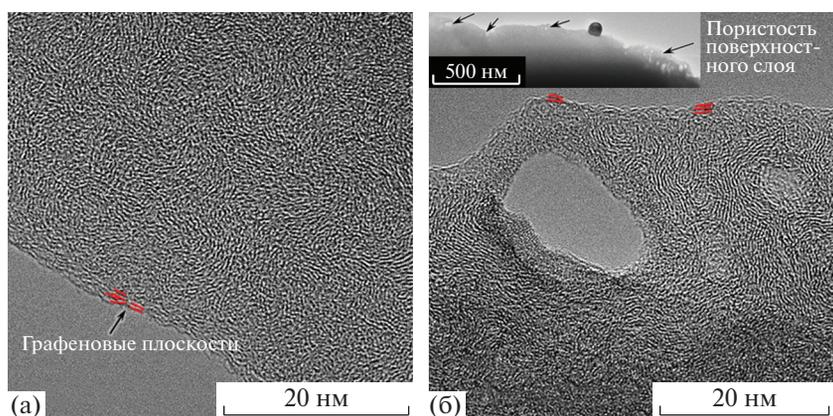


Рис. 5. Кристаллическая структура поверхностных слоев волокон.

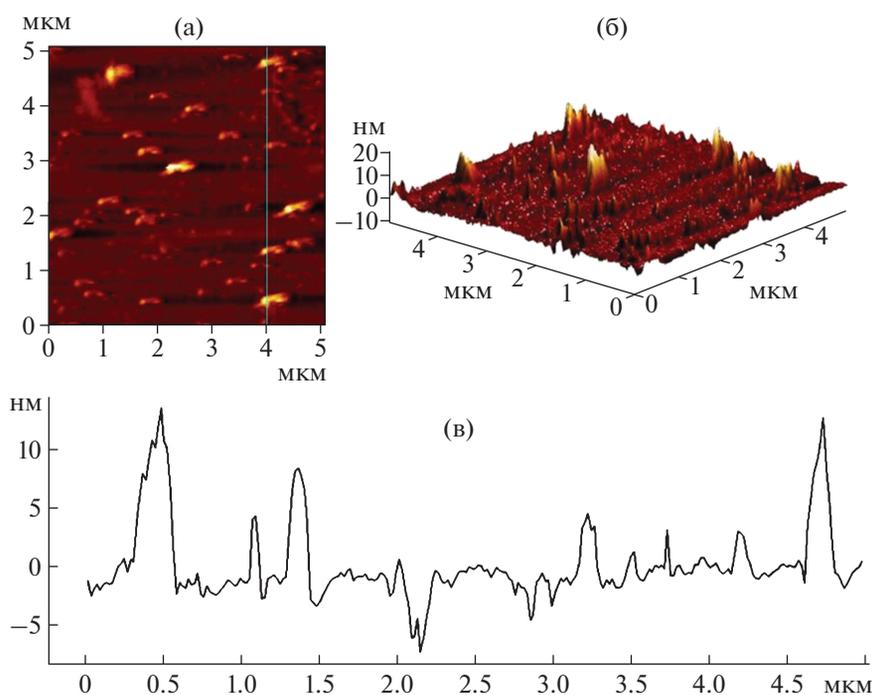


Рис. 6. АСМ-изображения участка поверхности тонкой Тi-пленки: а – 2D-изображение с указанием линии измерения, б – 3D-изображение, в – профиль сечения.

ностей Ag- и Ti-пленок (рис. 6). Профиль шероховатости Ag-пленки равномерный, значение $R_q \sim 2\text{--}5$ нм. На Ti-пленке видны сферические образования, по всей видимости, характерные для данного вида покрытия, их высота $\sim 10\text{--}15$ нм, диаметр $\sim 150\text{--}250$ нм и расстояние между ними до 2 мкм. Поверхности с подобным рельефом характеризуются распределением по высотам, отличным от гауссова. Наличие низкочастотной компоненты профиля приводит к большому разбросу показателей шероховатости, значения R_q Ti-пленки составляют от 1.5 до 6.3 нм.

Толщины пленок Ti и Ag оценены по периоду осцилляций на кривой рассеяния, они послужили начальным приближением для моделирования. В результате моделирования получены следующие значения: толщина Ti-пленки 37 нм со слоем оксида 3 нм, шероховатость верхнего слоя 1.7 нм; толщина Ag-пленки 62 нм со слоем оксида 4 нм, шероховатость верхнего слоя 5 нм. Приведенные толщины хорошо соответствуют значениям, определенным по спектрам пропускания в диапазоне 380–780 нм: Ti-пленка – 32 нм, Ag-пленка – 60 нм. Значения шероховатости Ag-пленки, полученные методом рефлектометрии,

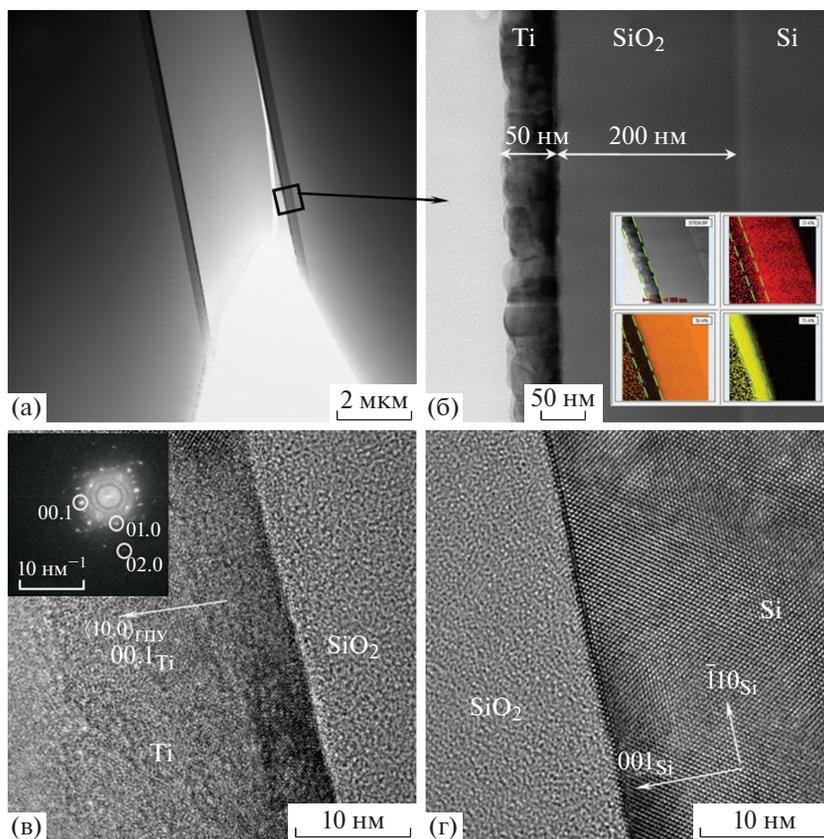


Рис. 7. ПЭМ-изображения Ti-пленки с подслоем из аморфного SiO₂ на подложке из монокристалла кремния: а – общий вид склейки из двух пластин со слоем эпоксидной смолы между ними толщиной ~2 мкм; б – ПЭМ-изображение поперечного среза одной из пластин и карты распределения Ti, O и Si; в, г – изображения высокого разрешения Ti-слоя, Si-подложки и аморфного слоя между ними.

близки к верхним значениям R_q , полученным методом АСМ. Поскольку характер рентгеновского рассеяния определяется гауссовой компонентой рельефа, в случае Ti-пленки наблюдается расхождение значений.

На рис. 7 представлены результаты исследования образца Ti-пленки после термообработки в водяном паре. Толщина слоя оксида кремния составляет ~200 нм, а Ti-пленки ~50 нм. На карте распределения элементов можно отметить неоднородность распределения кислорода в аморфном слое, а также область диффузии титана в слой SiO₂ и кислорода в Ti-слой, что, вероятно, вносит вклад в электропроводность системы, способствуя проявлению материалом мемристивных свойств под действием электрического тока. Результаты фурье-преобразования изображений кристаллической решетки Ti-слоя свидетельствуют о наличии текстуры – преимущественной ориентации базисных плоскостей ГПУ-решетки вдоль поверхности слоя SiO₂, на который напыляли титан. На дифракционной картине, полученной в результате прямого фурье-преобразования, отмечены наиболее интенсивные рефлексы,

соответствующие расстояниям между плоскостями (00.1) ГПУ, а также некоторые из рефлексов оси зоны (10.0). Кроме отмеченных рефлексов видны отражения, соответствующие другим ориентациям. По интенсивности рефлексов базисных плоскостей можно судить об остроте текстуры. Совокупность текстурных особенностей Ti-слоя и наличие диффузионных процессов на внутренней границе раздела покрытия могут свидетельствовать о возможном влиянии шероховатости поверхности SiO₂-подслоя на дефектность структуры Ti-слоя, а также на электропроводность системы в целом.

Для исходной Ti-пленки с подслоем из аморфного SiO₂ на подложке из монокристалла кремния (рис. 8а) наилучшее соответствие расчетной и экспериментальной рефлектометрических кривых получено при учете тонкого верхнего слоя оксида, равно как и для однослойной Ti-пленки на стеклянной подложке. В случае обработанного водяным паром Ti-покрытия данные о толщинах слоев, полученные методом ПЭМ, послужили основой для уточнения физической модели и моделирования профиля рефлектометрической кри-

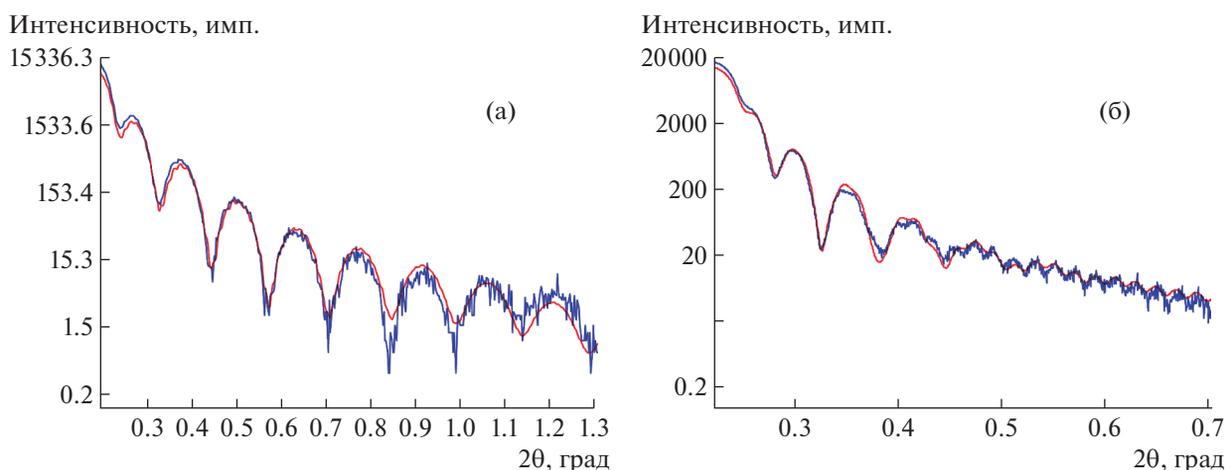


Рис. 8. Результаты моделирования рефлектометрических кривых Ti-пленки с подслоем из аморфного SiO_2 : а – в исходном состоянии; б – после отжига в среде водяного пара.

вой (рис. 8б). Результаты моделирования представлены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Локальные и высокоразрешающие методы исследования являются наиболее информативными при изучении строения и свойств наноразмерных объектов, таких как внутренние границы раздела композитов, тонкие пленки в многослойных покрытиях. В работе показана эффективность одновременного применения методов ПЭМ, наноиндентирования и рентгеновской рефлектометрии при решении практических задач.

На основании подхода, включающего в себя методы электронной микроскопии, фрактографический анализ и наноиндентирование, изуче-

ны строение поверхностных слоев углеродных волокон и особенности разрушения микропластиков на их основе, а также определена адгезионная прочность связи волокно–матрица. По результатам фрактографического анализа микропластиков проведена предварительная оценка уровня адгезионной прочности; количественно данная характеристика была определена методом выталкивания волокна индентором. При измерении адгезионной прочности связи волокно–матрица необходимо учитывать, во-первых, комплексный характер явления адгезии, а во-вторых, различный физический смысл характеристик адгезии, определяемых разными методами. Существующие методы измерения адгезионной прочности в той или иной мере характеризуют не только уровень взаимодействия на границе раздела, но и прочность конкретного адгезионного соединения в целом. Применение метода выталкивания волокна позволяет проводить эксперимент в условиях, при которых получаемые значения адгезионной прочности можно считать размерно-независимыми. Методами высокоразрешающей микроскопии исследовано строение поверхностных слоев углеродных волокон с целью выявления структурных предпосылок адгезионной прочности связи волокно–матрица. Показано, что поверхность волокон сформирована преимущественно параллельными ей базисными плоскостями графита. Также в поверхностных слоях обнаружены поры размером 10–20 нм.

Показана эффективность применения методов ВРПЭМ, рентгеновской рефлектометрии и атомно-силовой микроскопии для исследования границ покрытий, оценена шероховатость и толщина отдельных слоев. Метод рентгеновской рефлектометрии является неразрушающим и не требует сложной пробоподготовки, как ПЭМ, но

Таблица 1. Результаты моделирования рефлектометрических кривых

Слой	Состав	Плотность, г/см ³	Толщина, нм	Шероховатость, нм
Ti-пленка с подслоем из аморфного SiO_2 в исходном состоянии				
1	TiO_2	3.85	4.0	0.27
2	Ti	4.5	25.5	0.10
3*	SiO_2	1.178	254.5	0.69
Подложка	Si	2.328		1.42
Ti-пленка с подслоем из аморфного SiO_2 после термообработки водяным паром				
1	TiO_2	4.17	54.7	3.47
2*	SiO_2	1.738	205.5	0.72
Подложка	Si	2.328		1.50

* В аморфном состоянии.

предъявляет высокие требования к качеству поверхности образцов – допустимая шероховатость не должна превышать ~5 нм. Толщины пленок для начальной модели могут быть оценены непосредственно по периоду осцилляций на кривой рассеяния или уточнены методом ПЭМ. Последовательное изменение начальных структурных параметров для достижения лучшего соответствия расчетных и экспериментальных данных в процессе моделирования рефлектометрических кривых позволяет предположить наличие переходных или верхних слоев оксида в покрытии. Результаты определения структурных параметров (толщины, шероховатости и плотности) методом рефлектометрии полезно интерпретировать с учетом информации о типе исследуемой поверхности. Проведенные исследования Ag- и Ti-пленок показали хорошее соответствие результатов, полученных различными методами.

Исследования образцов Ti-пленки с подслоем из аморфного SiO₂ на подложке из монокристалла кремния проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-03055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
2. Головин Ю.И. // ФТТ. 2008. № 12. С. 2113.
3. Гуляев А.И. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 3. С. 8. <http://www.viam-works.ru>
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-3-8-8>
4. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. / Под ред. Рожанского В.Н. М.: Наука, 1986. 430 с.
5. Имамов Р.М., Клечковская В.В., Суворова Е.И. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 698.
6. Krishan L. // PINSА. А. 2002. V. 68. № 3. P. 315.
7. Боуэн Д.К., Таннер Б.К. Высочкоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. М.: Наука, 2002. 274 с.
8. Chason E., Mayer T.M. // Crit. Rev. Solid State Mater. 1997. V. 22. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/10408439708241258>
9. Лукина Е.А., Гуляев А.И., Журавлева П.Л. // XII Всероссий. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов “ТестМат” по тематике “Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения”. М.: ВИАМ, 2020. С. 294.
<https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1241.pdf>
10. Лукина Е.А., Гуляев А.И., Журавлева П.Л. // XXVIII Рос. конф. по электронной микроскопии “Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследования наноструктур и наноматериалов”. Черноголовка: ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 2020. С. 52.
http://riccem.org/wp-content/uploads/2020/09/RCEM2020_V2conf_10.09.pdf
11. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4. С. 80.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86>
12. Журавлева П.Л., Шур П.А., Мельников А.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 6. С. 104. <http://www.viam-works.ru>
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-6-104-113>.
13. Богатов В.А., Крынин А.Г., Шур П.А. // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22>

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4:628.9.037

ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ СЛОЯХ КРЕМНИЯ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

© 2021 г. В. И. Вдовин^{1,*}, Л. И. Федина¹, А. К. Гутаковский¹, А. Е. Калядин², Е. И. Шек²,
К. Ф. Штельмах², Н. А. Соболев²

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: vivdovin@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

С использованием методов фотолюминесценции и просвечивающей электронной микроскопии выполнено комплексное исследование структуры и люминесцентных свойств имплантированных ионами кислорода образцов *n*-Si, выращенных методом Чохральского. С помощью имплантации в материале создана высокая концентрация кислорода ($5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) в слое на глубине 0.3–0.8 мкм. Отжиг образцов проводили по многостадийной схеме (низкотемпературные (650/800°C) и высокотемпературная (1000°C) стадии) для формирования кислородных преципитатов и системы различных протяженных дефектов. Структура спектра дислокационной фотолюминесценции определяется особенностями взаимодействия дислокаций с кислородом в процессе отжига. Установлено, что декорирование дислокаций кислородными преципитатами приводит к гашению линий *D1* и *D2*. Интенсивная *D1*-линия связана с “чистыми” (без кислородных преципитатов) дислокациями. Свободные аморфные кислородные преципитаты излучают на длине волны 1476 нм.

DOI: 10.31857/S0023476121040214

ВВЕДЕНИЕ

Природа излучательных центров, обеспечивающих дислокационную фотолюминесценцию (ДФЛ) в кремнии, до сих пор остается не решенной до конца фундаментальной проблемой. Ключевым вопросом исследований является установление однозначного соответствия между конкретными типами дефектов и характерными линиями ДФЛ, традиционно обозначаемыми как *D1* (0.807 эВ/1535 нм), *D2* (0.87 эВ/1424 нм), *D3* (0.95 эВ/1306 нм) и *D4* (0.99 эВ/1234 нм). Энергетические положения/длины волн указаны для температуры измерения фотолюминесценции (ФЛ) 4.2 К. Трудность решения этой задачи связана с тем, что линии *D1*–*D4* появляются в спектрах ФЛ практически любых кристаллов Si независимо от способа введения в них дислокаций, но ансамбль структурных дефектов в каждом материале оказывается слишком сложным из-за наличия дефектов разных типов. Кроме того, эффекты взаимодействия дислокаций с собственными точными дефектами и примесными атомами приводят к большому разнообразию спектров ФЛ.

К настоящему времени можно считать надежно установленными следующие данные. Линии *D3*/*D4* непосредственно связаны со скользящими

расщепленными 60°-ными дислокациями [1, 2]. Линия излучения (*R*-линия) на длине волны 1370 нм (0.903 эВ) связана со стержнеобразными {113}-дефектами [3–6]. Линия излучения на длине волны 1494 нм (0.83 эВ) связана с кислородными преципитатами [7]. Вместе с тем отсутствует оптическая активность петель Франка, содержащих дефект упаковки [8, 9], и скользящих дислокаций перетасованного набора, вводимых в Si с помощью пластической деформации при высоком (ГПа) гидростатическом давлении [10].

Наличие кислорода в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского (*Cz-Si*), и использование кислорода в технологии геттерирования примесей в пластинах кремния привело к интенсивному изучению люминесцентных свойств Si с высоким содержанием кислорода ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Взаимодействие кислородных преципитатов с дислокациями и образование сопутствующих микродефектов в результате агломерации межузельных атомов, эмиттируемых из напряженной прилегающей к преципитату матрицы в объем, приводят к значительному усложнению спектров ФЛ. Смещение энергетического положения и уширение пиков ДФЛ, связанное с люминесценцией кластеров межузельных атомов, –

фундаментальное явление, как следует из исследований кремния, имплантированного собственными ионами ($\text{Si} : \text{Si}^+$) [11]. Вследствие взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами наблюдаются смещение и уширение пиков [7, 12], а также возникновение дополнительных линий в области характеристических линий ДФЛ [13]. Следствием этого является неоднозначность в решении вопроса о связи линий $D1$ и $D2$ с кислородными преципитатами на дислокациях [13] или непосредственно с ядром дислокации [8, 12]. Так, в [13] отмечается различная зависимость интенсивности линий $D1$ и $D2$ от времени зарождения и роста кислородных преципитатов и предполагается, что эти линии соответствуют излучению преципитатов разных типов. Наоборот, в [12] показано, что спектр ФЛ может изменяться в исходно одинаковых образцах при увеличении температуры отжига от 700 до 1000°C от широкой полосы в области 0.808 эВ до резких пиков $D1/D2$. Результат объясняется тем, что на спектр ДФЛ влияют не кислородные преципитаты, а вторичные дефекты – дислокации, которые в процессе отжига очищаются от мелких преципитатов за счет их постепенного укрупнения вследствие диффузии кислорода вдоль дислокации. Недавно были представлены данные электронно-микроскопических исследований различных дислокационных структур в Si [9], свидетельствующие о связи $D1$ -линии непосредственно с ядром дислокации, а $D2$ -линии – с метастабильными межузельными микродефектами $\{111\}$, $\{113\}$ и $\{001\}$, образующимися вблизи ядра дислокации [14–16]. Как видно, вопрос о роли кислородных преципитатов и их взаимодействия с дислокациями в генерации излучения в области 0.8–1.0 эВ остается актуальным и в настоящее время.

Установление природы линий ДФЛ представляется особенно важным с учетом экспериментальных фактов, указывающих на то, что интенсивность линий $D1/D2$ на порядок больше в дислокационных кристаллах Cz-Si, содержащих кислород в высокой концентрации, по сравнению с пластически деформированными кристаллами при одинаковой плотности дислокаций [12, 13]. Решение вопроса может оказаться полезным для развития способов повышения интенсивности, в первую очередь, $D1$ -линии, представляющей практический интерес для использования в светоизлучающих приборах.

В настоящей работе проведены эксперименты по изучению люминесцентных свойств и структурных дефектов в имплантированном ионами кислорода кремнии с целью прояснения эффекта взаимодействия кислорода с дислокациями. С помощью метода ионной имплантации обеспечены повышенная концентрация кислорода в приповерхностном слое пластины Si и возможность управления процессом формирования

структурных дефектов в ходе термического отжига. Каждый образец с характерным набором условий термического отжига детально исследован с помощью методов ФЛ и просвечивающей электронной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного материала использовали пластины Cz-Si(100) n -типа проводимости марки КЭФ-4.5(100) диаметром 100 мм. В исходном материале концентрация кислорода по данным измерения ИК-поглощения составляла $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация углерода была ниже предела измерения ($2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Имплантацию ионов кислорода проводили по многоступенчатой схеме с изменением энергии ионов от 350 до 150 кэВ и дозы имплантации в пределах $1.5 \times 10^{15} - 7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Согласно расчетам, выполненным по программе TRIM, в пластинах достигалось однородное распределение кислорода на уровне $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ по глубине от 0.3 до 0.8 мкм. Каждая пластина исходного (контрольного) и имплантированного кремния разделялась на серию образцов, прошедших различные отжиги по многоступенчатой схеме, используемой в технологии интегральных схем для геттерирования примесей за счет формирования кислородных преципитатов. Режимы многостадийного отжига образцов представлены в табл. 1. Первый, высокотемпературный (ВТ1), отжиг проводили при 1000°C в течение 15 мин для растворения ростовых преципитатов. Второй, низкотемпературный (НТ2), отжиг – при 650°C в течение 7 или 10 ч для зарождения преципитатов с различной плотностью. Третий (НТ3) отжиг проводили при 800°C в течение 4 ч для разращивания преципитатов. Все перечисленные стадии отжига осуществляли в потоке Ar. В дополнение к “стандартной” схеме проводили отжиг ВТ4 при 1000°C в течение 6 или 10 ч в потоке Ar или хлорсодержащей атмосфере, представляющей собой насыщенный парами четыреххлористого углерода (молярная концентрация 1%) поток кислорода. Ранее отжиг в хлорсодержащей атмосфере эффективно использовали для увеличения интенсивности ДФЛ в Si за счет разращивания и увеличения плотности дислокаций [17, 18]. Оксидный слой, образующийся на поверхности пластины в процессе такого отжига, удаляли перед измерениями химическим травлением. Структуру имплантированных слоев, отоженных в различных условиях, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) с использованием микроскопов JEM4000EX (ускоряющее напряжение 400 кВ) и TITAN80-300 с корректором сферической абберации (ускоряющее напряжение 300 кВ). Тип протяженных дефектов и их распределение в материале изучали с

Таблица 1. Образцы исходного (серия 1) и имплантированного (серии 2 и 3) кремния в условия их многостадийного отжига в аргоне (Ar) и хлорсодержащей атмосфере (ХСА)

Отжиг			BT1	HT2	HT3	BT4
Образцы			1000°C <i>t</i> , мин	650°C <i>t</i> , ч	800°C <i>t</i> , ч	1000°C <i>t</i> , ч
Серия 1 Cz-Si	Серия 2 Si(O)	Серия 3 Si(O)	Ar			Ar/ХСА
	2-0		15			
1-1	2-1			7		
		3-1				
1-2	2-2				4	
		3-2				
1-3	2-3					6/Ar
		3-3				
1-4	2-4					10/Ar
		3-4				
1-5	2-5			10		6/Ar
		3-5				
1-6	2-6			7		6/ХСА
		3-6				
1-7	2-7					10/ХСА
		3-7				
1-8	2-8			10		6/ХСА
		3-8				

Примечание. Тонем выделены ячейки, соответствующие последовательно проведенным стадиям отжига.

помощью ПЭМ на продольных и поперечных срезах образцов с использованием отражений типа 220 и 400, последние из которых благоприятны для одновременного наблюдения петель Франка в различных плоскостях залегания {111} (без погасания контраста). Для выявления кислородных преципитатов использовали метод темнопольной микроскопии в слабом пучке (схема дифракции $g/3g$). Оптические свойства тех же образцов исследовали методом ФЛ, которую возбуждали с помощью твердотельного лазера на длине волны 532 нм (мощность 64 мВт) и регистрировали в области длин волн 1000–1650 нм при температуре 80 К с использованием автоматизированного монохроматора МДР-25 и InGaAs-фотоприемника. Разрешение установки составляло 7 нм. При анализе спектров ФЛ учитывали тот факт, что на всех наблюдаемых спектрах ФЛ наблюдается “провал” в области 1380 нм, который связан с поглощением паров воды в измерительном тракте.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Подготовленные для исследования образцы представлены в табл. 1. Принципиальное различие в общей многостадийной схеме отжига образ-

цов заключается в наличии (серии 1 и 2) или отсутствии (серия 3) начальной стадии BT1 отжига при 1000°C. В каждой серии представлены образцы, прошедшие одинаковый набор последующих после BT1 стадий термообработок.

Исходный (контрольный) Cz-n-Si (серия 1)

На контрольном материале была реализована “стандартная” схема отжига с дополнением финальной BT4-стадии. Свойства образцов исследовали постадийно с целью анализа их эволюции в процессе отжига. Спектры ФЛ образцов 1-1 и 1-2, прошедших первичный отжиг при 1000°C и последующие низкотемпературные стадии, показали только краевую люминесценцию и отсутствие пиков, связанных с кислородными преципитатами или структурными дефектами. Методом ПЭМ слабые деформации кристаллической решетки Si не были обнаружены. Этот результат подтверждает известные положения, что в Cz-Si в процессе отжига при температуре 650–800°C образуются термодоноры, которые создают безызлучательные центры и являются прекурсорами преципитатов, образующихся вместе с {113}-дефектами при более высокой температуре [19]. Как

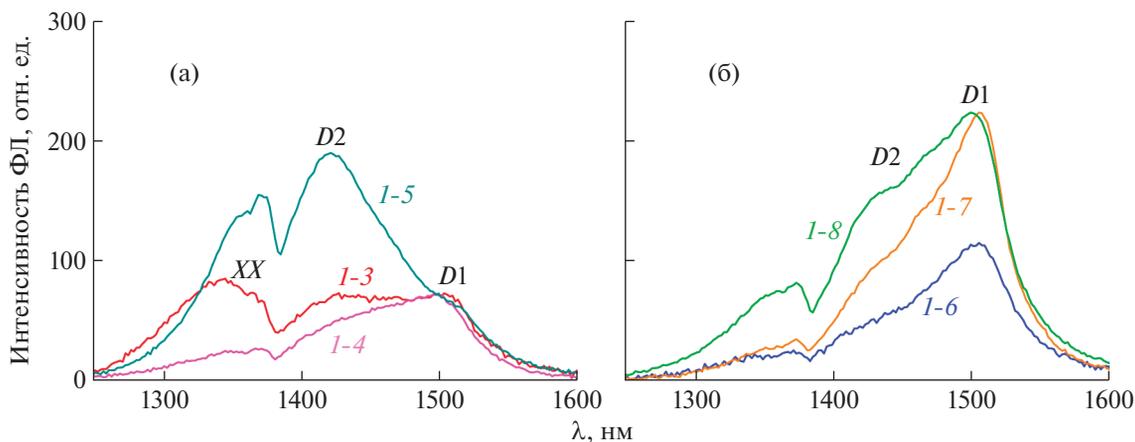


Рис. 1. Спектры ФЛ исходного Si (серия 1) после многостадийного отжига с финальной ВТ4-стадией в Ag (а) и хлорсодержащей атмосфере (б). Номенклатура образцов соответствует табл. 1.

видно, короткий (15 мин) отжиг при 1000°C не внес заметных изменений.

На образцах, прошедших “стандартную” термообработку, были выполнены финальные (ВТ4) отжиги при 1000°C с вариациями длительности и типа атмосферы. На рис. 1 показаны спектры ФЛ, сгруппированные по типу атмосферы отжига (Ag или хлорсодержащая). Отжиг в Ag в течение 6 ч (образец 1–3) приводит к появлению в спектре ФЛ (рис. 1а) неизвестного широкого пика (XX) с максимумом на длине волны 1345 нм, соответствующего, скорее всего, кластерам собственных межузельных атомов [5], и широкой полосы в диапазоне 1420–1500 нм, которая включает в себя линии D1 и D2 ДФЛ и, возможно, линию кислородных преципитатов на длине волны 1479 нм [7]. Увеличение длительности этой стадии отжига до 10 ч (образец 1–4) сопровождается снижением интенсивности всех пиков, кроме пика D1, который остается на том же уровне. Спектр ФЛ кардинально меняется в образце 1–5 с увеличенной до 10 ч длительностью отжига при 650°C на стадии зарождения кислородных преципитатов (НТ2). Интенсивность пика D2 существенно увеличивается по сравнению с образцом 1–3, а пика D1 остается на том же уровне.

На рис. 1б приведены спектры ФЛ аналогичного набора образцов, прошедших отжиг ВТ4 в хлорсодержащей атмосфере. Отжиг длительностью 6 ч на этой стадии (образец 1–6) сопровождается появлением только пика D1, его интенсивность увеличилась незначительно по сравнению со спектром образца 1–3. Асимметричность пика (более пологий спад со стороны меньших длин волн) типична для D1 в образцах, изготовленных с помощью различных технологических методов. Увеличение длительности финальной стадии отжига до 10 ч (образец 1–7) приводит к почти двукратному увеличению интенсивности пика D1 и

появлению пика D2. В спектре образца 1–8, которому отвечает более длительная стадия зарождения кислородных преципитатов ($650^{\circ}\text{C}/10$ ч), наблюдается усиление интенсивности излучения в области D2. Интенсивность пика D1 остается на прежнем уровне. Обращает на себя внимание тот факт, что в обоих наборах образцов возрастание интенсивности пика D2 коррелирует с увеличением концентрации мелких кислородных преципитатов, и, как следствие, межузельных микродефектов в матрице Si.

На рис. 2 показаны ПЭМ-изображения структурных дефектов в образце 1–6, отожженном с использованием хлорсодержащей атмосферы на финальной стадии ВТ4. Как видно, в приповерхностном слое сформировалась развитая система дефектов, состоящая преимущественно из крупных петель Франка и полных дислокаций, являющихся фрагментами длинных дислокационных полупетель. На темнопольных изображениях в глубине пластины на удалении более 5 мкм от поверхности наблюдаются крупные аморфные кислородные преципитаты пластинчатого типа (рис. 2б, 2в), среди которых изредка встречаются отрезки полных дислокаций, образовавшихся в результате призматического выдавливания. Очевидно, что эти преципитаты не попадают в область возбуждения люминесценции.

Имплантированный Cz-n-Si(O)

Многостадийный комплекс термообработок был применен к образцам имплантированного Si так, что образцы серии 2 прошли стадию ВТ1 обработки, а образцы серии 3 – нет. Спектры ФЛ образцов представлены на рис. 3.

Серия 2 образцов с начальной ВТ1 стадией отжига. Высокотемпературный отжиг имплантированных слоев Si обычно сопровождается класте-

ризацией собственных точечных дефектов с образованием микродефектов и петель Франка. Поэтому были исследованы свойства материала (образец 2-0), прошедшего только одну стадию отжига при температуре 1000°C в Ag. Спектр ФЛ образца 2-0 (рис. 3а) содержит только пики $D1$ и $D2$. По данным ПЭМ в имплантированном слое прошла активная генерация протяженных структурных дефектов (рис. 4а, 4в). В системе дефектов доминируют петли Франка с размерами 30–100 нм и плотностью $(1-3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а также полные дислокационные диполи длиной 300–1000 нм с плотностью $(1-3) \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Наблюдается также небольшая доля полных призматических петель – широких дислокационных диполей. Характерной особенностью наблюдаемых петель Франка независимо от их размеров является их сдвоенность, о чем свидетельствует парный контраст очерчивающих их дислокаций (вставка на рис. 4в). Образование таких сдвоенных петель связано с преципитатами кислорода, образующимися на дефекте упаковки первичной петли Франка и выступающих в роли центра зарождения вторичной петли меньшего размера [20]. Электронно-микроскопический контраст на дефектах, особенно на изображении продольного среза имплантированного слоя (рис. 4в), свидетельствует о декорировании всех дефектов кислородными преципитатами. Как следует из изображения поперечного среза (рис. 4а), свободные кислородные преципитаты образуются в матрице Si только в области нижней границы полосы дефектов (отмечено белыми стрелками) и в незначительной степени вблизи ее верхней границы, но отсутствуют среди протяженных дефектов. Этим объясняется точечный контраст на изображении продольного среза, отвечающий преципитатам.

Последующий отжиг (образец 2–1) при 650°C приводит к исчезновению линий $D1$ и $D2$ и появлению центров, соответствующих $\{113\}$ -дефектам и кислородным преципитатам (рис. 3а). После НТЗ-отжига (образец 2–2) при 800°C интенсивность пика 113 возрастает, снова появляется пик $D1$ практически той же интенсивности, но пик $D2$ не восстанавливается. Пик кислородных преципитатов не наблюдается, возможно, из-за широкого пика $D1$. Результаты ПЭМ (рис. 4) показывают, что в этих образцах продолжается распад твердого раствора кислорода. Процесс сопровождается дальнейшим декорированием протяженных дефектов и увеличением плотности и размеров преципитатов в области нижней границы полосы дефектов (рис. 4б, отмечено стрелкой). При этом ансамбль протяженных дефектов, их размеры и плотность изменяются незначительно. Наибольшую часть дефектов составляют петли Франка внедренного и вакансионного типа. На рис. 4г показано ВРЭМ-изображение (TITAN80-300) фрагмента петли Франка, наблюдавшейся в об-

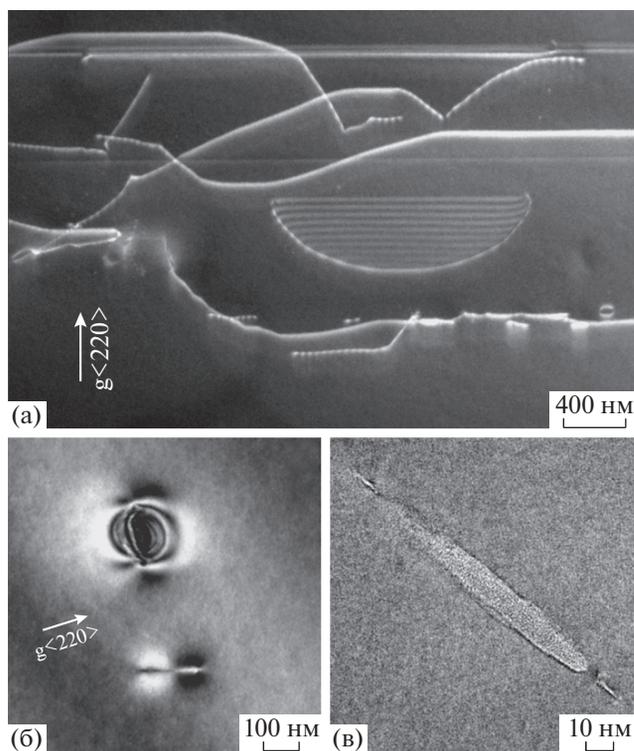


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения образца 1–6: а – дефекты в приповерхностном слое пластины в продольном срезе (100); б – кислородные преципитаты в глубине пластины в поперечном срезе $\{110\}$; в – ВРЭМ-изображение преципитата.

разе 2–2. Ее атомная структура обнаруживает сильно деформированный контраст, вызванный деформацией связей Si–Si за счет встраивания кислорода не только в ядро дислокации, но и в плоскость дефекта упаковки, что указывает на наличие большого количества примеси в дефекте.

Для остальных образцов после “стандартной” термообработки были выполнены финальные (ВТ4) отжиги при температуре 1000°C с вариациями длительности и атмосферы отжига. На рис. 3в представлены спектры образцов, отожженных в атмосфере Ag. Отжиг в течение 6 ч (образец 2–3) приводит к появлению в спектре ФЛ пиков $D1$ и $D2$. Увеличение длительности отжига до 10 ч на стадии зарождения кислородных преципитатов (образец 2–5) при аналогичной ВТ4-стадии приводит к снижению интенсивности всех пиков. Для этих двух образцов характерно соотношение интенсивностей пиков ДФЛ $D2 > D1$. Обратное соотношение интенсивностей пиков $D1 > D2$ регистрируется в образце 2–4 при увеличенной длительности финальной стадии отжига до 10 ч. Особенностью этого спектра является двукратное увеличение интенсивности пика $D1$, тогда как другие пики остались без изменения.

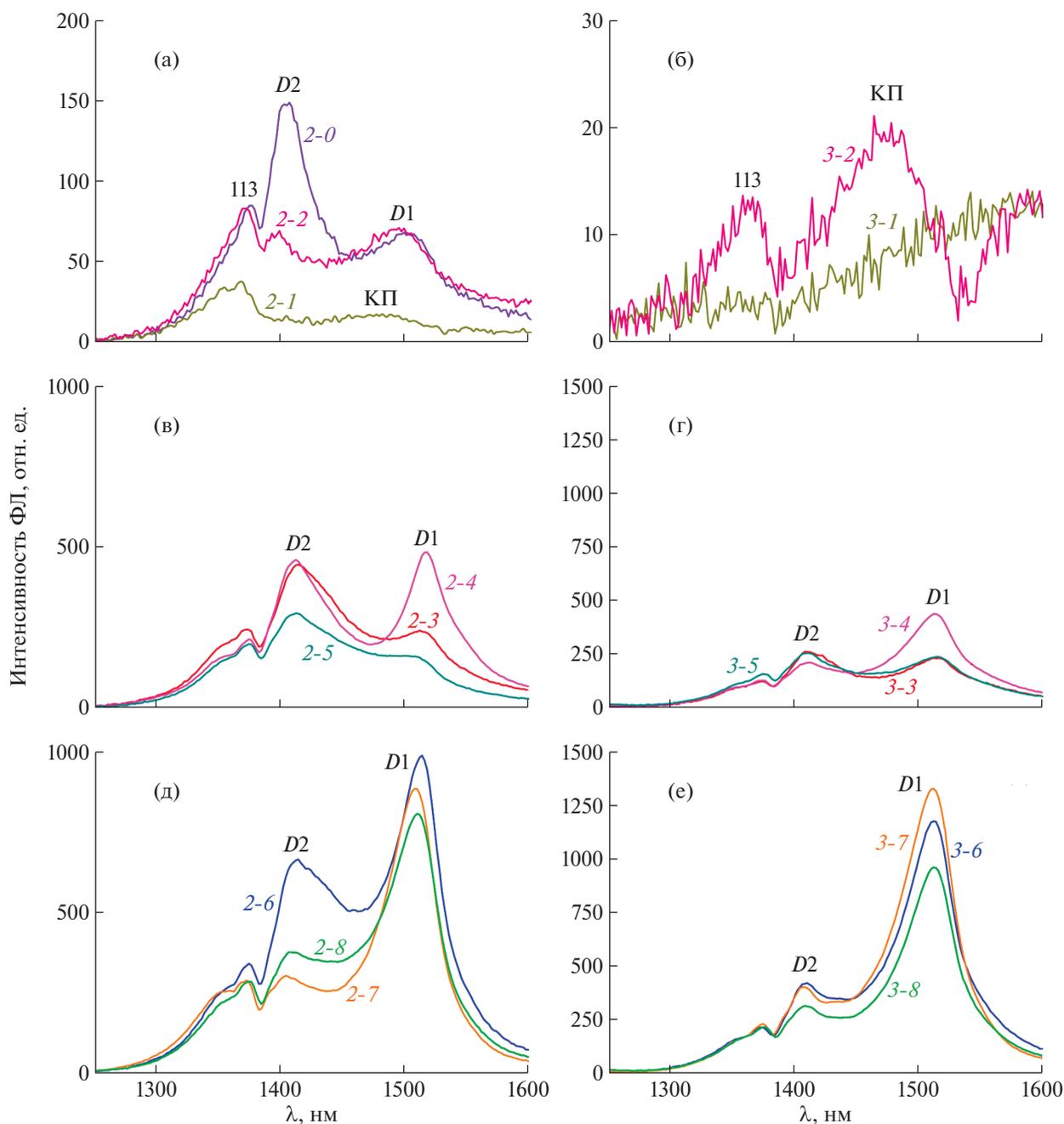


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов имплантированного Si серий 2 (а, в, д) и 3 (б, г, е): стадии “стандартного” отжига (а, б); многоступенчатый отжиг с ВТ4-стадией в Ag (в, г) и хлорсодержащей атмосфере (д, е). Номенклатура образцов соответствует табл. 1. Идентифицированные пики в спектрах обозначены знаками ДФЛ (*D1*, *D2*) или типа источников излучения (КП – кислородные преципитаты, 113 – стержнеобразные дефекты).

Набор спектров ФЛ образцов, отожженных в хлорсодержащей атмосфере (рис. 3д), демонстрирует аналогичный ход кривых и все отмеченные выше пики. Для всех трех спектров выполняется соотношение интенсивностей пиков $D1 > D2$, и интенсивность пика *D1* в этих образцах почти в 2 раза выше, чем в таких же образцах после отжига в Ag. Принципиальная разница между спектра-

ми ФЛ образцов, отожженных в разных атмосферах, заключается в том, что в случае хлорсодержащей атмосферы наибольшая интенсивность пика *D1* получена при меньшей (6 ч) длительности (образец 2–6), а в случае Ag – при увеличенной длительности ВТ4-стадии (образец 2–4). Оказалось, что более длительный (10 ч) отжиг в хлорсодержащей атмосфере приводит к заметному снижению

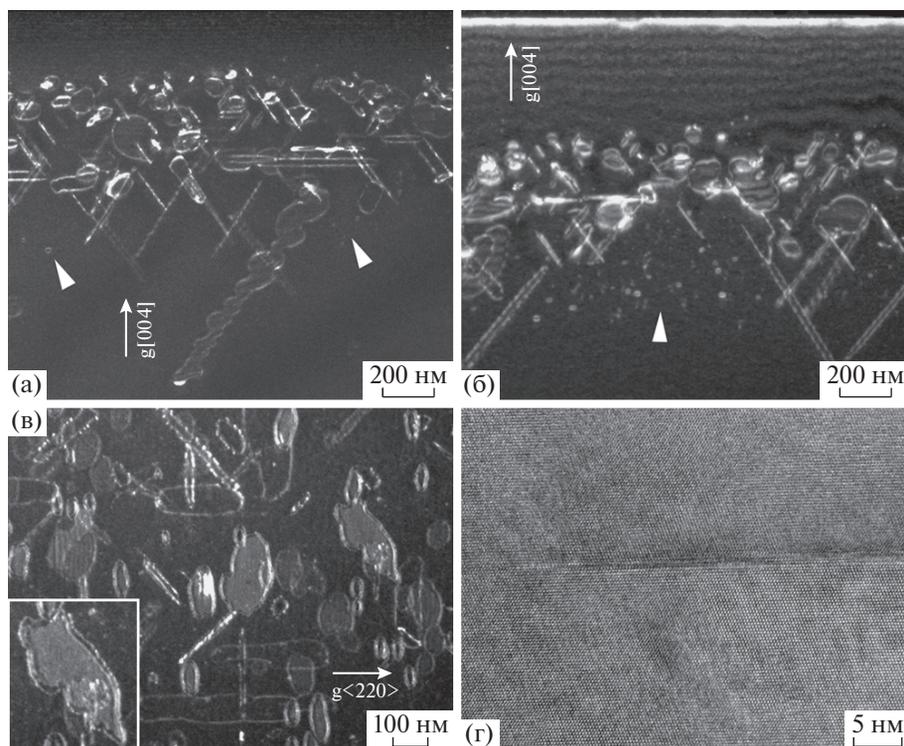


Рис. 4. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов 2–0 (а, в), 2–1 (б) и 2–2 (г): а, б, г – поперечные срезы {110}; в – продольный срез (100); г – ВРЭМ-изображение фрагмента петли Франка. На изображении а поверхность образца частично стравлена. Вставка на изображении в – увеличенный фрагмент этого изображения. Белыми стрелками на изображениях а, б отмечены области локализации крупных кислородных преципитатов.

интенсивности этого пика. Использование более длительного отжига на НТ2-стадии зарождения кислородных преципитатов способствует снижению интенсивности пика $D1$ на финальной стадии отжига независимо от типа атмосферы (образцы 2–5, 2–8). Что касается пика $D2$, то его интенсивность сильно снижается в обоих случаях использования более длительных стадий отжига НТ2 или ВТ4.

В рассматриваемых образцах происходят характерные изменения ансамбля структурных дефектов на финальной стадии отжига (рис. 5). В этих условиях петли Франка преимущественно разрастаются и трансформируются в полные призматические петли, за счет этого формируется нерегулярная пространственная дислокационная сетка. В случае атмосферы Ar (образец 2–3) наблюдаются значительное увеличение размеров и распространение к поверхности пластины отдельных петель Франка, сохраняющих двоячную конфигурацию (рис. 5а, 5в). В этом образце все структурные дефекты остаются декорированными кислородными преципитатами, а в области дна полосы дефектов значительно укрупняются свободные преципитаты в матрице, т.е. вне связи с дислокациями (рис. 5а). Это аморфные пластинчатые преципитаты размером до 60 нм, де-

монстрирующие такой же электронно-микроскопический контраст в различных дифракционных условиях, как кислородные преципитаты в исходном Cz-Si, показанные на рис. 2.

При отжиге в хлорсодержащей атмосфере аналогичные процессы происходят в Si более интенсивно благодаря потоку точечных дефектов с поверхности пластины. В связи с этим трансформация петель Франка в полные петли и их рост происходят более активно. В результате возникает большая плотность полных дислокаций в приповерхностном слое, свободном от кислородных преципитатов, вследствие характерного для имплантированной примеси распределения кислорода и последующего эффекта геттерирования кислорода дефектами (рис. 5б). В полосе дефектов расширение полных петель приводит к появлению дислокационных отрезков, свободных от кислородных преципитатов (отмечены стрелками на рис. 5г). Появление чистых (без преципитатов) дислокаций коррелирует со значительным увеличением интенсивности пика $D1$ в спектрах этих образцов.

Серия 3 образцов с начальной НТ2-стадией отжига. Для образца 3–1 начальная стадия отжига при температуре 650°C является единственной. В спектре ФЛ этого образца наблюдается широкая

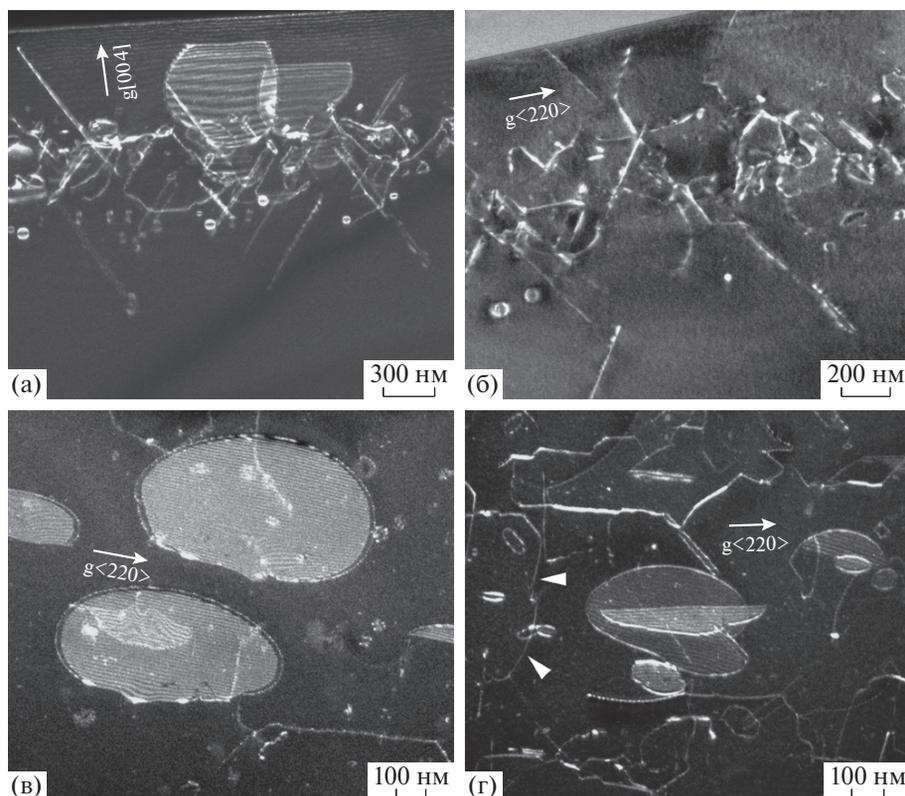


Рис. 5. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов 2–3 (а, в) и 2–6 (б, г); а, б – поперечные срезы $\{110\}$; в, г – продольные срезы (100) . Белыми стрелками на изображении (г) отмечены отрезки чистых (без кислородных преципитатов) дислокаций.

полоса с плавно нарастающей интенсивностью в диапазоне от 1350 до 1550 нм. Такой спектр характерен для образцов непосредственно после имплантации или при недостаточных температуре и/или времени отжига (рис. 3б). Последующий отжиг при 800°C (образец 3–2) приводит к появлению в спектре пиков с относительно малой интенсивностью, соответствующих $\{113\}$ -дефектам и кислородным преципитатам (1476 нм). ПЭМ-исследования показали, что структурные дефекты в образце 3–1, как и предполагалось, отсутствуют, а в образце 3–2 формируется развитый ансамбль дефектов. Темнопольные ПЭМ-изображения образца 3–2 (рис. 6а, 6в) свидетельствуют о возникновении в имплантированной области большой плотности свободных кислородных преципитатов в матрице Si ($\sim 10^{11}$ см $^{-2}$), сдвоенных петель Франка и дислокационных диполей, а также о декорировании всех протяженных дефектов преципитатами.

На рис. 7 представлены ВРЭМ-изображения петель Франка в имплантированном образце 3–2, отожженном при температурах 650/800°C. Несмотря на низкую температуру, в этих условиях образуются классические петли Франка внедренного типа, имеющие специфическую трехслой-

ную структуру, создаваемую в плоскостях $\{111\}$ внедренным слоем межузельных атомов, который встраивается в двойниковой конфигурации по отношению к матрице кремния с образованием двух слоев гексагонального кремния (рис. 7а). Количество чистых петель Франка без признаков декорирования кислородом невелико, наибольшая часть петель дает сложный контраст, свидетельствующий о сегрегации кислорода в виде мелких кластеров SiO_x в плоскости дефекта (рис. 7б). Очевидно, доля осевшего на дефектах кислорода в этом образце существенно ниже из-за наличия свободных преципитатов в матрице Si по сравнению с образцом, прошедшим первую стадию отжига при 1000°C. Длительный отжиг при 800°C сопровождается диффузией кислорода и точечных дефектов примерно с одинаковой скоростью, поэтому одновременно формируются и укрупняются кислородные преципитаты и растут петли Франка. В результате происходит как зарождение петель Франка на преципитатах, так и декорирование растущих петель кислородными преципитатами. На рис. 8а показано ВРЭМ-изображение мелкого аморфного преципитата SiO_x , сформировавшегося вблизи петли Франка. Определенный по ПЭМ-изображениям в слабом пучке средний размер свободных преципитатов состав-

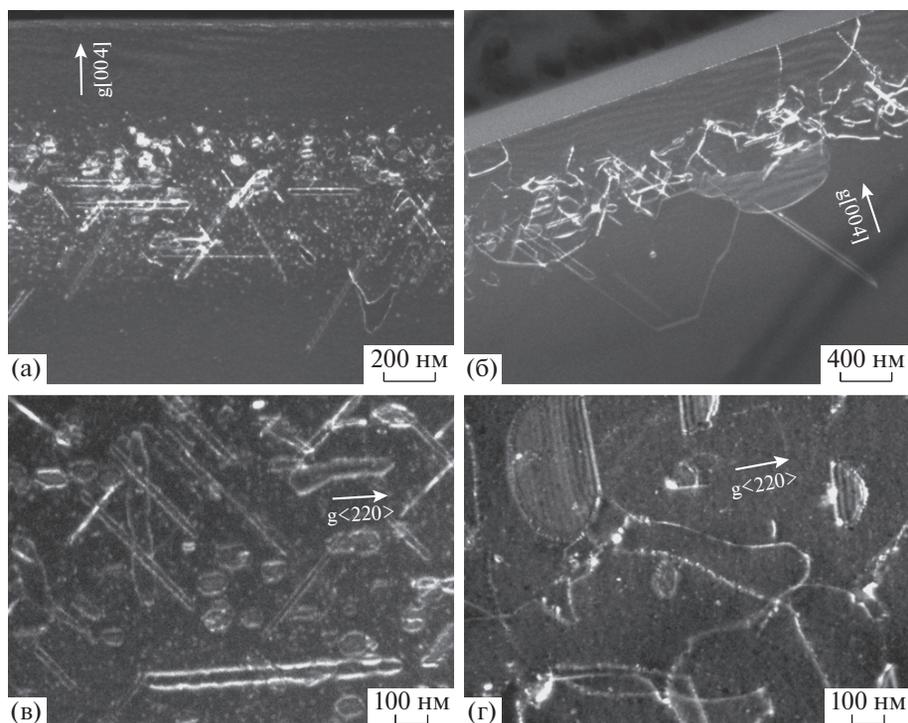


Рис. 6. Темнопольные ПЭМ-изображения образцов 3–2 (а, в) и 3–6 (б, г): а, б — поперечные срезы {110}; в, г — продольные срезы (100).

ляет 10 нм. Исходя из плотности преципитатов и их размера концентрация атомов кремния и кислорода в преципитатах оценивается не более 3×10^{18} и $6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Поскольку при имплантации было внедрено $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ атомов кислорода, основная доля кислорода сосредоточена не в свободных преципитатах, а на протяженных дефектах, в том числе в плоскости петель Франка. Данная оценка объясняет, почему нет принципиального различия ВРЭМ-изображений петель Франка во всех образцах этой серии.

Как следует из анализа люминесцентных и структурных данных, в образце 3–2 ДФЛ ($D1/D2$) отсутствует полностью в слое с достаточно большой плотностью петель Франка и дислокационных диполей, сильно декорированных кислородом. В таком случае можно сделать заключение, что регистрируемый на длине волны 1476 нм сигнал отвечает свободным кислородными преципитатам в матрице Si.

Финальные отжиги при 1000°C также были выполнены с вариациями длительности и атмосферы. Соответствующие спектры ФЛ представлены на рис. 3г, 3е. Они демонстрируют аналогичный ход кривых в сравнении с соответствующими образцами серии 2, прошедших ВТ1-отжиг. Сохраняется та же тенденция в изменении интенсивности пиков $D1$ и $D2$ с увеличением длительности стадии зарождения преципитатов (НТ2) и

финальной стадии отжига. Среди образцов, отожженных на ВТ4-стадии в Ar (рис. 3г), также наибольшая интенсивность пика $D1$ получена при увеличении длительности финальной стадии. Однако в случае отжига в хлорсодержащей атмосфере ситуация изменилась (рис. 3е). В образцах серии 3 наибольшая интенсивность пика $D1$ была получена при увеличении длительности финальной стадии (образец 3–7), тогда как в образцах серии 2 — при короткой (6 ч) стадии (образец 2–6). Результаты ПЭМ-исследования образцов серии 3,

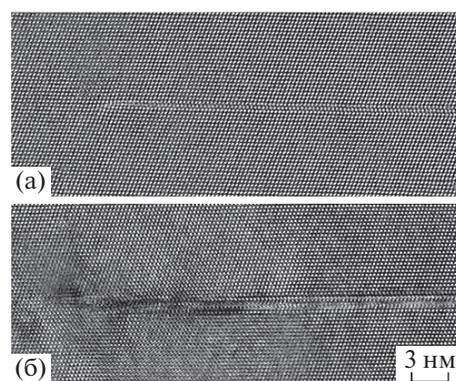


Рис. 7. ВРЭМ-изображения (ТИТАН 80-300) “чистой” (а) и “загрязненной” кислородом (б) дислокационных петель Франка на поперечном срезе {110} в образце 3–2.

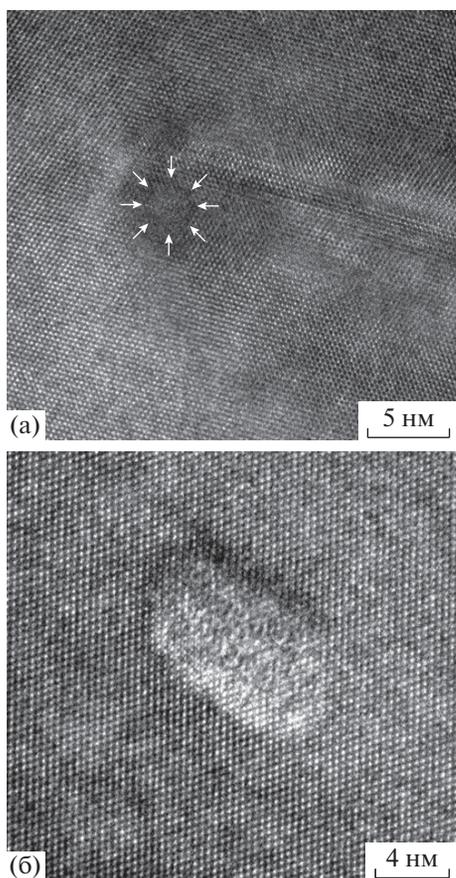


Рис. 8. ВРЭМ-изображение (TITAN 80–300) кислородного преципитата в имплантированном Si: а – связанного с петлями Франка (выделен стрелками), отжиг при 800°C (образец 3–2); б – свободного, сохранившегося в матрице Si после отжига в хлорсодержащей атмосфере при 1000°C (образец 3–6).

прошедших финальный отжиг при температуре 1000°C, свидетельствуют также (как и в случае образцов серии 2) об увеличении размеров петель Франка и полных дислокационных петель, сегменты которых распространяются до поверхности образца, пересекая область чистого (без кислородных преципитатов) слоя Si (рис. 6б, 6г). Вместе с тем в пределах полосы дефектов наблюдается значительное снижение плотности свободных преципитатов в матрице Si, что указывает на растворение части преципитатов и перенос кислорода на структурные дефекты. Остаточные свободные преципитаты также представляют собой аморфное образование (рис. 8б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты работы свидетельствуют о том, что наблюдаемое разнообразие спектров ДФЛ определяется главным образом взаимодействием дислокаций с кислородными преципитатами. Ключевыми факторами такого взаимодействия явля-

ются концентрация преципитатов в матрице Si и порядок их взаимодействия с дислокациями и петлями Франка: расширение петель или распространение дислокаций в насыщенной преципитатами матрице Si; одновременное протекание процессов зарождения и роста структурных дефектов и преципитатов; растворение мелких преципитатов и диффузия кислорода на уже созданные в Si структурные дефекты.

Взаимодействие кислородных преципитатов с дефектами по первому механизму реализуется в условиях относительно малой концентрации кислорода ($8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в исходном монокристаллическом Cz-Si в процессе финального отжига при температуре 1000°C. Образование петель Франка и трансформация их в полные дислокационные петли (рис. 2) приводят к появлению в спектрах D1-пика, более интенсивного в случае отжига в хлорсодержащей атмосфере, поскольку при таком отжиге процессы дефектообразования протекают более интенсивно. Увеличение длительности отжига в хлорсодержащей атмосфере приводит к двукратному увеличению интенсивности D1-пика (рис. 1б) из-за увеличения плотности дислокаций при той же концентрации кислородных преципитатов. Увеличение концентрации термодоноров (как прекурсоров кислородных преципитатов) в матрице Si за счет увеличения длительности отжига при 650°C приводит к увеличению интенсивности и уширению пика D2 независимо от атмосферы отжига на финальной стадии, тогда как интенсивность пика D1 практически не меняется по сравнению с образцами 1–3 и 1–6 с номинальной схемой отжига 1000°C (15 мин)/650°C (7 ч)/800°C (4 ч)/1000°C (6 ч).

В имплантированном Si с концентрацией кислорода $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, прошедшем многостадийный отжиг с начальной ВТ1-стадией, реализуется более сложное взаимодействие дислокаций с кислородными преципитатами (по второму и третьему механизмам). Вследствие высокой концентрации кислорода и точечных дефектов в имплантированном материале первый короткий (15 мин) отжиг при 1000°C сразу приводит к образованию развитой системы протяженных дефектов, сильно декорированных кислородом. На этой стадии на дефекты осаждается наибольшая часть атомов кислорода из твердого раствора. И только в области верхней и нижней границ полосы дефектов формируются свободные кислородные преципитаты. В спектре ФЛ этого образца доминируют линии D1 и D2 (рис. 3а). На следующей НТ2-стадии достаточно длительного (7 ч) отжига при температуре 650°C продолжается распад твердого раствора кислорода, приводящий к усилению декорирования дефектов кислородом в условиях, когда система протяженных дефектов практиче-

ски не изменяется. Следствием этого процесса является погасание линий $D1/D2$.

В имплантированном Si, прошедшем много-стадийный отжиг с начальной НТ2-стадией (серия 3 образцов), реализуется иной смешанный вариант взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами. На следующей стадии низкотемпературного отжига (800°C) в пределах имплантированной области одновременно, но с разной скоростью диффузии кислорода и меж-узельных атомов, происходит рост преципитатов, зарождение на них и дальнейший рост протяженных структурных дефектов. В результате все структурные дефекты (петли Франка, дислокационные диполи и полные дислокационные петли) также оказываются декорированными кислородными преципитатами. Степень декорирования этих дефектов оказывается настолько велика, что в спектрах ФЛ пики $D1$ и $D2$ не наблюдаются. Дальнейший отжиг этих образцов на ВТ4-стадии при температуре 1000°C сопровождается растворением преципитатов в матрице Si и диффузией кислорода к дислокациям. Однако расширение дислокационных петель, включая распространение их к поверхности, приводит к появлению свободных от кислорода участков дислокаций. В результате в спектрах ФЛ появляются интенсивные пики $D1$ и $D2$.

Справедливость утверждения, что появление интенсивных пиков $D1/D2$ в спектрах ДФЛ связано с образованием чистых (без кислорода) дислокаций или отрезков дислокаций, подтверждается особенностями изменения интенсивности пика $D1$ в зависимости от условий проведения многостадийного отжига. Так, при выполнении ВТ4-отжига в Ag наибольшая интенсивность пика $D1$ достигается при увеличении длительности этой стадии до 10 ч независимо от наличия или отсутствия в общей схеме первой стадии отжига при температуре 1000°C (рис. 3б). Этот эффект объясняется тем, что темп роста дислокационных петель в Ag не столь велик, как в случае хлорсодержащей атмосферы, и требуется больше времени для выхода петель на чистые (без преципитатов) участки матрицы Si. Проведение финальной стадии отжига в хлорсодержащей атмосфере способствует более быстрому росту дислокационных петель за счет дополнительного потока собственных точечных дефектов с поверхности пластины. Поэтому в образце 2–6, в котором матрица Si в пределах полосы дефектов практически свободна от преципитатов из-за ВТ1-отжига, достигается наибольшая интенсивность пика $D1$ при 6 ч длительности ВТ4-стадии. А при наличии большой плотности свободных кислородных преципитатов в области полосы дефектов (образец 3–7) наибольшая интенсивность пика $D1$ достигается при большей (10 ч) длительности этой стадии (рис. 3д, 3е), что также связано с преодолением дополнительных

препятствий для выхода дислокаций на чистые участки матрицы. И, наоборот, увеличение концентрации преципитатов в имплантированной области за счет более длинной стадии отжига при 650°C (НТ2) приводит к существенному снижению интенсивности ДФЛ во всех образцах, т.е. при всех схемах отжига.

Что касается собственного излучения кислородных преципитатов, то удалось наблюдать пик на длине волны 1476 нм в двух образцах имплантированного Si на начальных стадиях отжига: короткого при температуре 1000°C (образец 2–0) и длительного низкотемпературного отжига 650°C (7 ч)/ 800°C (4 ч) (образец 3–2). Данное излучение связано непосредственно со свободными аморфными пластинчатыми преципитатами. Важно отметить, что в обоих случаях одновременно наблюдалось гашение линий $D1/D2$ вследствие декорирования дислокаций кислородными преципитатами, что явно способствовало выявлению слабого пика от кислородных преципитатов. Этот факт указывает на то, что в большинстве спектров ДФЛ уширение пиков в области между линиями $D1$ и $D2$ может быть связано с излучением кислородных преципитатов.

Отметим, что в спектрах ФЛ всех исследованных образцов отсутствуют пики $D3/D4$, характерные для расщепленных скользящих дислокаций, поскольку все протяженные дефекты в исследуемом материале призматического типа. Интенсивность $D1$ -линии более чем в 5 раз выше в имплантированном кислородом Si по сравнению с монокристаллическим Cz-Si при одинаковых условиях термообработки образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для уточнения роли кислородных преципитатов в формировании спектров ДФЛ в Si выполнено комплексное исследование структуры и люминесцентных свойств имплантированных ионами кислорода образцов Cz-Si, подвергнутых многостадийному термическому отжигу. С помощью методов ФЛ и ПЭМ прослежена эволюция спектров ФЛ, а также кислородных преципитатов и структурных дефектов на каждой стадии отжига.

В результате исследования установлено, что структура спектров ФЛ образцов, прошедших сложную термообработку при различных сочетаниях температуры, длительности и атмосферы отжига на разных стадиях, определяется особенностями взаимодействия дислокаций с кислородными преципитатами. Декорирование дислокаций кислородными преципитатами приводит к снижению интенсивности линий $D1$ и $D2$, вплоть до полного их погасания по мере развития процесса декорирования. Интенсивная линия $D1$ связана с чистыми (без кислородных преципитатов) дисло-

кациями. Кислородные преципитаты, декорирующие дислокации, не проявляют собственной люминесценции. Излучение на длине волны 1476 нм связано со свободными, не взаимодействующими с дислокациями, аморфными кислородными преципитатами.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Наноструктуры” ИФП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sauer R., Weber J., Stolz J. et al.* // Appl. Phys. A. 1985. V. 36. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/BF00616453>
2. *Weber E.R., Alexander H.* // J. Phys. Colloq. 1983. V. 44 (C4). P. C4–319.
<https://doi.org/10.1051/jphyscol:1983438>
3. *Coffa S., Libertino S., Spinella C.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 321.
<https://doi.org/10.1063/1.125733>
4. *Schmidt D.C., Svensson B.G., Seibt M. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 2309.
<https://doi.org/10.1063/1.1288020>
5. *Giri P.K.* // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. P. 638.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/6/027>
6. *Sobolev N.A., Kalyadin A.E., Shek E.I. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2017. V. 214. № 7. P. 1700317.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201700317>
7. *Binetti S., Somaschini R., Le Donne A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 13247.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/48/375>
8. *Giri P.K., Galvagno G., La Ferla A. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2000. V. 71. P. 186.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00372-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00372-4)
9. *Fedina L.I., Gutakovskii A.K., Shamirzaev T.S.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 053106.
<https://doi.org/10.1063/1.5011329>
10. *Pizzini S., Binetti S., Le Donne A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 211910.
<https://doi.org/10.1063/1.2206874>
11. *Yang Y., Bao J., Wang Ch., Aziz M.J.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 123109.
<https://doi.org/10.1063/1.3436572>
12. *Штейнман Э.А., Терещенко А.Н., Резник В.Я.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследование. 2007. № 6. С. 26.
13. *Pizzini S., Guzzi M., Grilli E., Borionetti G.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 10131.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/49/312>
14. *Aseev A., Fedina L., Hoehl D., Barsch H.* Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium. Berlin: Academy Verlag, 1994. 152 p.
15. *Takeda S., Kahyama M., Ibe K.* // Philos. Mag. A. 1994. V. 70. P. 287.
<https://doi.org/10.1080/01418619408243186>
16. *Tajima M., Iwata Y., Okayama F. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 113523.
<https://doi.org/10.1063/1.4728194>
17. *Sobolev N.A., Aruev P.N., Kalyadin A.E. et al.* // AIP Conf. Proc. 2014. V. 90. P. 1583.
<https://doi.org/10.1063/1.4865611>
18. *Sobolev N.A., Kalyadin A.E., Shek E.I. et al.* // Mater. Today: Proc. 2018. V. 5. P. 14772.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.03.067>
19. *Kot D., Mchedlidze T., Kissinger G., von Ammon W.* // ECS J. Solid State Sci. Techn. 2013. V. 2. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1149/2.013301>
20. *Beaufort M.F., Garem H., Lépinoux J.* // Philos. Mag. A. 1994. V. 69. № 5. P. 881.
<https://doi.org/10.1080/01418619408242526>

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.4:628.9.037

ТРАНСФОРМАЦИИ СТРУКТУРЫ ЯДРА ДИСЛОКАЦИЙ В Si И ИХ СВЯЗЬ С ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

© 2021 г. Л. И. Федина^{1,*}, А. К. Гутаковский¹, В. И. Вдовин¹, Т. С. Шамирзаев¹¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

*E-mail: fedina@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

В результате облучения *in situ* в высокоразрешающем электронном микроскопе, моделирования и расчета изображений показано, что встраивание собственных межузельных атомов в область растяжения ядра любой дислокации сопровождается их упорядочением в виде “кластероподобных” {111}-, {001}- и {113}-дефектов, обеспечивающих релаксацию ядра. Это впервые позволило визуализировать структуру ядра недиссоциированной 60°-ной дислокации двух типов – скользящей 60_{sh}^o и сидячей 60_{gl}^o, сосуществующих при пластической деформации Si. Показано, что встраивание межузельных атомов в ядро дислокаций коррелирует с ростом только линии D2 в спектре фотолюминесценции, а полные сидячие дислокации $a/2\langle 110 \rangle$ с ядром, состоящим из спаренных 5/7-звенных атомных колец без оборванных связей, отвечают за появление линии D1. Такое универсальное ядро возникает при слиянии двух 60_{sh}^o-дислокаций в процессе их скольжения в пересекающихся плоскостях {111}, переходе 60_{sh}^o → 60_{gl}^o и трансформации дислокации Франка в полную.

DOI: 10.31857/S0023476121040068

ВВЕДЕНИЕ

Фотолюминесценция (ФЛ) дислокаций в Si, обусловленная излучательной рекомбинацией электронов и дырок на дислокационных центрах [1], несмотря на многолетние исследования, остается плохо понятой из-за многообразия дислокаций и их трансформаций, затрудняющих установление корреляций между структурой дислокаций и ФЛ. Это явление было открыто в 1976 г. Н.А. Дроздовым и соавт. в пластически деформированном Si с помощью ФЛ-спектроскопии [2]. В ФЛ-спектре Si были обнаружены четыре полосы излучения, названные по положению их максимумов линиями D1 (0.812), D2 (0.875), D3 (0.937) и D4 (1.00 эВ). Практический интерес к ФЛ дислокаций связан с возможностью ее использования для создания Si-светодиодов, излучающих в диапазоне ~1.5–1.6 мкм (0.812 эВ) [3], которые могут быть интегрированы в технологию КМОП (комплементарная структура металл–оксид–полупроводник) [4].

Из четырех линий, обнаруженных в пластически деформированном Si, природа линий D3/D4 считается установленной и связанной с диссоциацией скользящих 60°-ных дислокаций [5–7]. Однако природа линий D1/D2 вызывает вопросы, поскольку их появление не зависит от способа

введения дислокаций [1–5, 8, 9], хотя структура и механизмы образования дислокаций принципиально отличаются. Так, дислокации, введенные ионной имплантацией и отжигом, являются сидячими и не могут диссоциировать. Поэтому в спектрах ФЛ наблюдаются только линии D1/D2 [9].

При пластической деформации Si структура 60°-ных дислокаций различается в зависимости от скольжения в “перетасованном” наборе плоскостей {111} (между бислоями) и “скользящем” наборе (внутри бислоя) [10]. В первом случае скольжение осуществляется посредством недиссоциированных дислокаций перетасованного набора – 60_{sh}^o, а во втором – с помощью диссоциированных дислокаций 60_{dis}^o. Скольжение 60_{dis}^o-дислокаций связано с кинетическими ограничениями для движения кинков (перегибов) частичных дислокаций Шокли и поэтому реализуется при повышенных температурах [7]. В [11] показано, что предположительно 60_{sh}^o-дислокации, введенные в Si при комнатной температуре, оптически неактивны. Однако их отжиг приводит к появлению спектра ФЛ со всеми линиями D1–D4 [12]. Это указывает на переход дислокаций из перетасованного в скользящий набор (60_{sh}^o → 60_{gl}^o) и их диссоциацию (60_{gl}^o → 60_{dis}^o). Как предполагалось в [13], для этого необходима эмиссия атома

из ядра 60_{sh}° , обеспечивающая его “переползание” в скользящий набор плоскостей $\{111\}$. Согласно [13], ядро 60_{sh}° должно состоять из восьмизвенного кольца с одной оборванной связью, а ядро 60_{gl}° — из сдвоенных 5/7-звенных атомных колец (ядро 5/7). С помощью отжига *in situ* 60_{sh}° -дислокаций в электронном микроскопе при использовании слабого пучка показано, что их диссоциация реализуется локально, преимущественно на криволинейных участках дислокаций [14]. Большая часть дислокационной линии остается недиссоциированной. Поэтому факт появления линий $D1/D2$ после отжига 60_{sh}° -дислокаций, скользящих по одной системе плоскостей $\{111\}$ [12], указывает на существование участков дислокаций 60_{gl}° , которые из-за кинетических ограничений [7, 15] избегают диссоциации и становятся оптически активными. Расчеты из первых принципов для алмазной решетки предполагают высокую стабильность ядра 60_{gl}° -дислокации за счет реконструкции атомных связей вдоль дислокационной линии [16].

Применение высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) для анализа структуры дислокаций в релаксированных полупроводниковых гетеросистемах обнаруживает два типа сидячей 90° -ной дислокации Ломера со структурой ядра 5/7-звенного (L_{sh}) и одиночного восьмизвенного кольца (L_{gl}) с двумя оборванными связями [17, 18]. Эта дислокация, как известно, возникает за счет взаимодействия двух 60° -ных дислокаций, скользящих в пересекающихся плоскостях $\{111\}$ [19]. Поэтому существование двух типов дислокации Ломера, L_{sh} и L_{gl} , косвенно подтверждает наличие двух типов 60° -ной дислокации — 60_{sh}° и 60_{gl}° . Однако экспериментально существование 60_{gl}° -дислокации не подтверждено. Более того, согласно расчетам *ab initio* [20], для 60° -ной дислокации существуют четыре возможные конфигурации ядра: $S1$, $S2$, $S3$ и G , принадлежащие перетасованному (S) и скользящему (G) наборам. Из этих четырех конфигураций лишь самое метастабильное ядро $S1$, соответствующее ядру 60_{sh}° , предложенному в [13], является подвижным в Si. Остальные три ядра — $S2$, $S3$ и G — сидячие, причем самый стабильный — G -тип со структурой ядра, соответствующей 60_{gl}° .

С учетом такого патологического разнообразия дислокаций в Si [10], сосуществующих в кристалле, задача выявления природы линий $D1/D2$ кажется нерешаемой. Кроме того, из расчетов *ab initio* следует, что эти линии могут быть связаны с кластерами собственных межузельных атомов (I_s) в ядре дислокаций, состоящими из трех (I_3) и четырех (I_4) атомов [21, 22]. I_3 соответствует короткой цепочке $\langle 110 \rangle$ из трех атомов, а I_4 — плоскому кластеру, лежащему в плоскости $\{001\}$. Впервые

встраивание отдельных, не связанных между собой цепочек $\langle 110 \rangle I_s$ в растянутую часть ядра дислокаций Франка в плоскости $\{111\}$ с упорядочением (2×1) за счет реконструкции связей наблюдалось при облучении *in situ* методом ВРЭМ [23]. Такой дефект, названный $\{111\}$ -дефектом, в сечении (110) характеризуется последовательностью сдвоенных пятизвенных и одиночных восьмизвенных атомных колец. Показано, что образование $\{111\}$ -дефекта в ядре дислокации обеспечивает его релаксацию, так что вектор Бюргера уменьшается от $a/3\langle 111 \rangle$ до $a/8\langle 111 \rangle$. Фактически каждая цепочка I_s в (2×1) структуре визуализируется на ВРЭМ-изображении $[110]$ как “ I_3 -кластер”, формирующий сдвоенные пятизвенные кольца [21, 22]. Для сохранения валентности атомы вдоль цепочки I_s попарно связаны, как в I_3 -кластере, а их число определяется временем облучения [23]. Возможность использования облучения *in situ* методом ВРЭМ для решения проблемы линий $D1/D2$ продемонстрирована в [24], где связь $D2$ -линии с упорядочением I_s в ядре 60_{sh}° дислокаций получила подтверждение. Это позволило визуализировать структуру ядра 60_{sh}° , состоящего из восьмизвенного кольца с оборванной связью. Однако вопрос визуализации 60_{gl}° -дислокации при пластической деформации и ее возможный вклад в $D1$ -линию остался открытым.

Цель настоящей работы — поиск универсального дислокационного ядра в Si, способного объяснить появление линии $D1$ в спектрах ФЛ независимо от способа введения дислокаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания дислокационных петель Франка и полных дислокаций применяли имплантацию ионов Si^+ , B^+ , O^+ с энергией 30–50 кэВ (доза 4×10^{14} и 10^{16} см^{-2}) с последующим отжигом при $T = 900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Скользящие дислокации в кремнии, полученном методом зонной плавки (Fz-Si), были введены с помощью пластической деформации при срыве роста кристалла (реализация термошока). Их плотность составляла $10^6\text{--}10^8 \text{ см}^{-2}$. ВРЭМ-анализ и облучение *in situ* электронами проведены в микроскопе JEM4000EX с энергией 400 кэВ при комнатной температуре и плотности потока электронов $\sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Соответствующие спектры ФЛ в Fz-Si были получены до и после облучения поверхности образца площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ внешней электронной пушкой с энергией 350 кэВ, доза $\sim 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Коммерческая программа HyperChem-8.0 и программа MUSLI [25] использованы для создания релаксированных моделей и расчета ВРЭМ-изображений дислокаций в ячейке размером $102 \times 102 \times 112 \text{ \AA}$. ФЛ возбуждали Ag^+ -лазером на длине волны $\lambda = 488 \text{ нм}$ и регистри-

ровали при температуре образца 4.2 К с помощью Ge *p-i-n*-фотодиода EI-L.

Структура и фотолюминесценция скользящих 60°-ных дислокаций. На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение 60°-ной дислокации в Fz-Si, полученное в слабом пучке, которое демонстрирует отсутствие ее диссоциации. ВРЭМ-изображение такой дислокации в сечении (110) показано на рис. 1б. Контур Бюргерса, построенный по изображению, дает вектор $\mathbf{b} = a/2\langle 110 \rangle$, лежащий в плоскости {111} и соответствующий скользящей 60°-ной дислокации. Ее теоретическое ВРЭМ-изображение показано на вставке рис. 1б. Для расчета изображения использована модель дислокации 60_{sh}° (рис. 2а), предложенная в [13]. Из сравнения экспериментального и расчетного ВРЭМ-изображений следует их хорошее соответствие друг другу, что предполагает адекватность используемой модели. Однако построить структуру ядра 60_{sh}° -дислокации по ВРЭМ-изображению невозможно, и она может быть другой.

Чтобы понять, можно ли различить два типа ядра недиссоциированной 60°-ной дислокации, в дополнение к существующей модели 60_{sh}° была создана модель 60_{gl}° и проведен сравнительный анализ их расчетных ВРЭМ-изображений (рис. 2). ВРЭМ-изображения были получены при двух дефокусировках – оптимальной, по Шерцеру, и вдаль от нее при толщине кристалла 6.2 нм, когда структура ядер 60_{sh}° и 60_{gl}° прямо проецируется на плоскость изображения (110) (атомные колонки темные). Можно видеть, что небольшие различия в изображениях ядер 60_{sh}° и 60_{gl}° наблюдаются только в оптимальных условиях (рис. 2б и 2д). Эти различия исчезают вдаль от дефокусировки по Шерцеру из-за инверсии изображений (рис. 2в, 2е). Это означает, что экспериментально различить 60_{sh}° - и 60_{gl}° -дислокации достаточно трудно.

Другие возможности для анализа структуры ядер 60_{sh}° - и 60_{gl}° -дислокаций открываются при использовании ВРЭМ-облучения *in situ* (рис. 1в, 1г). В этом случае ВРЭМ-изображения демонстрируют образование всех известных упорядоченных структур I_s в плоскостях {111}, {001} и {113} [23, 26, 27] в растянутой части ядра наблюдаемых 60°-ных дислокаций. Эти дефекты, как известно, возникают в Si и в отсутствие дислокаций при облучении электронами и легкими ионами вплоть до $T \sim 700^\circ\text{C}$ [26]. Очевидно, что деформационное поле ядра дислокаций служит центром зарождения метастабильных форм I_s . Из-за наличия кинетических ограничений для встраивания межузельных атомов в узловое положение в экстраплоскости дислокаций, заканчивающиеся в ядре [28], межузельные атомы могут лишь накапливаться в области ядра дислокаций при $T \sim 20^\circ\text{C}$. Два типа метастабильных дефектов, {111} и {001}, отражают

факт наличия этих полуплоскостей в ядре 60°-ной дислокации. Образование {113}-дефектов носит более сложный характер, связанный с совместной кластеризацией вакансий и межузельных атомов [29–31]. Спектры ФЛ после облучения внешней электронной пушкой демонстрируют возрастание только $D2$ -линии, тогда как интенсивность $D1$ -линии не изменяется (рис. 1д, сплошная линия 2). Это подтверждает прямую связь возникновения упорядоченных кластеров собственных межузельных атомов в ядре дислокаций и появления $D2$ -линии.

Встраивание I_s в ядро обеспечивает не только его релаксацию, но и визуализацию – возможность построить структуру ядра поверх ВРЭМ-изображения. На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные ВРЭМ-изображения (001)-дефекта, возникающего вблизи ядра 60°-ной дислокации, вместе с его моделью, построенной по экспериментальному изображению. Хотя в эксперименте структура (001)-дефекта не достигает равновесного состояния за короткое время облучения в отличие от используемой для расчета изображения релаксированной модели экспериментальное изображение хорошо согласуется с расчетным. На рис. 3б отчетливо видно, что ядро 60°-ной дислокации состоит из восьмизвенного кольца, соответствующего ядру 60_{sh}° -дислокации. Множественные I_s в виде плоских I_4 -кластеров, лежащих в плоскости (001), упорядочиваются вблизи ядра и создают сверхструктуру (2×1). Каждый I_4 -кластер на ВРЭМ-изображении представлен парой атомов, связанных с матрицей двойными пятизвенными кольцами. Связи между парами атомов в соседних слоях на ВРЭМ-изображении [110] не отображаются. Такая конфигурация кластера полностью соответствует *ab initio*-расчетам [21, 22]. Молекулярно-динамические расчеты показывают, что {001}-дефекты могут возникать как при растяжении кристалла, так и в отсутствие деформаций [32].

Подобное упорядочение (2×1) межузельных атомов можно видеть на рис. 4 для {111}-дефекта, присоединенного к ядру другой 60°-ной дислокации, с той лишь разницей, что здесь межузельные атомы формируют цепочки $\langle 110 \rangle$ (аналогичные цепочке атомов в I_3 -кластере [21, 22]). Вдоль длинной сплошной цепочки пары атомов связываются между собой, формируя четырехатомные кластеры, которые на ВРЭМ-изображении не отображаются. Контур Бюргерса, построенный по ВРЭМ-изображению дислокации, показывает, что она является скользящей (рис. 4б), поскольку ее вектор Бюргерса лежит в плоскости {111}. Однако модель, нарисованная по изображению, обнаруживает ядро $5/7$, которое соответствует 60_{gl}° -дислокации [16]. Это подтверждает, что присоединение межузельных атомов к ядру дислокации способствует его релаксации и ВР-

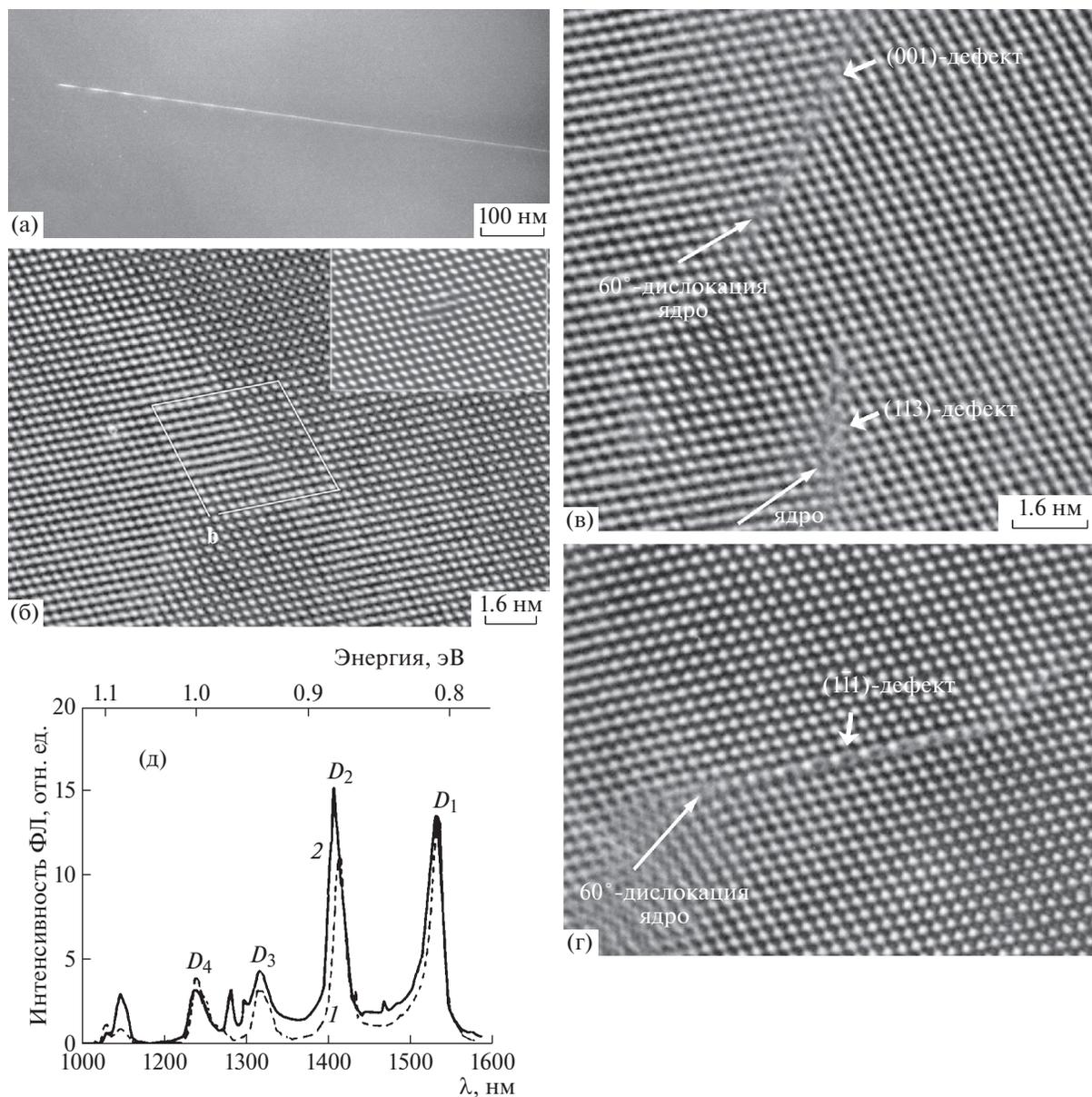


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а), полученное в слабом пучке, и ВРЭМ-изображения в сечении (110) 60° -ной дислокации в Fz-Si до (б) и после (в, г) кратковременного ($\sim 1-2$ мин) электронного облучения *in situ* в микроскопе JEM-4000EX при комнатной температуре. На вставке – расчетное ВРЭМ-изображение 60°_{sh} -дислокации (толщина кристалла 9.3 нм, величина дефокусировки -45 нм). Ромб из белых линий (б) очерчивает контур Бюргерса, дислокации, а стрелки (в, г) указывают на положение ядра дислокаций. Спектры ФЛ Fz-Si (д) до (1) и после (2) электронного облучения внешней импульсной пушкой.

ЭМ-визуализации. Тот факт, что дислокации 60°_{sh} и 60°_{gl} сосуществуют в пластически деформированном Si, позволяет заключить, что линия $D1$ может быть связана как с 90° -ной дислокацией Ломера L_{sh} , возникающей при слиянии 60°_{sh} -дислокаций в процессе их скольжения, так и с самой дислокацией 60°_{gl} , поскольку обе они характеризуются ядром $5/7$ с реконструкцией связей в ядре 60°_{gl} вдоль дислокации.

Структура и фотолюминесценция дислокаций в ионно-имплантированном Si. Образование и рост дислокационных петель Франка межзельного типа в Si при имплантации ионов хорошо исследованы [26]. Эти петли являются высокотемпературной формой скоплений межзельных атомов в плоскостях $\{111\}$, структура которых соответствует 90° -ным сидячим дислокациям с вектором Бюргерса $a/3\langle 111 \rangle$ (90°_{fr}). Встраивание межзельных атомов в двойниковой конфигурации обес-

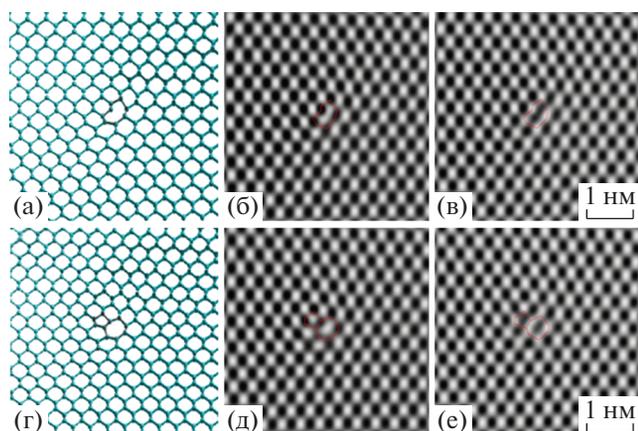


Рис. 2. Структурные модели и расчетные ВРЭМ-изображения в сечении (110) 60°_{sh} -дислокации (а, б, в) и 60°_{gl} -дислокации (г, д, е). Параметры расчета: толщина образца 6.2 нм, ускоряющее напряжение 400 кВ, коэффициент сферической aberrации 1 мм, дефокусировка -36 нм (б, д) и -103 нм (в, е). Линиями обозначены конфигурации ядер 60°_{sh} и 60°_{gl} .

печивает появление дефекта упаковки в плоскости 90°_{fr} -петли. При достижении определенного размера 90°_{fr} -петля теряет стабильность и трансформируется в полную призматическую петлю с вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$ [33]. Этот процесс, как известно, связан со скольжением двух дислокаций Шокли в плоскости петли [34]. Однако структуру возникающих при имплантации полных дислокаций никогда не исследовали. Увеличение их доли в имплантированном Si сопровождается ростом интенсивности D1-линии [9].

На рис. 5а, 5б показаны соответственно темнопольное ПЭМ- и ВРЭМ-изображения петель Франка в Si, введенных имплантацией ионов Si^+ (доза $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и отжигом при $T = 1000^\circ\text{C}$. Как видно на ВРЭМ-изображении, вблизи ядра 90°_{fr} сразу возникает $\{111\}$ -дефект, аналогичный такому же вблизи ядра 60°_{gl} (рис. 1г). Спектр ФЛ образца, показанный на рис. 5в, демонстрирует слабую оптическую активность 90°_{fr} -дислокаций.

В Si, имплантированном ионами B^+ и O^+ (доза $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) после отжига при $T = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$, наблюдается смесь 90°_{fr} -петель и полных петель, а также длинных дислокационных диполей (рис. 6а, 6б). Эти диполи формируются в результате трансформации $\{113\}$ -дефектов при превышении температуры их стабильности $T \sim 700^\circ\text{C}$ [26]. На ВРЭМ-изображении 90°_{fr} -дислокации в Si, введенной имплантацией ионов O^+ и отжигом при 1000°C (рис. 6в), обнаруживается небольшой $\{111\}$ -дефект вблизи ее ядра. Это изображение получено в микроскопе JEM-2010FX при ускоряющем напряжении 200 кВ, исключаящем генера-

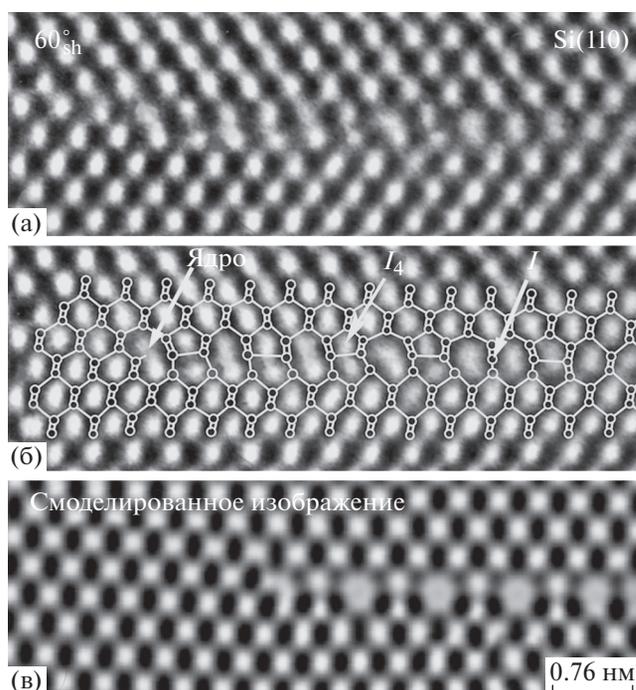


Рис. 3. Экспериментальные (а, б) и расчетное (в) ВРЭМ-изображения (001)-дефекта, присоединенного к ядру 60°_{sh} , вместе с моделью, построенной по изображению (б). Параметры расчета: дефокусировка -40 нм, толщина кристалла 6.2 нм. Стрелки слева направо указывают на ядро 60°_{sh} , полный I_4 -кластер и дефект реконструкции в плоскости (001) дефекта соответственно.

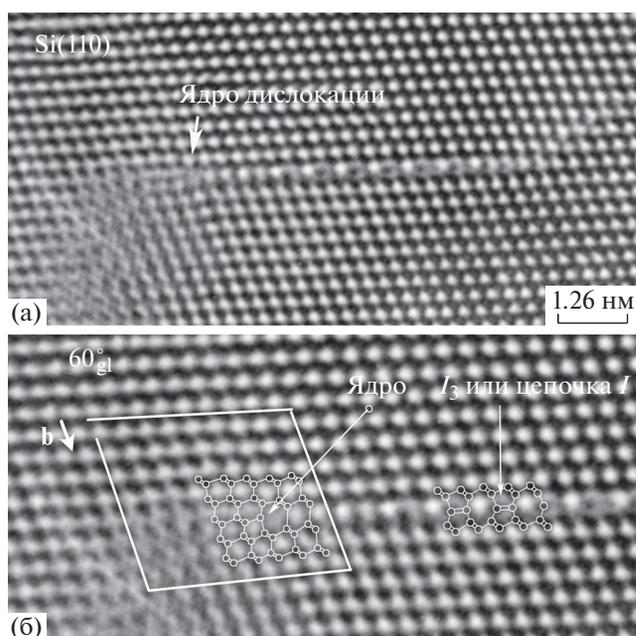


Рис. 4. Экспериментальные ВРЭМ-изображения 60°_{gl} -дислокации с присоединенным к его ядру $\{111\}$ -дефектом (а) и модель, построенная по изображению (б). Контур Бюргерса дислокации и положение I_3 -цепочек (I_3 -кластеров) в плоскости $\{111\}$ -дефекта обозначены ромбом и стрелкой соответственно.

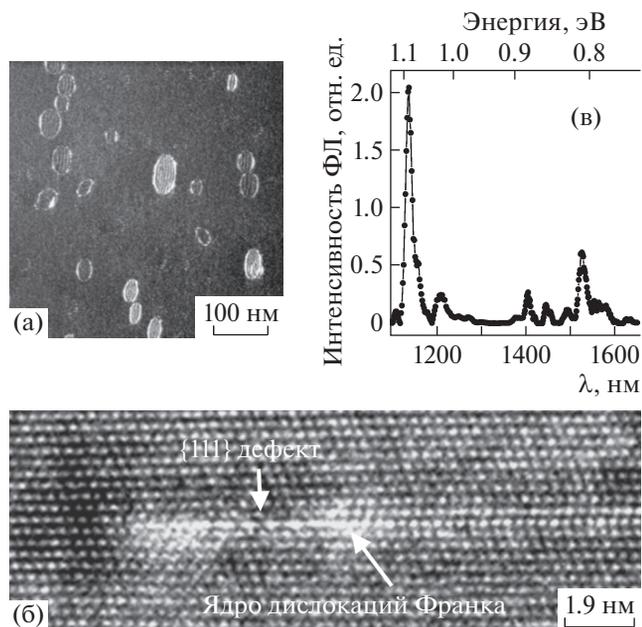


Рис. 5. ПЭМ-изображение (а) и ВРЭМ-изображение в сечении (110) (б) дислокаций Франка, введенных в Si имплантацией ионов Si⁺ и отжигом при 1000°C. Спектр ФЛ образца (*T* = 5 К) (в).

цию точечных дефектов в микроскопе при комнатной температуре [35]. Это означает, что {111}-дефект образовался непосредственно при отжиге Si. Среди различных метастабильных форм *I_s* {111}-дефект является самым стабильным; его энергия не превышает ~0.3 эВ/атом [23], тогда как для {113}-дефекта энергия составляет ~1 эВ/атом [26]. Поэтому {111}-дефекты в ионно-имплантированном Si должны вносить основной вклад в линию *D2* (рис. 6д).

ПЭМ- и ФЛ-анализ показывают, что трансформация 90°-петель в полные сопровождается ростом интенсивности линии *D1* (рис. 6д). Из сравнения рис. 6д и 5в следует, что интенсивность *D1*-линии, соответствующая смеси полных петель и диполей, в 40 раз превышает интенсивность линии, обусловленной 90°-петлями в Si, имплантированном ионами Si⁺. Более того, при имплантации В⁺ и отжиге при *T* = 900°C, когда в Si наблюдаются исключительно 90°-петли (рис. 6а), ФЛ полностью отсутствует (рис. 6д, кривая 3). Это указывает на то, что 90°-дислокации оптически неактивны.

На рис. 6г представлено ВРЭМ-изображение полной дислокации в Si, которое характеризуется

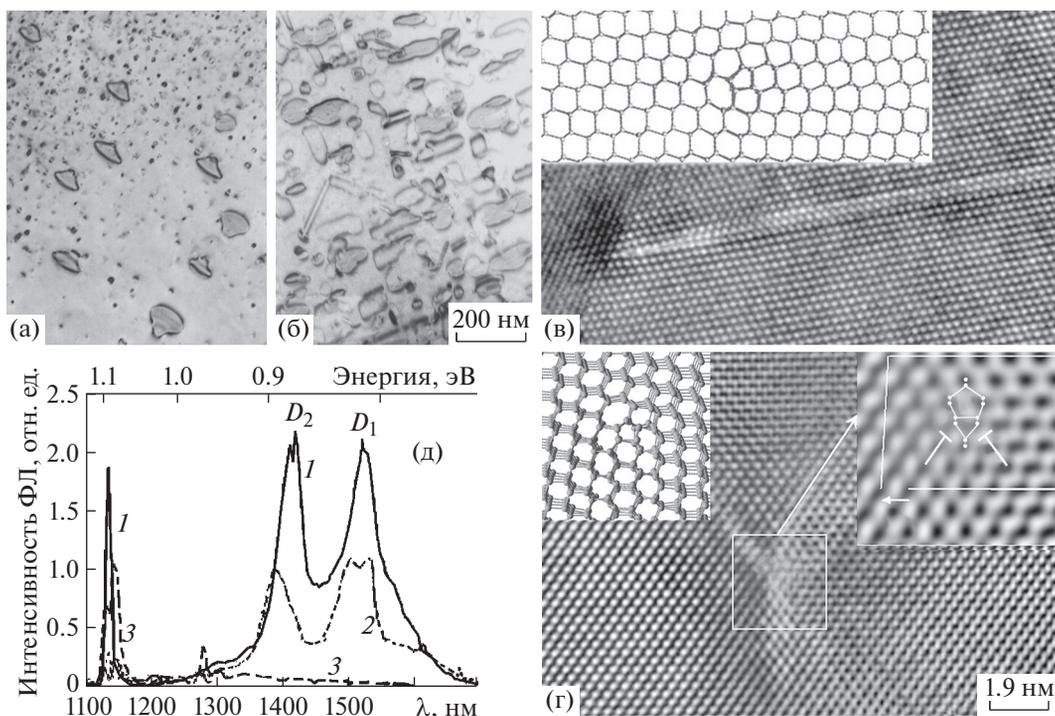


Рис. 6. ПЭМ-изображение в сечении (001) (а, б) и ВРЭМ-изображения в сечении (110) дислокации Франка (в) и полной дислокации (г), введенных имплантацией ионов В⁺ и О⁺ при 900°C (а) и 1000°C (б, в, г). На вставках – компьютерные модели 90°-дислокации и полной дислокации соответственно. Вставка справа (г) – увеличенное ВРЭМ-изображение ядра полной дислокации. Спектры ФЛ (д) в Si, имплантированном ионами О⁺ (1, 2) и В⁺ (3) (доза 10¹⁶ см⁻²) после отжига при 900°C (2, 3) и 1000°C (1), *T* = 4.2 К.

наличием сильных деформаций вокруг ядра. На увеличенном ВРЭМ-изображении области ядра (рис. 6г, вставка справа) можно видеть две экстраплоскости $\{111\}$, заканчивающиеся в ядре, которые при замыкании связей образуют ядро $5/7$, соответствующее структуре 90° -ной дислокации Ломера L_{sh} . Контур Бюргерса, построенный вокруг дислокации, подтверждает, что ее вектор Бюргерса \mathbf{b} не лежит в плоскости $\{111\}$ и соответствует L_{sh} .

Модель полной дислокации, возникающей после трансформации 90°_{fr} -дислокации, представлена на вставке рис. 6г. Для моделирования этого процесса была использована программа NureChem-8.0. Реализация скольжения двух частичных дислокаций Шокли в плоскости 90°_{fr} -петли (рис. 6в) выше и ниже внедренного слоя межузельных атомов в двойниковой конфигурации действительно приводит к образованию ядра $5/7$, соответствующего структуре L_{sh} . Ядро модели также демонстрирует значительные деформации, не позволяющие дать четкую двумерную проекцию.

Из сравнения моделей 90°_{fr} и L_{sh} (рис. 6в и 6г, вставки) видно, что оба ядра состоят из $5/7$ -звенных атомных колец, однако только L_{sh} дает $D1$ -линию в спектрах ФЛ (рис. 6д). Основное различие между ними заключается в том, что две одинаковые “алмазные” экстраплоскости $\{111\}$ заканчиваются в ядре L_{sh} , тогда как в ядре 90°_{fr} одна из них является дефектом упаковки. Наличие дефекта упаковки в ядре 90°_{fr} -дислокации, как показано многомасштабными *ab initio*-расчетами [36], приводит к исчезновению ее оптической активности за счет смещения дислокационного уровня на край зоны проводимости в Si. Для L_{sh} -дислокации в запрещенной зоне Si возникает уровень ~ 0.2 эВ.

Наблюдаемое в спектре ФЛ расщепление линии $D1$ между 0.812 и 0.830 эВ (рис. 6д, кривая 2) связано с образованием оксидных преципитатов высокой плотности ($\sim 10^{11}$ см $^{-2}$) в Si, имплантированном высокой дозой ионов O^+ . Аналогичная особенность ФЛ, обусловленная преципитатами кислорода, наблюдалась в [37].

Таким образом, на основе детального анализа структуры дислокаций в ионно-имплантированном Si и их ФЛ однозначно установлено, что полные дислокации, обладающие структурой ядра L_{sh} ($5/7$) без оборванных связей, отвечают за появление $D1$ -линии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований подтверждено существование 60°_{gl} -дислокации со структурой ядра $5/7$ в пластически деформиро-

ванном Si. Это позволяет сформулировать концепцию универсальной конфигурации ядра дислокаций в виде спаренных $5/7$ -звенных атомных колец без оборванных связей для объяснения появления линии $D1$ в спектре ФЛ независимо от способа введения дислокаций. Такое ядро возникает при слиянии двух 60°_{sh} -дислокаций в процессе их скольжения в пересекающихся плоскостях $\{111\}$, переходе $60^\circ_{sh} \rightarrow 60^\circ_{gl}$ и трансформации дислокации Франка в полную. Тот факт, что упорядочение межузельных атомов наблюдается вблизи ядра любой дислокации независимо от ее оптической активности, указывает на отсутствие связи линий $D1$ и $D2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-30023) с использованием оборудования ЦКП “Наноструктуры” Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kveder V., Kittler M.* // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 590. P. 29. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.590.29>
2. *Drozdov N.A., Patrino A.A., Tkachev V.D.* // JETP Lett. 1976. V. 23. P. 597.
3. *Kveder V., Badylevich M., Steinman E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2106. <https://doi.org/10.1063/1.1689402>
4. *Reiche M., Kittler M.* // Crystals. 2016. V. 6. P. 74. <https://doi.org/10.3390/cryst6070074>
5. *Sauer R., Weber J., Stolz J. et al.* // Appl. Phys. A. 1985. V. 36. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BF00616453>
6. *Wessel K., Alexander H.* // Philos. Mag. 1977. V. 35. P. 1523. <https://doi.org/10.1080/14786437708232975>
7. *Kolar H.R., Spence J., Alexander H.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 4031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.4031>
8. *Steinman E.A., Vdovin V.I., Yugova T.G. et al.* // Semicond. Sci. Technol. 1999. V. 14. P. 582.
9. *Sobolev N.A., Gusev O.B., Shek E.I. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 3326. <https://doi.org/10.1063/1.121593>
10. *Rabier J.* // Philos. Mag. A. 2013. V. 93. P. 162. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.691217>
11. *Pizzini S., Binetti S., Le Donne A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 211910. <https://doi.org/10.1063/1.2206874>
12. *Tereshchenko A.N., Steinman E.A., Rabier J.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2011. V. 281. P. 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/281/1/012020>
13. *Hornstra J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 5. P. 129.
14. *Saka H., Yamamoto K., Arai S. et al.* // Philos. Mag. 2006. V. 86. P. 4841. <https://doi.org/10.1080/14786430600764898>

15. *Li Z., Picu R.C.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 083519. <https://doi.org/10.1063/1.4793635>
16. *Blumenau A.T., Heggie M.I., Fall C.J. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 205205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.205205>
17. *Wang Y., Ruterana P., Kret S. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 100. P. 262110. <https://doi.org/10.1063/1.4731787>
18. *Wen C.* // *Microsc. Microanal.* 2017. V. 23. P. 449. <https://doi.org/10.1017/S1431927617000137>
19. *Lomer W.M.* // *Philos. Mag.* 1951. V. 42. P. 334.
20. *Pizzagalli L., Godet J., Brochard S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 065505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.065505>
21. *Jones R., Coomer B.J., Goss J.P. et al.* // *Phys. Status Solidi. B.* 2000. V. 222. P. 133. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200011\)222:1<133::AID-PSSB133>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200011)222:1<133::AID-PSSB133>3.0.CO;2-D)
22. *Blumenau A.T., Jones R., Öberg S. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 187404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.187404>
23. *Fedina L., Gutakovskii A., Aseev A. et al.* // *Philos. Mag. A.* 1998. V. 77. P. 423. <https://doi.org/10.1080/01418619808223762>
24. *Fedina L.I., Gutakovskii A.K., Shamirzaev T.S.* // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 053106. <https://doi.org/10.1063/1.5011329>
25. *Chuvilin A., Kaizer U.* // *Ultramicroscopy* 2005. V. 104. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.03.003>
26. *Aseev A., Fedina L., Hoehl D. et al.* Clusters of Interstitial Atoms in Silicon and Germanium. Berlin: Academy Verlag, 1994. 152 p.
27. *Takeda S., Kahyama M., Ibe K.* // *Philos. Mag. A.* 1994. V. 70. P. 287. <https://doi.org/10.1080/01418619408243186>
28. *Fedina L.I., Aseev A.L.* // *Phys. Status Solidi. A.* 1986. V. 95. P. 517. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210950220>
29. *Fedina L.I., Gutakovskii A.K., Latyshev A.V. et al.* // *Advances in Semiconductor Nanostructures.* Elsevier, 2017. Ch. 16. 527 p.
30. *Fedina L.I., Song Se Ahn, Chuvilin A.L. et al.* // *Microsc. Microanal.* 2013. V. 19 (S5). P. 32. <https://doi.org/10.1017/S1431927613012294>
31. *Sobolev N.A., Kalyadin A.E., Shek E.I. et al.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2017. V. 214. № 7. P. 1700317. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700317>
32. *Kapur S.S., Sinno T.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 045205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045205>
33. *Litvin L.V., Fedina L.I., Aseev A.L.* // *Phys. Chem. Mech. Surf.* 1989. V. 6. P. 100. (in Russian)
34. *Hirt J.P., Lothe J.* Theory of Dislocations. Wiley: New York, 1982. 862 p.
35. *Fedina L., Aseev A.L., Denisenko S.G., Smirnov L.S.* // *Mater. Sci. Forum.* 1986. V. 10–12. P. 1123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.10-12.1123>
36. *Xie W., Bang J., Zhang S.B.* // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 2. № 1. P. 51. <https://doi.org/10.1080/21663831.2013.859639>
37. *Binetti S., Pizzini S., Leoni E. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. P. <https://doi.org/10.1063/1.1497450>

АНОМАЛЬНО ВЫСОКИЕ ЗНАЧЕНИЯ МОДУЛЯ ВЕКТОРА БЮРГЕРСА
ВИНТОВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ
НИТРИДА ГАЛЛИЯ© 2021 г. Д. А. Кириленко^{1,*}, К. П. Котляр²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: demid.kirilenko@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Представлены результаты структурных исследований нитевидных нанокристаллов GaN, содержащих винтовые дислокации. Обнаружено, что длина вектора Бюргерса дислокаций может достигать значения 5 нм, т.е. многократно превышать параметр ячейки c нитрида галлия. Образование таких дислокаций в некоторых случаях приводит к появлению упорядоченной последовательности базальных дефектов упаковки с периодом 1.3–3.9 нм.

DOI: 10.31857/S002347612104010X

ВВЕДЕНИЕ

Винтовые дислокации являются одним из характерных видов протяженных дефектов, возникающих при гетероэпитаксии нитрида галлия. Особенностью винтовых дислокаций в нитевидных нанокристаллах (ННК) является наличие положения устойчивого равновесия линии дислокации вдоль центральной оси кристалла. При этом энергия структуры с дислокацией очевидно выше в сравнении с бездефектной, что, например, приводит к отсутствию краевых дислокаций, которые эффективно покидают объем нанокристалла в силу близости свободной поверхности. Устойчивость винтовых дислокаций в ННК обусловлена тем, что под воздействием возникающих полей напряжений возникает кручение кристалла вдоль его оси, так называемое “кручение Эшелби” (рис. 1), которое делает смещение дислокации из центра кристалла энергетически невыгодным [1].

Величина самого кручения α [рад/м] описывается выражением

$$\alpha = \frac{b}{S}, \quad (1)$$

где b – модуль вектора Бюргерса дислокации, S – площадь поперечного сечения ННК. При этом форма сечения слабо влияет на величину кручения, например разница в случае гексагонального или круглого сечения составляет $\sim 1.5\%$ [2]. Отметим, что величина кручения зависит только от геометрических характеристик структуры и не зависит от упругих свойств материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе представлены результаты исследования винтовых дислокаций в ННК нитрида галлия, выращенных по технологии пар-жидкость-кристалл с помощью метода осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) [3]. Ось ННК совпадает с направлением $[0001]$, огранка выполнена плоскостями типа $\{1\bar{1}00\}$. В этом случае особенностью метода роста являлось формирование специального шероховатого буферного слоя титана, следствием чего явилась высокая частота наличия винтовых дислокаций в данных ННК.

Структурные исследования проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм).

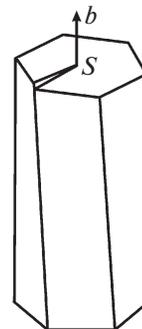


Рис. 1. Кручение Эшелби в ННК с осевой винтовой дислокацией.

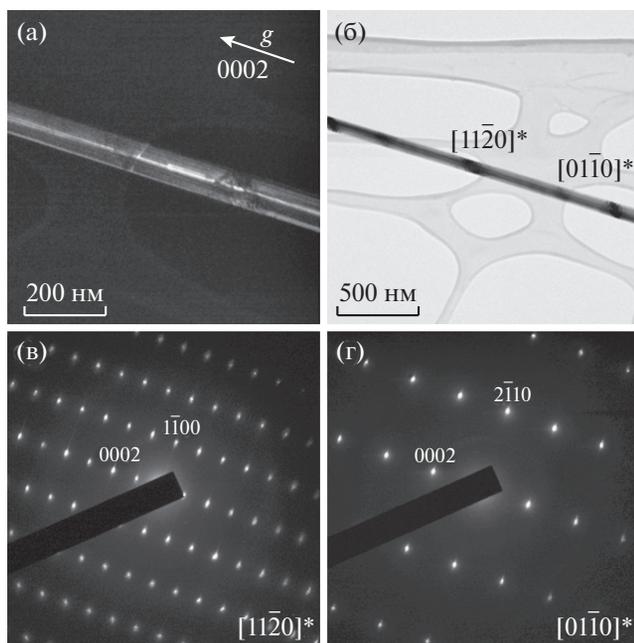


Рис. 2. Нитевидные нанокристаллы с винтовой дислокацией: а – темнопольное изображение ННК в действующем отражении 0002; б – светлопольное изображение ННК, более темные участки соответствуют ориентациям кристаллической структуры осями зон с малыми индексами параллельно электронному пучку; в, г – картины электронной дифракции от соответствующих участков ННК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Винтовая дислокация в ННК проявляется не только на изображениях, полученных в режиме дифракционного контраста, но и в виде кручения кристалла, приводящего к соответствующим закономерным изменениям картин электронной дифракции [4], включая равномерное движение линий Кикучи в поперечном направлении при движении вдоль оси ННК. Также наблюдается последовательное чередование участков, ориентированных осями зон типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ и $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ вдоль электронного пучка (рис. 2).

Согласно формуле (1) произведение αS должно соответствовать модулю вектора Бюргерса b винтовой дислокации. Кручение α может быть определено по расстоянию между соседними участками ННК, ориентированными некоторыми осями зон структуры нитрида галлия, определяемыми по картинам электронной дифракции. Например, угол между ближайшими друг к другу направлениями типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ и $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ составляет $30^\circ = \pi/6$ рад; если расстояние между участками ННК, ориентированными данными направлениями параллельно электронному пучку, составляет L , то кручение будет равно $\alpha = \pi/(6L)$. Площадь сечения может быть определена по наблюдаемой на электронно-микроскопическом снимке ширине

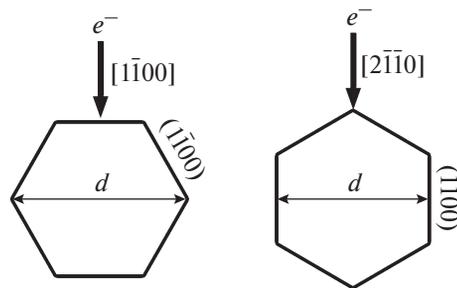


Рис. 3. Схема, показывающая различие в наблюдаемых толщинах d ННК в зависимости от его локальной ориентации.

ННК d по формуле $S = \frac{3\sqrt{3}}{8}d^2$ для случая наблюдения оси зоны типа $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ или $S = \frac{\sqrt{3}}{2}d^2$ для случая оси зоны $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ с учетом того, что данные ННК огранены плоскостями типа $\{1\bar{1}00\}$ (рис. 3).

Измерения, основанные на наблюдаемом кручении Эшелби, показали, что модуль вектора Бюргерса винтовых дислокаций в исследованных ННК принимает значения в диапазоне 1–5 нм, т.е. существенно превышает параметр c элементарной ячейки кристаллической решетки нитрида галлия, составляющий 0.52 нм.

Примечательно, что некоторые из исследованных ННК демонстрируют особый вид структуры с периодической последовательностью дефектов упаковки в базовой плоскости (0001). Обнаружены структуры с периодом следования дефектов упаковки 5, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 15 монослоев GaN(0001). На рис. 4 представлены примеры изображений и картин электронной дифракции таких ННК.

Подтверждением того, что такая структура возникает вследствие особого значения вектора Бюргерса винтовой дислокации, является соотношение наблюдаемого периода следования дефектов упаковки L_{SF} и длины вектора Бюргерса, измеренного по кручению Эшелби, как представлено на рис. 5. Также в левой части рисунка приведены данные для ННК, в которых дефекты упаковки отсутствуют.

Таким образом, наблюдается сильное соответствие между периодом следования дефектов упаковки и длинами векторов Бюргерса винтовых дислокаций, что дополнительно подтверждает достоверность полученных anomalously high values of the latter. Как видно из рис. 5, статистический разброс измерений вектора Бюргерса достаточно велик и не позволяет определить его с точностью до монослоя. Тем не менее можно предположить, что основным механизмом возникновения периодических дефектов упаковки является образование частичных винтовых дислокаций с полувеликим вектором Бюргерса, рав-

стороны, образование дислокаций такого типа может быть обусловлено сравнительно высокой шероховатостью поверхности буферного слоя, на котором осуществляется рост ННК, что, вероятно, может приводить к непосредственному образованию многослойных зерен винтовой формы вблизи локальных резких перепадов высот величиной 1–5 нм в результате того, что ростовая поверхность не может из-за этого сохранить свою непрерывность.

Таким образом, механизм роста ННК определяется винтовыми дислокациями подобно аналогичным примерам [8, 9] с тем отличием, что значения модулей вектора Бюргера сравнительно велики. При этом значительный интерес представляет отсутствие полых трубок вдоль линии дислокаций, радиус которых теоретически должен достигать в данном случае единиц и даже десятков нанометров [10, 11].

Широкий диапазон возможных значений b винтовых дислокаций определяет разброс высот соответствующих ступеней на ростовой грани, что, вероятно, приводит к значительному различию скоростей роста и объясняет значительный разброс длин, а также высокие скорости роста ННК. Причем обнаруженные аномальные значения вектора Бюргера винтовых дислокаций позволяют предположить возможность существования аналогичных дислокаций с $b \gg c$ в тонких пленках или объемных кристаллах GaN, а равно и в других III-нитридных структурах, особенно в случае роста, основанного на образовании трехмерных островков на начальных этапах. При этом наличие винтовых дислокаций с вектором Бюргера, многократно превосходящим вектор [0001], может быть ответственно за частые расхождения в значениях плотности дислокаций, полученных с помощью прямого подсчета по изображениям ПЭМ и путем анализа распределения полей деформации на основе данных рентгеновской дифрактометрии [12, 13].

Отметим, что картины электронной дифракции от ННК с периодической последовательностью дефектов упаковки аналогичны картинам от предположительных политипов $3(2n + 1)R$ -GaN или $2nH$ -GaN в случаях нечетного и четного периодов соответственно. Образование дислокаций с большими значениями вектора Бюргера может объяснять наблюдение зерен различных политипов как в III-нитридных структурах [14], так и в других материалах.

Представляет интерес и возможность управления свойствами материала за счет получения структур с заданной периодичностью дефектов упаковки, как было предложено, например, в отношении ННК на основе ван-дер-ваальсовых кристаллов [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано существование в нитевидных нанокристаллах нитрида галлия винтовых дислокаций с

длиной вектора Бюргера до 5 нм. При этом обнаружены структуры с периодической последовательностью дефектов упаковки, которые в соответствии с системой обозначений Рамселла [17] можно охарактеризовать как политипы нитрида галлия $15R$, $21R$, $27R$, $33R$, $39R$, $45R$, а также $8H$ и $12H$.

Авторы выражают благодарность М.М. Рожавской, В.В. Лундину и В.М. Устинову за предоставленные для исследования образцы ННК.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eshelby J.D.* // *J. Appl. Phys.* 1953. V. 24. P. 176. <https://doi.org/10.1063/1.1721234>
2. *Eshelby J.D.* // *Philos. Mag.* 1958. V. 3. P. 440. <https://doi.org/10.1080/14786435808244565>
3. *Rozhavskaya M.M., Lundin W.V., Lundina E.Yu. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. P. 024301. <https://doi.org/10.1063/1.4905427>
4. *Drum C.M.* // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. P. 824. <https://doi.org/10.1063/1.1714226>
5. *Drum C.M.* // *Philos. Mag.* 1965. V. 11. P. 313. <https://doi.org/10.1080/14786436508221859>
6. *Zakharov D.N., Liliental-Weber Z., Wagner B. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 235334. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.235334>
7. *Alexander E., Kalman Z.H., Mardix S. et al.* // *Philos. Mag.* 1970. V. 21. P. 1237. <https://doi.org/10.1080/14786437008238508>
8. *Bierman M.J., Lau Y.K., Kvit A.V. et al.* // *Science.* 2008. V. 320. P. 1060. <https://doi.org/10.1126/science.1156084>
9. *Meng F., Estruga M., Forticaux A.* // *ACS Nano.* 2013. V. 7. P. 11369. <https://doi.org/10.1021/nn4052293>
10. *Meng F., Morin S., Forticaux A. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 1616. <https://doi.org/10.1021/ar400003q>
11. *Morin S.A., Bierman M.J., Tong J. et al.* // *Science.* 2010. V. 328. P. 476. <https://doi.org/10.1126/science.1182977>
12. *Kopp V.S., Kaganer V.M., Baidakova M.V. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 073507. <https://doi.org/10.1063/1.4865502>
13. *Kadir A., Srivastava S., Li A. et al.* // *Thin Solid Films.* 2018. V. 663. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.08.011>
14. *Selke H., Kirchner V., Heinke H. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2000. V. 208. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00462-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00462-5)
15. *Sutter P., Wimer S., Sutter E.* // *Nature.* 2019. V. 570. P. 354. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1147-x>
16. *Liu Y., Wang J., Kim S.* // *Nature.* 2019. V. 570. P. 358. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1308-y>
17. *Ramsdell L.S.* // *Am. Mineral.* 1947. V. 32. P. 64.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 523.34-36

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИЗУЧЕНИИ ЛУННОГО РЕГОЛИТА

© 2021 г. А. В. Мохов^{1,*}, П. М. Карташов², Т. А. Горностаева¹, А. П. Рыбчук¹, О. А. Богатиков²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

*E-mail: avm8okhov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 20.07.2020 г.

Принята к публикации 23.07.2020 г.

Представлены итоги многолетних исследований минералогии лунного реголита, полученные с помощью методов аналитической растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Выявлено 105 новых для Луны минеральных фаз, 43 из которых впервые открыты в природных условиях, дана электронная ссылка на итоговую таблицу. Приведен пример изучения конденсатных стекол и самородного молибдена.

DOI: 10.31857/S0023476121040147

ВВЕДЕНИЕ

Термин “реголит” чаще применяется к лунному грунту, особенно в отечественной литературе — подразумеваются несцементированные продукты дезинтеграции и переотложения лунных горных пород, чехлом покрывающие поверхность Луны. Реголит состоит из фрагментов лунных пород и минералов размером от пылевых частиц в доли миллиметра до десятков сантиметров в диаметре. Такой мелкодисперсный материал состоит из обломков пород Луны, частиц метеоритов и продуктов многократных импактов, переплавивших, раздробивших и перемешавших материал поверхности.

Минералогия лунного реголита вызвала большой интерес мирового геологического сообщества в 60–70-х годах прошлого столетия. Лучшие исследователи (петрографы, минералоги, геохимики) того времени были вовлечены в эти работы. В 1975 г. была издана книга Дж.В. Фрондел [1], обобщившая результаты первой стадии исследования лунных материалов. На тот момент на Луне было известно около 60 минеральных видов, три из них были описаны впервые: армоколлит [2], пироксферроит [3] и транквилитиит [4]. Вторая стадия исследований (1975–1999 гг.) характеризуется значительным ослаблением интереса к лунной минералогии, особенно к минералогии реголита [5]. В то же время выявили первые лунные метеориты. Минералогия Луны была расширена несколькими новыми минералами: самородным алюминием [6], йошиокаитом [7] и итробетафитом [8].

Обширный список публикаций, посвященных изучению Луны, размещен на сайте НАСА (<https://curator.jsc.nasa.gov/lunar/lsc/lscref45.pdf>), в нем много работ по исследованию породообразующих минералов (оливинов, пироксенов, шпинелидов, плагиоклазов).

Третья стадия исследований наблюдается сейчас. На фоне развития международных Лунных программ она характеризуется прежде всего исследованием материала лунных метеоритов вместо старых материалов, доставленных миссиями “Аполлон” и автоматическими станциями (АС) “Луна”. Считается, что старые лунные образцы достаточно хорошо изучены. Но исследования нашей группы, проводившиеся в течение двух десятков лет, демонстрируют, что они все еще сохраняют большой объем новой и уникальной минералогической информации.

Минералы лунного реголита стали изучать почти сразу после доставки на Землю проб грунта АС “Луна-16” (Море Изобилия), “Луна-20” (материковый грунт) и “Луна-24” (Море Кризисов). В первые годы были получены важные результаты: обнаружены галит и сильвин, самородный алюминий, Cu–Zn-интерметаллид, с помощью микродифракции электронов диагностированы полиморфы 6Н и 24R муассанита и акаганеит. Выявлены нульвалентные формы ряда элементов в поверхностных слоях стеклянных фрагментов [9]. Тем не менее к концу 70-х годов интерес к изучению лунных минералов снизился, и в начале 80-х исследования были свернуты.

Они возобновились в конце 90-х годов, когда институт был оснащен новым на тот момент ана-

литическим растровым электронным микроскопом (РЭМ) JSM-5300 (JEOL) с энергодисперсионным спектрометром Link ISIS. Через несколько лет JSM-5300 сменил низковакуумный прибор JSM-5610LV (JEOL) со спектрометром INCA-450 (позднее AZtec). Это оборудование позволяло проводить исследования с субмикронной локальностью, что дало основание возобновить изучение минеральных фаз лунного реголита на новом уровне. Позже к исследованиям по этой тематике был привлечен просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL), оснащенный спектрометром SDD80 INCA IETEM250 (позднее AZtec), обеспечивающий наноразмерную локальность. Все энергодисперсионные спектрометры – производства фирмы Oxford Instruments.

В этих исследованиях акцент был сделан на изучение самой тонкой фракции лунного реголита, пробы которого с мест посадок трех советских лунных АС были предоставлены из хранилища ГЕОХИ РАН. Было обнаружено много новых для Луны минеральных фаз, часть из которых ранее в природе не встречалась. Также были подтверждены некоторые минералы, лунный генезис которых ранее считался сомнительным. Полный список найденных в лунном реголите минеральных фаз можно посмотреть в таблице на сайте ГЕОХИ РАН [9].

МЕТОДИКА ПРОБОПОДГОТОВКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

При подготовке тонкодисперсных проб особое внимание уделяли их чистоте и предотвращению загрязнения посторонними фазами. На стандартные алюминиевые столики РЭМ наклеивали двухсторонний электропроводящий скотч, в составе которого в пределах чувствительности энергодисперсионного спектрометра фиксировались только углерод и кислород. Свободную от скотча поверхность столика покрывали графитовым клеем во избежание флуоресценции Al. Сразу после вскрытия пробу грунта тонким слоем насыпали на внешнюю сторону скотча, с которого непосредственно перед этим удаляли защитную пленку. Затем столик с приготовленной пробой закрывали в стерильной чашке Петри и убирали в специальное хранилище до момента исследования в РЭМ. Таким образом, в максимальной степени исключался риск заражения проб артефактами, что представляет собой наибольшую угрозу достоверности получаемых результатов.

Обломочные, крупнее основной части материала, кусочки стекла переносили иголкой дикообразно из пробирки на углеродный скотч-подложку, после чего пробу также закрывали до просмотра. Готовые препараты ничем не напыляли для стекания заряда, за исключением самых крупных частиц, которые напыляли углеродом.

Первоначально фрагменты реголита тщательно просматривали в режиме COMPO (Shadow) в режиме отраженных электронов РЭМ с увеличением порядка $\times 3000$. Учитывая поставленные задачи, наибольший интерес вызывали акцессорные минералы и другие фазы с увеличенным по сравнению с основной силикатной матрицей средним атомным номером. Выявленные по контрасту фрагменты анализировали на элементный состав.

В случае необходимости, особенно для определения вхождения кислорода в состав анализируемой частицы, регистрировали картины распределения элементов с использованием характеристического рентгеновского излучения. Так выполняли предварительную диагностику фаз и фиксировали их взаимосвязь. Количественный анализ осуществляли на полированных шлифах и на отдельных частицах.

Зачастую препарат лунного грунта представлял собой субмикронные частицы, рассыпанные тонким слоем на углеродном скотче. В этом случае при осуществлении количественного рентгеноспектрального анализа возможны два кардинально различающихся варианта: размер исследуемой частички меньше зоны генерации рентгеновского излучения и, наоборот, крупнее этой области.

Вариант 1. Размер частиц сравним или меньше зоны генерации. Форма частиц обычно неправильная. Оптимальным решением в этом случае является анализ с использованием соотношения пик/фон, однако в большинстве случаев при стандартном обеспечении спектрометров этот метод реализован недостаточно корректно, поэтому приходится использовать фрZ-метод с нормировкой на 100%.

Вариант 2. Если размер анализируемой частицы превышает предполагаемые размеры зоны генерации рентгеновского излучения, то имеет значение ее собственная геометрия и положение относительно единственного энергодисперсионного детектора. В этом случае после предварительной калибровки по кобальту проводят стандартный анализ с отключенной нормировкой. В результате выбирают точку на поверхности частицы, сумма концентраций элементов в которой наиболее близка к 100%. Таким образом определяют наиболее горизонтальный участок на поверхности частицы. На следующем этапе в этой точке выполняют анализ с включенной нормировкой. Нормировку включают для того, чтобы не создавалось впечатление о выполнении количественного анализа с соблюдением классических норм для полированного образца. Ненормированный анализ осуществляется только в случае плоской горизонтальной поверхности, что может быть подтверждено разворотом образца относительно

детектора. В этом случае результаты определения концентраций элементов и их сумма не меняются при различной ориентации по отношению к детектору. Во всех случаях анализ изучаемой частицы выполняется либо по методике первого, либо второго варианта.

При исследовании препарата возможны несколько ситуаций расположения частицы по отношению к ее окружению: частица, расположенная на углеродном скотче, изолирована от других; частица находится в тесном окружении других частиц, в том числе массивных; маленькая частица на/в частице большего размера; маленькая частица на/в массивной частице в окружении других частиц, в том числе крупных.

Ситуация 1. В этом случае анализ выполняется в соответствии с вариантом 1 или 2 в зависимости от соотношения между зоной генерации и размерами частицы.

Ситуация 2. Помимо определения состава частицы анализируют все окружающие частицы в радиусе не менее 10 мкм. После этого образец разворачивают на 90° – 120° . Повторный анализ выполняется в тех же точках. В случае получения данных, резко отличающихся от предыдущих результатов, осуществляется еще один поворот в ту же сторону. Собранный массив данных достаточно для учета влияющих факторов, и при дальнейшей обработке становится возможным получить вполне адекватные результаты.

Ситуация 3. Помимо определения состава основной частицы выполняют несколько анализов матрицы, на/в которой она находится. Это позволяет в ряде случаев учесть влияние элементов матрицы на результаты анализа изучаемой частицы. В случае неправильной геометрии осуществляется разворот (как в ситуации 2).

Ситуация 4. Предварительно получают карты распределения элементов на участке ~ 10 мкм относительно анализируемой частицы. На основе полученных карт распределения элементов как в низкоэнергетической (в частности, углерода и кислорода), так и высокоэнергетической областях выявляют зоны поглощения рентгеновского излучения, связанные с геометрией участка. Анализируют, не попадает ли исследуемая частица в одну из таких зон; если да, то определяют угол разворота относительно детектора, на который нужно повернуть образец для устранения указанного эффекта. После этого осуществляют разворот и заново строят карты распределения. Удовлетворившись в достижении оптимальной геометрии, проводят количественный анализ самой частицы и ее окружения. Последующий анализ и обработка полученных данных позволяют надеяться на максимальную достоверность результата [10].

В качестве эталонов были использованы приготовленные по методике [11] и отснятые в тех же

условиях специально отобранные минералы и металлы.

Что касается просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), то использовали как метод суспензий, так и резку и утонение сфокусированным ионным пучком (РЭМ-ФИП). В случае метода суспензий фрагмент реголита размером ~ 100 мкм переносили в стерильную микропробирку, в которую наливали воду аналитической чистоты. Пробирку помещали в ультразвуковой диспергатор, где препарат подвергали ультразвуковой дезинтеграции.

При использовании РЭМ-ФИП в этом приборе осуществляли поиск интересующей частицы реголита. Слабое напыление углеродом позволяло поставить реперные точки вокруг зоны резки с помощью ионного зонда. Дальнейшую резку и извлечение ламели проводили, ориентируясь на реперные точки. Не все попытки получить ламели были успешными, но некоторые из них оказались пригодны для изучения в ПЭМ. При количественном анализе использовали стандартные процедуры спектрометров IETEM-250, внося поправки на снятые эталоны.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОБ ЛУННОГО РЕГОЛИТА ИЗ МОРЯ КРИЗИСОВ

В качестве характерного примера изучения проб лунного реголита приведены результаты исследования нескольких небольших (100–300 мкм) фрагментов стекла красного чайного цвета. Их основная отличительная особенность – наличие пленок самородного молибдена, частично покрывающих их поверхность, а частично погруженных в стекло. Самородный молибден, в свою очередь, местами покрыт высокоуглеродистой пленкой. Стекла были извлечены из самой глубокой части керна, соответствующей диапазону глубин 1.84–1.89 м (проба 24184.4-4.9), доставленного на Землю АС “Луна-24” из Моря Кризисов.

Стекло. На Луне стекла образовывались в период интенсивной вулканической деятельности, а также в результате мега- и микроимпактов, которые происходят по настоящее время. Состав, морфология и размер стекол указывают на механизм их образования – магматический или импактный. Стекла составляют основную массу лунного реголита, выполняя цементирующую функцию и являясь агрегаторами тонкодисперсных аморфных и кристаллических частиц.

Первыми включениями, зафиксированными методами ПЭМ, в лунных стеклах были шарики самородного железа, размер которых изменялся от единиц до нескольких сотен нанометров [12–14]. Позднее такие включения неоднократно фиксировали в лунных стеклах (рис. 1), что неудивительно, поскольку самородное железо является

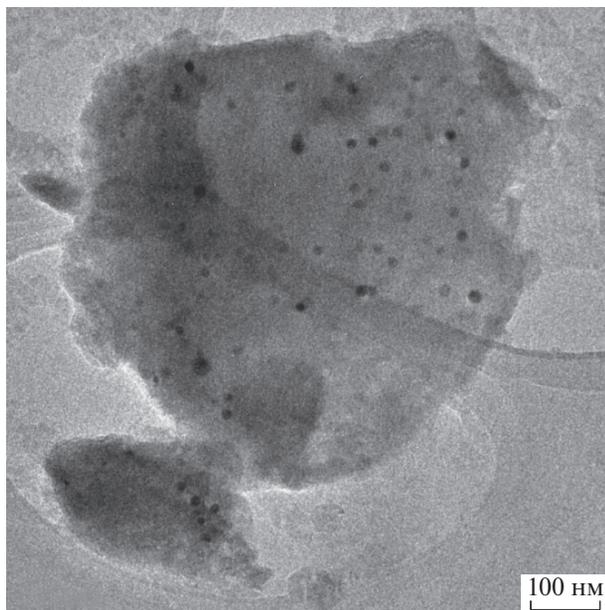


Рис. 1. ПЭМ-изображение многочисленных включений шариков металлического железа в стекле лунного реголита (АС “Луна-24”).

самым распространенным металлом на Луне. Методами высокоразрешающей электронной микроскопии установлена монокристалличность наноразмерных образований самородного железа. Микродифракционная картина такого шарика содержала рефлексы, отвечающие плоскости (110) самородного α -железа кубической модификации с параметром $a_0 = 0.28$ нм и пр. гр. $Im\bar{3}m$. Съемка в ПЭМ с высоким разрешением выявила периодичность структуры с шагом 0.20 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию d_{110} (рис. 2).

Помимо железа в стеклах лунного реголита встречаются разнообразные включения минеральных фаз. Так, на рис. 3 показаны железные шарики и крупное включение пироксена. Среди выявленных включений в стекле встречаются и аморфные выделения типа “стекло в стекле”, когда за счет ликвации обособляются участки стекла другого состава относительно основной матрицы.

Образование стеклянных шариков возможно в результате многочисленных импактных событий, происходящих на Луне [1]. Одним из таких примеров является находка нескольких десятков конденсатных стеклянных шариков размером до 500 нм (рис. 4). Первоначальный анализ их состава показал, что в энергодисперсионном спектре присутствуют интенсивные пики основных элементов Al и Ca, а также низкоинтенсивные пики Si, Fe и Mg. Карты распределения элементов в одном из таких шариков (рис. 5) показали, что Al и Ca сконцентрированы в ядре, а Si и Fe локализо-

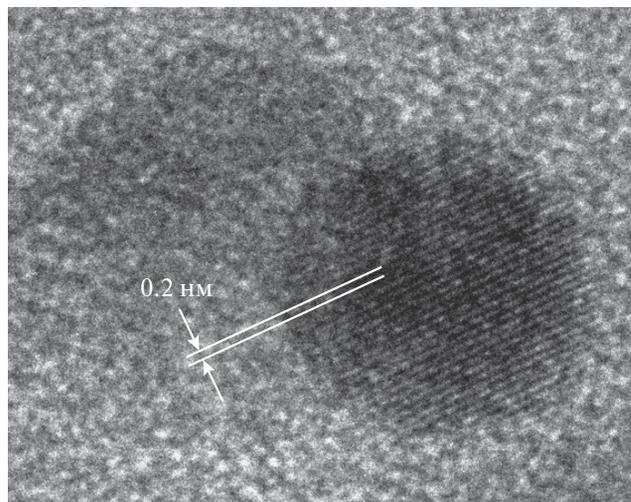


Рис. 2. ПЭМ-изображение плоскости (110) самородного α -железа (АС “Луна-24”).

ваны во внешнем слое. Содержание Mg оказалось столь малым (менее 2% MgO), что в данном случае не имеет информационной значимости.

Такое распределение элементов подтверждается профилем интенсивности рентгеновского характеристического излучения Al, Si, Ca (рис. 6) вдоль линии, указанной на рис. 2. Так, профили Al и Ca демонстрируют рост интенсивности к центру шарика пропорционально увеличению толщины частицы. В то же время профиль Si не зависит от ее толщины, что свидетельствует о равномерном слое стекла, содержащем этот элемент.

Видимо, в газо-плазменном облаке сначала сформировалось ядро Al–Ca, которое в дальнейшем при снижении температуры покрылось тонким слоем высококремниевое стекла. Такой тип

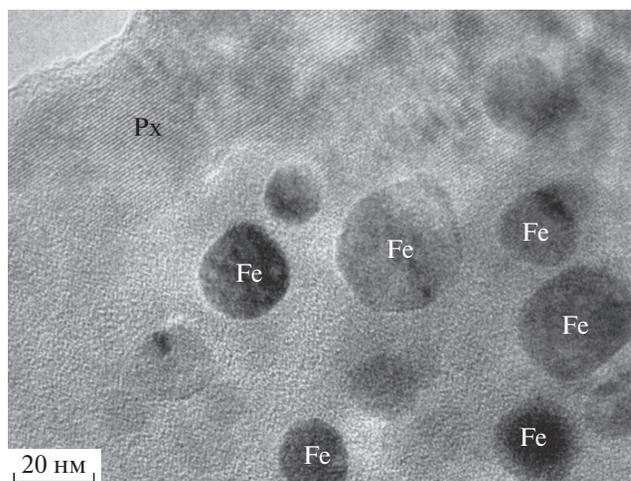


Рис. 3. ПЭМ-изображение пироксена и железных шариков в стекле реголита (АС “Луна-24”).

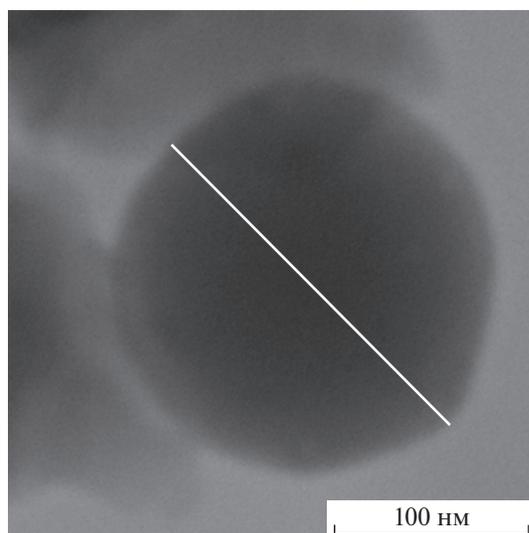


Рис. 4. ПЭМ-изображение одного из конденсатных стеклянных шариков (АС “Луна-24”). Указана линия профиля.

конденсата ранее не был известен в природе, и его существование предсказывали только на основании экспериментальных работ. Таким образом, удалось установить термическую историю этих шариков.

Нередко в стекле фиксировали металлы и сплавы. В одном из фрагментов были обнаружены включения самородного титана, размер которых не превышал нескольких десятков нанометров (рис. 7). На основании картин микродифракции подтверждена гексагональная высокобарическая ω -модификация самородного титана с параметром ячейки $a_0 = 0.462$ нм и пр. гр. $P6/mmm$. Моделирование, проведенное с помощью программного пакета eMar, подтвердило соответствие полученной модели зафиксированным дифракционным картинам. Съемка в ПЭМ с высоким разрешением выявила плоскости типа $(hk0)$ самородного титана. В одном случае была зафиксирована двумерная картина (рис. 7) с межплоскостными расстояниями 0.23 нм. В остальных случаях из-за не совсем точного совпадения кристаллографических плоскостей с проходящим электронным пучком отображалась только одномерная картина.

Самородный титан был обнаружен в природных условиях на Земле и утверджен как самостоятельный минеральный вид, однако это был низкобарический α -Ti, пр. гр. $P6_3/mmc$ [15]. Таким образом, впервые в природе обнаружена высокобарическая полиморфная модификация — ω -Ti, пр. гр. $P6/mmm$. По данным [16] α -титан переходит в ω -форму при давлении 6 ГПа.

Самородный молибден впервые был обнаружен в виде сферических образований в полости стекла из реголита Моря Кризисов [17]. Позднее

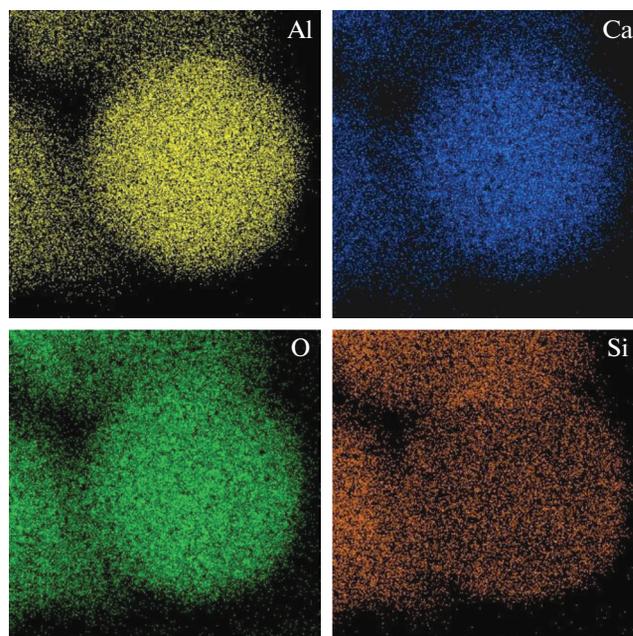


Рис. 5. Карта распределения элементов в частице стекла (АС “Луна-24”), изображенной на рис. 4, полученная в ПЭМ.

он неоднократно встречался в других пробах реголита. Описываемые стекла содержат большое количество самородного молибдена, что является их характерным признаком. Он встречается как в виде корочек и пленок толщиной 0.5–3 мкм, иногда ассоциированных с высокоуглеродистыми пленками (рис. 8), на поверхности и в глубине стекла, так и в виде сферических образований каплевидной формы, практически всегда покрытых слоем стекла (рис. 9). На рис. 9а, полученном в режиме детектирования вторичных электронов, виден каплевидный натек стекла, а на изображении того же участка, полученном в режиме регистрации отраженных электронов (рис. 9б), становится видна более тяжелая (большой средний атомный номер) сферическая частица, скрытая

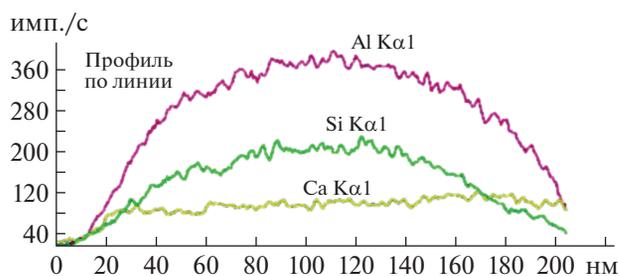


Рис. 6. Профиль интенсивности рентгеновского характеристического излучения Al, Si, Ca вдоль линии на частице стекла (АС “Луна-24”), изображенной на рис. 4, полученный в ПЭМ.

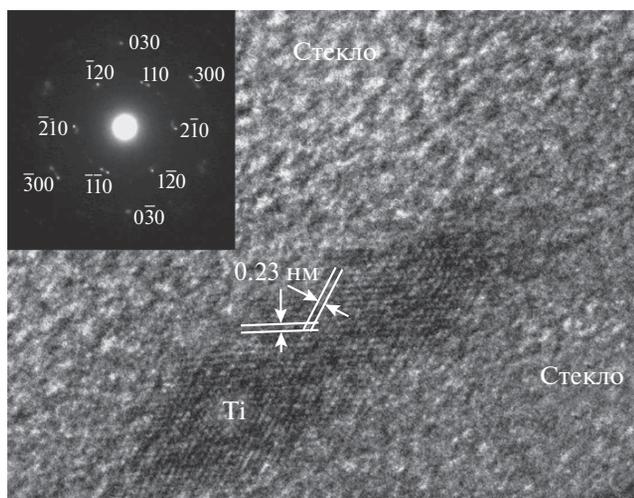


Рис. 7. ПЭМ-изображение включения ω-титана в стекле (АС “Луна-24”).

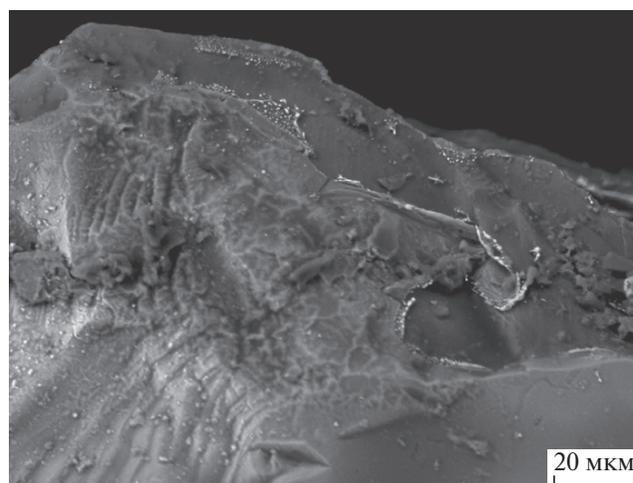


Рис. 8. РЭМ-изображение пленки самородного молибдена, покрытого углеродом, на стекле (АС “Луна-24”).

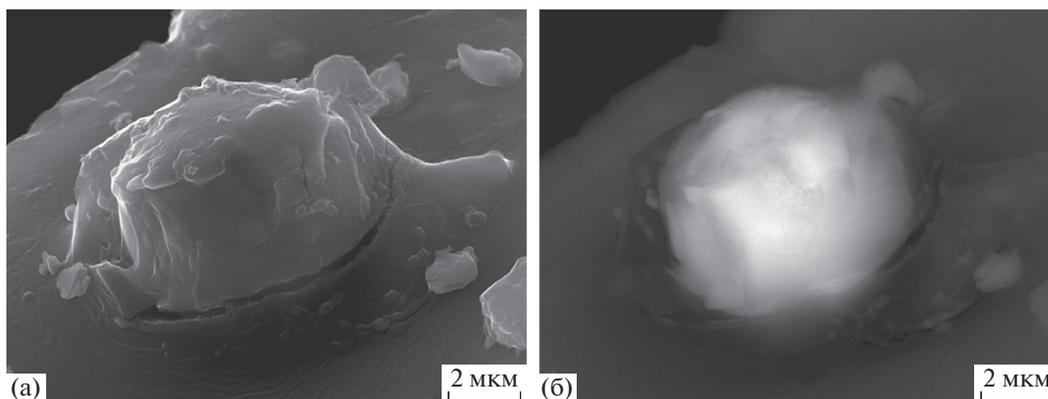


Рис. 9. РЭМ-изображение капли самородного молибдена на стекле (АС “Луна-24”), полученное в режиме детектирования: а – вторичных электронов, б – отраженных электронов.

под стеклом. Энергодисперсионный анализ позволяет интерпретировать эту частицу как Мо. Пики O и Si фиксируются в спектре от покрывающей молибденовой частички стекла. Для диагностики такой частицы методом дифракции обратно рассеянных электронов пришлось прибегнуть к помощи ионной резки для удаления ее стеклянной оболочки. Вырезанная с помощью ФИП частица изображена на рис. 10. Анализ полученных дифракционных картин позволил однозначно интерпретировать частицу как самородный молибден кубической сингонии, пр. гр. $Im\bar{3}m$ (№ 229), параметр элементарной ячейки $a_0 = 3.15 \text{ \AA}$.

Самородный молибден обнаружен и методом ПЭМ (рис. 11). В зону выреза ламели попал участок крупного зерна ферроавгита состава $(\text{Fe}_{0.82}\text{Mg}_{0.66}\text{Ca}_{0.46}\text{Al}_{0.06})_{2.00}\text{Si}_{2.00}\text{O}_{6.04}$. С поверхностью пироксена контактирует слой аморфного углерода толщиной от 50 до 100 нм. Далее за ним нахо-

дится прослойка самородного молибдена, переходящая в наружный аморфный слой, в составе которого фиксировали лишь C, O, Mo и Na. Микродифракционная поликристаллическая картина, полученная от Mo-слоя, содержит набор основных рефлексов ОЦК-решетки самородного Мо (рис. 12). Кроме них на дифракционной картине присутствует рефлекс, для которого $d = 0.237 \text{ нм}$. Он отвечает рефлексу 111 ГЦК-модификации самородного Мо с параметром элементарной ячейки $a_0 = 0.411 \text{ нм}$, запрещенный для ОЦК-решетки.

Аморфизация и нарушение структурной монолитности самородного Мо, по-видимому, происходили под воздействием ионизированных частиц солнечного ветра и космического излучения. Монокристаллический слой, подвергавшийся такому воздействию, трансформировался в поликристаллический с образованием нанокристаллов

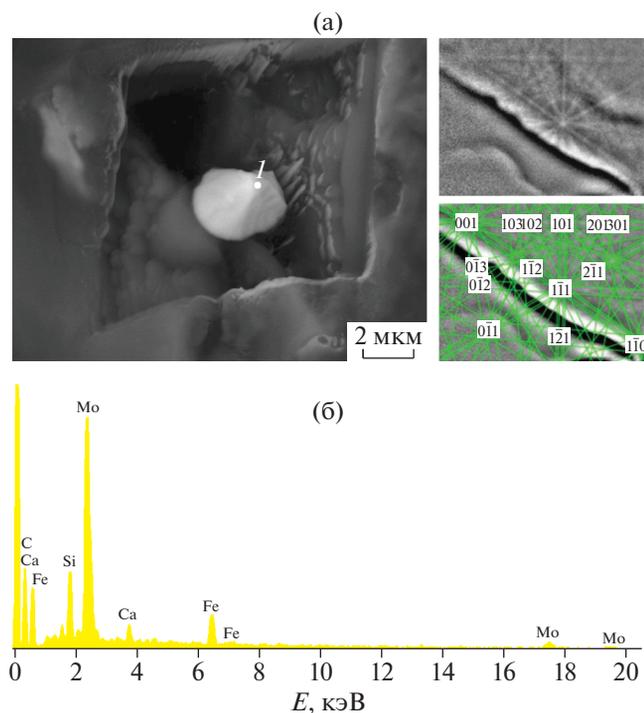


Рис. 10. РЭМ-изображение вскрытой ионным пучком частицы самородного молибдена в стекле (АС “Луна-24”), ее индцированная дифракционная картина, полученная в геометрии на отражение (а), и энергодисперсионный спектр (б).

Мо, сохранившихся в виде волокнистых агрегатов (рис. 13). Была зафиксирована его ГЦК-модификация, которая ранее отмечалась исключительно в синтетических конденсатных пленках Мо и только в диапазоне размеров кристаллов до 40 нм [18]. Следы бомбардировки солнечным ветром проявились в виде образования волокнистого Мо-агрегата. Интенсивность этого воздействия оказалась достаточной для полной аморфизации части Мо и покрывающей его углеродистой пленки. Отметим ее насыщение Na, видимо, экстрагированным из окружающего реголита и поглощенном верхним аморфным слоем образца. Насыщение легколетучим Na характерно для верхних слоев реголита, подвергавшихся воздействию солнечного ветра [19].

Ранее в природе был известен только природный сплав – гексамолибден состава (Mo, Ru, Fe, Ir, Os), обнаруженный в хондрите Альенде (тип CV3) [20]. Содержание в нем Мо колеблется в диапазоне от 20.56 до 78.71 мас. %. Были известны только редкие находки на Луне единичных кристалликов минералов Мо – молибденита (Аполлон-15, Луна-16) и повеллита (Луна-24) [1, 21], что свидетельствует о его низком среднем содержании в лунных базитах. Однако самородный Мо ни на Луне, ни до самого последнего времени на

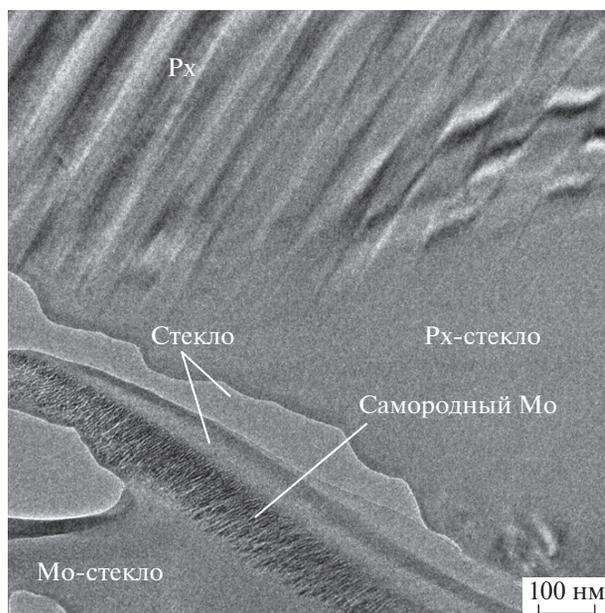


Рис. 11. ПЭМ-изображение части вырезанной ионным пучком ламели стекла с пироксеном, аморфными участками и самородным молибденом (АС “Луна-24”).

Земле в природных условиях обнаружен не был. Недавно самородный Мо в ассоциации со многими другими самородными металлами и интерметаллидами был обнаружен в габбро-долеритах, переработанных глубинными восстановленными флюидами в Бобруйской кольцевой структуре (Беларусь) [22].

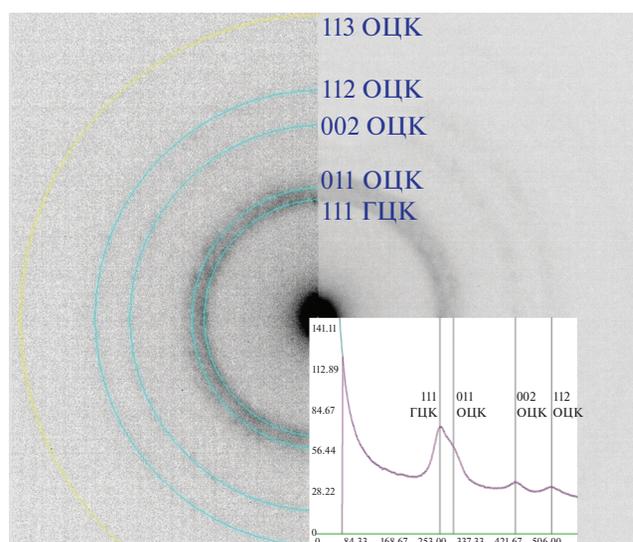


Рис. 12. Микродифракционная картина самородного молибдена (АС “Луна-24”), полученная в ПЭМ.

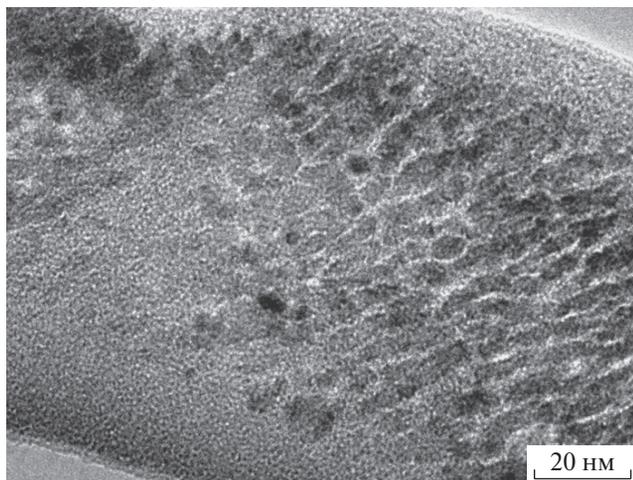


Рис. 13. ПЭМ-изображение треков солнечного ветра в самородном молибдене (АС “Луна-24”), вызывающего его аморфизацию.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подчеркнем важную роль реголита при сборе первичной информации о минералогическом составе Луны как объекта. Реголит является уникальным образованием в плане разнообразия содержащихся в нем минеральных видов. Он представлен хорошо перемешанными частицами минералов лунных пород и материалом метеоритов, принесенными со значительных расстояний (километры и десятки километров). При пониженной гравитации и достаточной мощности импактного события такие частицы могли бы быть перенесены даже на сотни километров. Являясь усредненной пробой лунного вещества, 1 г реголита не сопоставим по обилию минеральных фаз с аналогичным объемом любой другой лунной горной породы. Соответственно, велика информационная нагрузка даже при небольших объемах реголита. Однако эти сведения в значительной мере неполноценны, поскольку по большей части информация о конкретном происхождении каждой минеральной частицы и реальном месте ее образования недоступна. Тем не менее и такая информация может послужить почвой для важных петрологических и геохимических выводов о наличии на Луне гидротермальной и фумарольной активности, о присутствии карбонатитового процесса, о новых необычных способах дифференциации элементов в лунных породах. Именно изучение такого уникального объекта позволило за сравнительно короткий срок практически удвоить количество минеральных видов, известных на Луне.

Вопрос о происхождении стекол в каждом конкретном случае остается открытым: являются ли они результатом вулканической деятельности или результатом импактного события. Несмотря

на незначительные объемы изученного вещества, в нем отражены следы разнообразных и сложных процессов, протекавших на данном участке поверхности Луны. Широкий спектр составов, большое число и разнообразие минеральных включений, зафиксированных на изученных частицах стекол, позволяют сделать некоторые выводы и предположения о породах лунной поверхности (мишени) и обосновать тип минералообразующего события.

Фактически большая часть минеральных частиц реголита агрегируется со стеклом. Оно либо является цементом для микобрекчий, либо тонким, зачастую наноразмерным, слоем покрывает отдельные частицы минеральных фаз. Таким образом, сведения о типе стекла являются важной генетической информацией о процессах формирования реголита в целом. Стекла можно разделить на расплавные и конденсатные, образованные в результате конденсации из газо-плазменных облаков при интенсивных импактах. Расплавные стекла образовывались либо при вулканических процессах, либо при импактах, потеряв при испарении лишь часть летучих компонентов. Они встречаются, как правило, в виде достаточно крупных осколков, зачастую частично раскристаллизованных. Конденсатные стеклянные шарики и пленки образуют наноразмерные индивиды в силу кратковременности сохранения благоприятных условий давление–температура для конденсации. Именно к последнему типу относятся описанные выше примеры стекол.

Что касается самородного Мо, впервые обнаруженного в природных условиях, видимо, это был продукт импактной переработки участка лунной поверхности, заранее обогащенного Мо. Вероятно, ударник обычного хондритового состава попал в участок с аномально повышенным содержанием молибденовых минералов, например в имевшееся фумарольное поле или в ореол его рассеяния в результате предыдущих импактных событий. Так или иначе, но локальная концентрация Мо была достаточно высока, чтобы дать молибденовый расплавный продукт. Об этом свидетельствуют формы его выделений в виде брызг каплевидной формы и относительно толстых пленок на поверхностях других частиц реголита, прикрытых более поздней стеклянной пленкой.

ВЫВОДЫ

Примененный в работе подход, включающий в себя изучение самых тонких фракций лунного реголита с использованием современных локальных методов электронной аналитической микроскопии, позволил достичь следующих результатов: выявить 105 новых для Луны минеральных фаз, 43 из которых впервые открыты в природных

условиях, что практически удвоило список минеральных фаз, известных на Луне [9]; установить принадлежность обнаруженных минеральных фаз реголита к различным генетическим группам (магматическим эндогенным, эксгальационным, импактным и, возможно, гидротермальным); продемонстрировать, что преждевременно считать полноценной степень изученности имеющегося на Земле лунного реголита, так как современные методы электронной микроскопии наиболее эффективны для обнаружения ранее неизвестных на Луне минеральных фаз. В свою очередь, это позволяет выявлять особенности механизма минералообразования на микро- и наноразмере и расширять представление о процессах формирования Луны.

Работа выполнена за счет бюджетных средств в рамках госзадания ГЕОХИ РАН № 0116-2019-0010 по теме “Новые комплексные подходы к фундаментальной проблеме изучения химического состава, трансформации и миграции наночастиц и легкоподвижных форм элементов в окружающей среде”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fronde J.W.* Lunar Mineralogy. New York: Wiley-Interscience, 1975. 332 p.
2. *Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970. V. 1. P. 55.
3. *Chao E.C.T., Minkin J.A., Fronde C. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* V. 1. Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference. Houston, 5–8 January, 1970. P. 65.
4. *Wark D.A., Reid A.F., Lovering J.F. et al.* // *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings.* 1971. V. 2. P. 39.
5. *Мохов А.В.* // I Всерос. мол. конф. “Минералы, строение, свойства, методы исследования”. Ильмены, 2009. С. 42.
6. *Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 4. С. 953.
7. *Vaniman D.T., Bish D.L.* // *Am. Mineral.* 1990. V. 75. P. 676.
8. *Meyer C., Yang S.V.* // *Am. Mineral.* 1988. V. 73. P. 1420.
9. <http://www.geokhi.ru/DocLab18/data.pdf>.
10. *McGee J.J., Keil K.* // *Microsc. Microanal.* 2001. V. 7. P. 200.
11. *Лапуна М.И., Мохов А.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 2. С. 38.
12. *Keller L.P., McKay D.S.* // *Science.* 1993. V. 261. № 5126. P. 1305.
13. *James C., Letsinger S., Basu A. et al.* // Abstracts of the 33rd Lunar and Planetary Science Conference. 2002. V. 33. P. 1827.
14. *Thompson M., Christoffersen R.* // 41st Lunar and Planetary Science Conference. 2010. P. 2191.
15. *Fang Q., Bai W., Yang J. et al.* // *Acta Geol. Sinica.* 2013. V. 87. № 5. P. 1275.
16. *Jamison J.C.* // *Science.* 1963. V. 140. № 3562. P. 72.
17. *Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И. и др.* // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 368.
18. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Под ред. проф. Гладких Н.Т. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
19. *Диков Ю.П., Яковлев О.И., Герасимов М.В.* // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. С. 198.
20. *Ma C., Beckett J.R., Rossman G.R.* // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. № 4. P. 654.
<https://doi.org/10.2138/am.2014.4667>
21. *Богатиков О.А., Мохов А.В., Карташов П.М. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 6. С. 803.
22. *Левицкий В.И., Солодилова В.В., Завадич Н.С. и др.* // Докл. РАН. 2018. Т. 481. № 2. С. 174.
<https://doi.org/10.31857/S086956520001198-0>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 620.187

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. К. Е. Приходько^{1,2,*}, М. М. Дементьева¹

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

*E-mail: prihodko_ke@nrcki.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 29.07.2020 г.

Показано, что использование спектроскопии энергетических потерь электронов в рамках метода просвечивающей растровой электронной микроскопии позволяет изучать распределение различных химических элементов в микроструктуре реакторных материалов на примере водорода (в гидридах ZrH), гелия (в порах после имплантации), никеля (в выделениях *G*-фазы). Обсуждаются преимущества метода спектроскопии энергетических потерь электронов перед методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения при исследовании облученных материалов, а также важные экспериментальные условия получения спектров энергетических потерь.

DOI: 10.31857/S0023476121040184

ВВЕДЕНИЕ

Исследование микроструктуры реакторных материалов методами просвечивающей электронной микроскопии во многих случаях является ключевым для выявления негативного воздействия нейтронного облучения в связи с радикальным изменением эксплуатационных характеристик веществ, обусловленных различными радиационно-индуцированными процессами изменения структуры и фазового состава широкого класса материалов под действием облучения [1]. Радиационные повреждения атомной структуры материалов, а также обусловленные ими изменения фазового состава возникают за счет воздействия быстрых нейтронов [2], осколков деления ядер и трансмутационных ядерных реакций [3]. Кроме перераспределения примесей и легирующих химических элементов в сплавах под действием облучения в материалах образуются новые атомы в результате ядерных реакций, в первую очередь гелия в ходе реакции $n \rightarrow \alpha$ в реакторах на тепловых нейтронах, а также водорода, который также может попадать в материалы из теплоносителя.

Для решения большинства задач реакторного материаловедения требуется изучить распределение различных химических элементов в микроструктуре материалов, для чего применяют два основных метода, основанных на неупругом взаимодействии электронов пучка с атомами исследуемого материала в просвечивающем электронном

микроскопе: энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС) характеристического рентгеновского излучения и спектроскопию энергетических потерь электронов (СЭПЭ) [4].

Первый метод – анализ энергодисперсионных спектров – получил широкое распространение вследствие простоты реализации и доступности детекторов. Однако высокая наведенная активность облученных материалов и близость детектора к образцу в ряде случаев не только ухудшают параметры регистрации характеристических рентгеновских линий химических элементов из-за существенного γ - и α -фона, но и делают невозможной безопасную эксплуатацию детекторов.

Второй метод – анализ спектров энергетических потерь электронов – напротив, позволяет полностью свести к нулю воздействие ионизирующего излучения радиоактивного образца на регистрируемый сигнал, поскольку, во-первых, спектрометр располагается после флуоресцентного экрана микроскопа на существенном расстоянии от образца. Во-вторых, регистрация сигнала осуществляется после поворота электронного пучка в магнитной призме спектрометра на 90° , т.е. в области “геометрической тени” колонны микроскопа, которая оснащена дополнительной системой радиационной защиты от тормозного рентгеновского излучения. Кроме того, важным преимуществом метода СЭПЭ перед методом ЭДС является возможность реализации

100%-ной эффективности регистрации сигнала неупругих потерь энергии электронов, в то время как для метода ЭДС эффективность регистрации определяется телесным углом сбора детектора, который обычно мал. Последнее обстоятельство определяет большие времена измерения энергодисперсионных спектров в каждой анализируемой точке по сравнению с временами измерения спектров энергетических потерь электронов. При сравнении методов ЭДС и СЭПЭ важным является также то обстоятельство, что в случае использования для регистрации характеристического рентгеновского излучения традиционного охлаждаемого жидким азотом полупроводникового детектора наличие тонкого полимерного окна на пути рентгеновских лучей делает регистрацию сигнала от элементов легче углерода невозможной. Изначально метод СЭПЭ развивался для анализа химических элементов с малыми атомными номерами, но в настоящее время его применяют для количественного анализа состава во всем диапазоне атомных масс — от водорода до урана [5].

Легкие химические элементы, такие как водород и гелий, играют существенную роль в изменении эксплуатационных характеристик многих реакторных и полупроводниковых материалов, поэтому важно уметь определять положение атомов водорода и гелия в микроструктуре с использованием различных экспериментальных методов. В полупроводниковых структурах на основе кремния внедренный водород используется в ряде технологических процессов [6]. В реакторных материалах гелий нарабатывается в результате трансмутационных ядерных реакций при больших дозах нейтронного облучения, а водород может поступать из теплоносителя как продукт окисления оболочек в водо-водяных энергетических установках [7].

К методам определения водорода и гелия относятся: вторичная ионная масс-спектрометрия; атомно-зондовая томография; СЭПЭ в рамках просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ); дифракция нейтронов [8] и спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния. Дифракция нейтронов, а также спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния не являются локальными методами и позволяют получать распределение концентрации элементов только по глубине материала. В методе вторичной ионной масс-спектрометрии происходит локальное распыление поверхности сфокусированным ионным пучком и выполняется соответствующий анализ масс-спектров распыленных ионов, поэтому локальность метода определяется размером зонда исходного пучка и составляет, в лучшем случае, несколько десятков нанометров (~50 нм). Метод атомно-зондовой томографии перспективен для локального исследования рас-

пределения химических элементов с любыми атомными номерами, поскольку позволяет определить положение каждого распыленного атома, но в нем диаметр исследуемой области образца составляет несколько десятков нанометров, и требуется существенная статистика при проведении исследований [9].

В настоящей работе для определения положения атомов различных химических элементов (водорода, гелия, никеля) в микроструктуре реакторных материалов в рамках ПРЭМ используется метод СЭПЭ. В последние годы в мире проводятся работы по визуализации водорода в микроструктуре материалов данным способом. Линия энергетических потерь электронов водорода при значении энергии ~13 эВ используется как для построения фильтрованных по энергии изображений, так и для картирования с применением ПРЭМ [10].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе в качестве объектов микроструктуры, заведомо содержащих водород, были выбраны гидриды циркония в материалах топливных оболочек, применяемых в реакторных установках, где теплоносителем является вода. Гидриды циркония образуются в облученных оболочках, где основным источником водорода является теплоноситель, а также могут быть сформированы в необлученном материале путем введения водорода внутрь твердого тела из электролита в результате электрохимического процесса и последующих отжигов [11]. Объектом исследования был сплав циркония с ниобием ($Zr + 2.5\% Nb$), применяемый для изготовления топливных оболочек водо-водяных реакторов. В результате введения в образец водорода из электролита электрохимическим методом до концентрации 100 мд, отжига при температуре 400°C для равномерного распределения водорода и последующего охлаждения в сплаве были сформированы гидриды циркония, характеризующиеся известной морфологией: игольчатые выделения гидридной фазы, как отдельные, так и уложенные в цепочки вдоль определенных макроскопических направлений. Характерные крупные цепочки гидридов хорошо визуализируются методами оптической микроскопии после травления металлографических шлифов, а также растровой электронной микроскопии в режиме дифракции обратно рассеянных электронов [8].

В качестве объектов микроскопических исследований, содержащих гелий, были использованы мелкие поры, образующиеся в стальной матрице после имитационного облучения на ускорителе ионами гелия и последующего отжига. При такой обработке гелий в процессе ионного облучения

формирует кластеры с вакансиями, а затем накапливается в порах в ходе отжига [12].

В качестве объекта исследования, содержащего никель, использовали образцы коррозионно-стойкой стали после реакторного облучения, в которой происходило образование мелких кристаллов *G*-фазы на основе никеля [13].

Методика анализа спектров энергетических потерь электронов как в просвечивающей микроскопии в широком параллельном пучке, так и в рамках ПРЭМ, когда пучок электронов сфокусирован на образце в точку, достаточно хорошо развита и подробно описана в [4, 5]. Метод ПРЭМ представляет большой практический интерес в связи с локальностью получения информации, определяемой диаметром электронного зонда, сфокусированного на образце. Кратко отметим важные, на наш взгляд, особенности параметров измерения спектров методом ПРЭМ, влияющие на качество анализа элементного состава исследуемого образца.

Первое, на что нужно обратить внимание, – выбор угла сходимости падающего электронного пучка α , поскольку от этого сильно зависят размер электронного зонда и область анализа на образце. Основной вклад в размытие зонда вносят сферическая абберрация и кубическая зависимость диаметра зонда от угла сходимости: $d \sim C_s \alpha^3$, где C_s – коэффициент сферической абберрации конденсорной линзы [4]. Поэтому начиная с некоторого значения угла α сильно растет диаметр зонда, что ухудшает локальность анализа. Для каждого микроскопа существует оптимальная величина α , при которой реализуется минимальный диаметр зонда.

Второе важное условие – выбор оптимального угла сбора сигнала спектрометром β . Когда падающий электрон теряет энергию ΔE , он рассеивается на характеристический угол $\theta_E = \Delta E / (2E_0)$, где E_0 – энергия падающего электрона [4]. Существует правило выбора оптимального угла сбора спектрометра:

$$\beta \geq 3\theta_E + \alpha. \quad (1)$$

Несмотря на то что характеристический угол θ_E может быть мал при малых значениях ΔE , при измерении спектров энергетических потерь электронов нужно выбирать длину камеры и входную апертуру спектрометра таким образом, чтобы угол сбора спектрометра был, по крайней мере, не меньше угла сходимости α , иначе часть неупруго рассеянных электронов не будет попадать в спектрометр.

Третье важное условие относится к обработке спектров. Следует всегда проводить процедуру деконволюции сигнала [4] для минимизации влияния актов множественного неупругого рассеяния падающих электронов на результаты анализа.

В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп Titan 80-300ST (FEI, США) при ускоряющем напряжении электронов 200 кВ, оснащенный спектрометром потерь энергии электронов GIF-2001 (фирмы Gatan, США). Спектры характеристических потерь энергии электронов регистрировали в режиме ПРЭМ. Угол сходимости электронов α составлял 10 мрад, что соответствует оптимальному значению для микроскопа Titan без корректора сферических аббераций конденсорной линзы. Угол регистрации β составлял от 12 мрад при измерении спектров для анализа водорода и гелия и 15 мрад при съемке спектров никеля и железа, чтобы обеспечить требуемую эффективность сбора сигнала спектрометром (1). При измерении спектров водорода и гелия энергетическое разрешение спектрометра составляло 0.05 эВ для наиболее подробной фиксации распределения энергетических потерь в области пика плазмонных потерь, а при измерении спектров никеля и железа разрешение спектрометра составляло 0.5 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования микроструктуры циркониевого сплава, содержащего гидриды циркония, показали, что отдельные мелкие кристаллы гидридной фазы представляют собой игольчатые или пластинчатые выделения шириной 10–20 нм, длина которых может достигать сотен нанометров. На рис. 1 показано характерное темнопольное ПРЭМ-изображение кристалла гидрида циркония. Более темный контраст на изображении, соответствующий кристаллам гидрида циркония, по сравнению с матрицей обусловлен меньшей эффективной плотностью гидридной фазы по сравнению с металлом матрицы (*Z*-контраст). Спектры характеристических потерь энергии измеряли вдоль линии, обозначенной на рис. 1, поперек кристалла гидрида циркония с шагом 1 нм. Каждый спектр проходил процедуру калибровки относительно нуля по максимальному значению, затем процедуру деконволюции [5], в результате которой из спектра удалялся пик нулевых потерь и оставался пик плазмонных потерь совместно с пиками характеристических потерь водорода и гелия.

На рис. 2 показаны характеристические спектры потерь, полученные для металлической матрицы Zr (рис. 2а) и гидрида циркония (рис. 2б). Как видно из рисунка, симметричный пик плазмонных потерь, соответствующий матрице, становится несимметричным в случае гидрида циркония, что обусловлено возникновением дополнительного пика потерь при энергии ~ 13 эВ, соответствующей краю поглощения водорода.

Спектр энергетических потерь электронов анализировали в диапазоне от 10 до 25 эВ путем

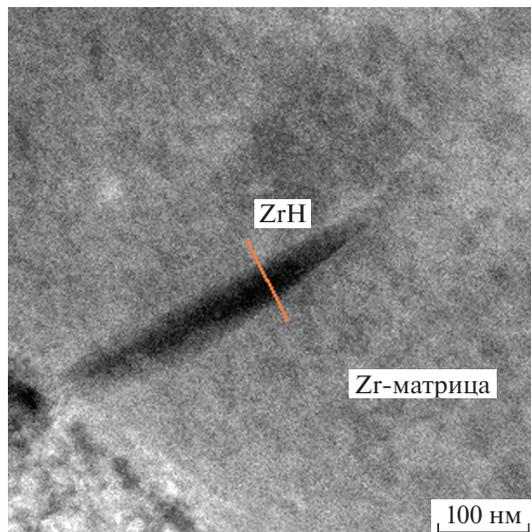


Рис. 1. Темнопольное ПРЭМ-изображение кристалла гидрида циркония в металлической матрице.

подгонки двумя пиками Гаусса: первый пик в области низких энергий (E_H), второй — в области основного плазмонного пика (E_p) (рис. 2). Если распределение интенсивности было симметричным, кривую подгоняли одним пиком Гаусса в области основных плазмонных потерь. На рис. 3 показана зависимость энергии потерь электронов, соответствующих неупругому рассеянию на атоме водорода (E_H) и плазмонным потерям (E_p) вдоль линии сканирования, обозначенной на рис. 1, перпендикулярно гидриду.

Как видно из рис. 3, сигнал, отвечающий характеристическим потерям на атоме водорода, возникает только в области гидрида, а в металлической матрице распределение потерь в области плазмонного пика симметрично. Переходная область энергии плазмонных потерь между значениями, соответствующими матрице и гидриду, возникает в связи с тем, что граница раздела гидрида и матрицы не параллельна пучку электронов. Поэтому в переходной зоне наблюдается сигнал как от гидрида, так и от матрицы. Как только затрагиваем область, где присутствует гидрид, сразу возникает пик поглощения водорода, а плазмонный пик в переходной зоне плавно меняет свое положение по мере увеличения доли сигнала от гидрида и уменьшения сигнала от матрицы.

Отметим, что энергетическое положение пика плазмонных потерь зависит от типа кристаллической структуры гидрида [14]. Так, в микроструктуре исследованного образца в связи с особенностями процесса образования гидридов в зависимости от локальной скорости охлаждения после отжига [1] присутствовали гидриды двух типов: γ -ZrH и δ -ZrH. Положение пика плазмонных потерь для двух типов гидридов отличается пример-

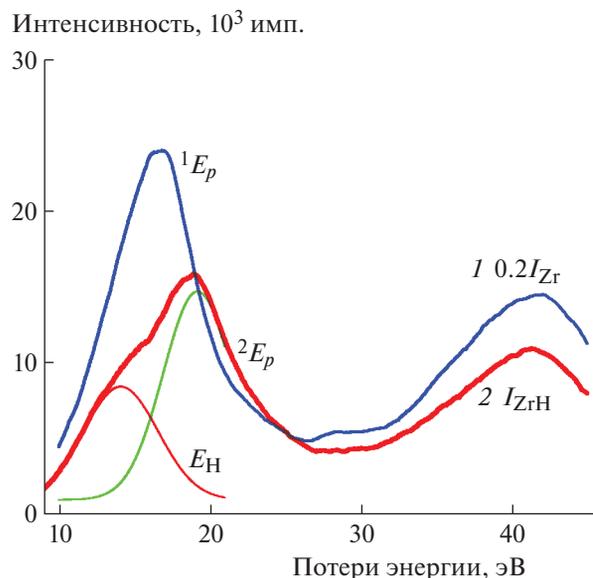


Рис. 2. Спектры характеристических потерь энергии электронов в области плазмонных потерь: матрицы Zr (1) (интенсивность сигнала уменьшена в 5 раз), гидрида циркония ZrH (2).

но на 1 эВ (рис. 4). Как видно из рисунка, для δ -ZrH характерен большой пик плазмонных потерь ~ 19.3 эВ в отличие от γ -ZrH (~ 18.3 эВ), что соответствует данным [15]. Таким образом, показано, что методом СЭПЭ возможно идентифицировать положение атомов водорода в микроструктуре материалов за счет анализа пиков в области характеристических потерь K-линии водорода ~ 13 эВ.

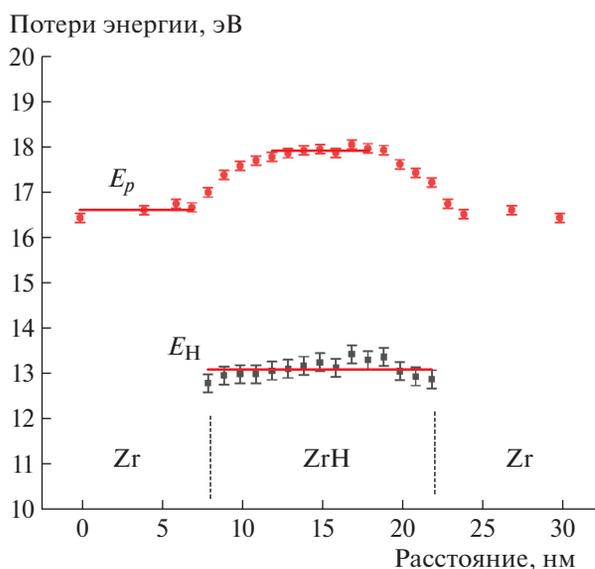


Рис. 3. Распределение энергии потерь электронов, соответствующих неупругому рассеянию на атоме водорода (E_H) и плазмонным потерям (E_p) в направлении, перпендикулярном плоской поверхности гидрида (линия на рис. 1).

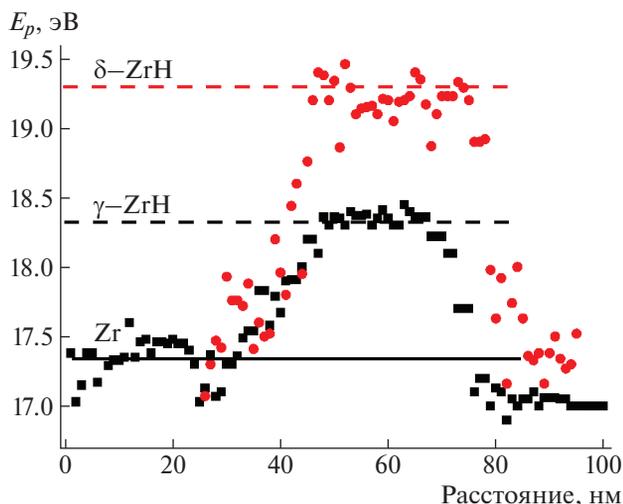


Рис. 4. Распределение энергии плазмонных потерь E_p в направлении, перпендикулярном плоской поверхности гидридов циркония двух типов: γ -ZrH, δ -ZrH.

Для идентификации положения атомов гелия были использованы образцы сталей после имплантации ионами He и последующего отжига для формирования пор, внутри которых содержится гелий. В случае крупных пор, внутри которых электронный пучок проходит большой путь (рис. 5а), встречая атомы гелия, сигнал потерь, соответствующий K -краю поглощения гелия, существенный. На рис. 5б показаны спектры потерь электронов, измеренные сквозь пору в точке 1 (рис. 5а) и в металлической матрице рядом с порой, а также разница этих двух спектров. Нормировка спектров выполнена по линии поглощения матрицы при энергии потерь электронов ~ 58 эВ.

В случае пор меньшего размера разница сигналов поглощения от поры, содержащей гелий, и близлежащей матрицы уменьшается. Однако она также может быть зафиксирована описанным методом. На рис. 6а представлено темнопольное ПРЭМ-изображение ограненной поры, на рис. 6б – спектры поры и близлежащей матрицы, а на рис. 6в – разница этих спектров в сравнении с эталонным спектром “свободных” атомов гелия из атласа фирмы Gatan. Как видно из рис. 6в, внутри поры положение линии характеристических потерь гелия сдвинуто в область больших энергий относительно эталонного значения 21.218 эВ. Данный сдвиг связан с “уплотнением” гелия внутри поры по отношению к “свободному” состоянию в составе газа (эталонные спектры Gatan получены в специальном держателе для съемки газообразных веществ при низком давлении). В [16] предложено эмпирическое соотношение, связывающее величину сдвига энергии пика характеристических потерь атомов гелия

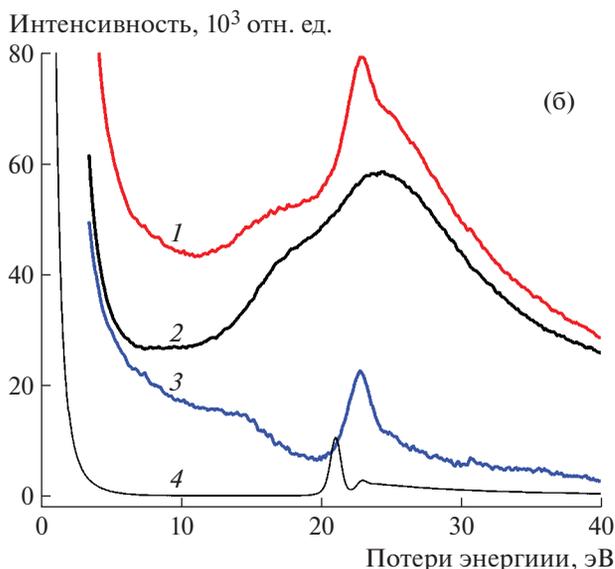
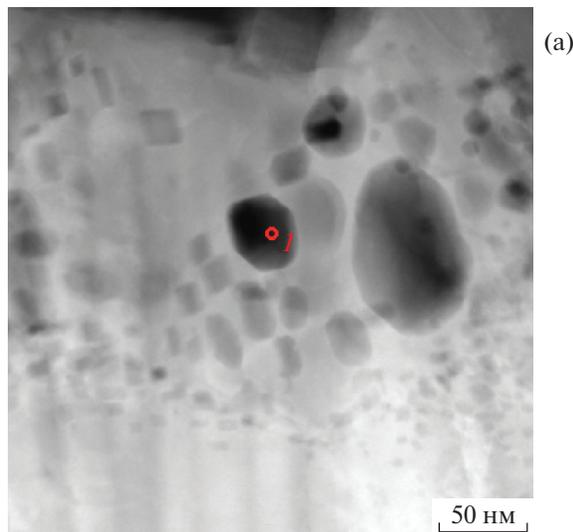


Рис. 5. Темнопольное ПРЭМ-изображение микроструктуры стали после облучения ионами гелия (а). Спектры энергетических потерь энергии электронов (б): области материала, содержащего пору (1); матрицы вблизи поры (2); разница интенсивностей спектров поры и матрицы (3); эталонный спектр газообразного гелия (4).

ΔE , выраженную в электронвольтах, с концентрацией газа внутри поры:

$$\Delta E \approx 0.036n_{\text{He}} + 0.39, \quad (2)$$

где n_{He} – концентрация атомов гелия в поре.

Кроме регистрации легких элементов с помощью методики СЭПЭ вполне надежно можно изучать распределения химических элементов с близкими атомными номерами, например никель и железо. На рис. 7а показано темнопольное ПРЭМ-изображение микроструктуры стали X18H10T после реакторного облучения, содержащей выде-

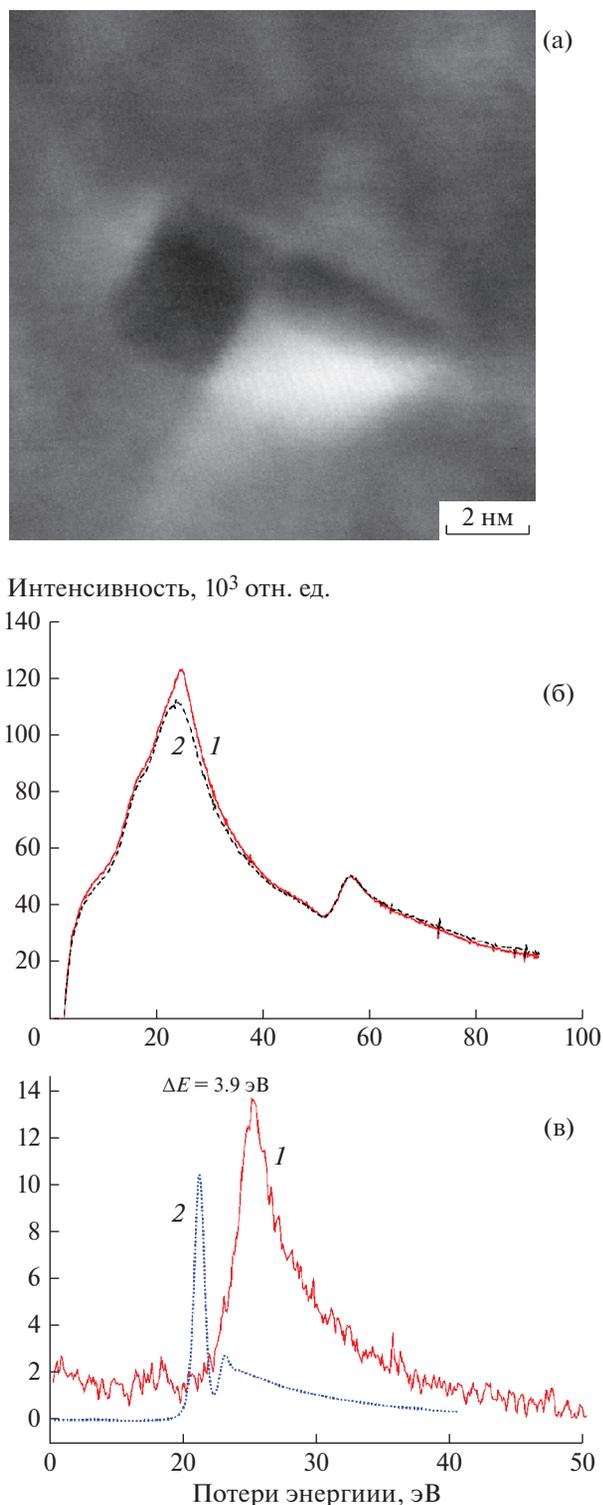


Рис. 6. Темнопольное ПРЭМ-изображение ограниченной поры (темный прямоугольник) после облучения ионами гелия (а). Спектры: б – энергетических потерь энергии электронов поры (1), матрицы вблизи поры (2); в – разница спектров поры и матрицы (1), спектр газообразного гелия при низком давлении (2) (данные из атласа фирмы Gatan).

ления G -фазы (контраст “муар”), а на рис. 7б – отношение атомных концентраций никеля и железа вдоль линии сканирования. Метод относительных атомных концентраций требует измерения спектров одновременных потерь энергии электронов двух исследуемых химических элементов (в данном случае, железа и никеля). Далее после вычитания фона для каждого элемента проводится подсчет интегральных интенсивностей линий (I_A , I_B) и стандартный пересчет атомных концентраций (N_A/N_B) с учетом соответствующих сечений (σ_A , σ_B) [4]:

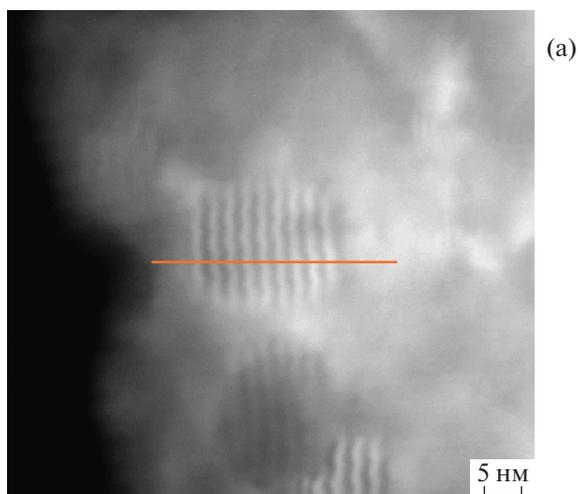
$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\beta, \Delta) \sigma_B(\beta, \Delta)}{I_B(\beta, \Delta) \sigma_A(\beta, \Delta)}. \quad (3)$$

Как хорошо видно из рис. 7б, выделения G -фазы обогащены никелем по сравнению с матрицей. Отметим, что контраст на темнопольных ПРЭМ-изображениях G -фазы проявляется только благодаря картине муара, поскольку малая разница атомных номеров железа и никеля не позволяет проявиться Z -контрасту, характерному для ПРЭМ-изображений, полученному с использованием высокоуглового темнопольного детектора.

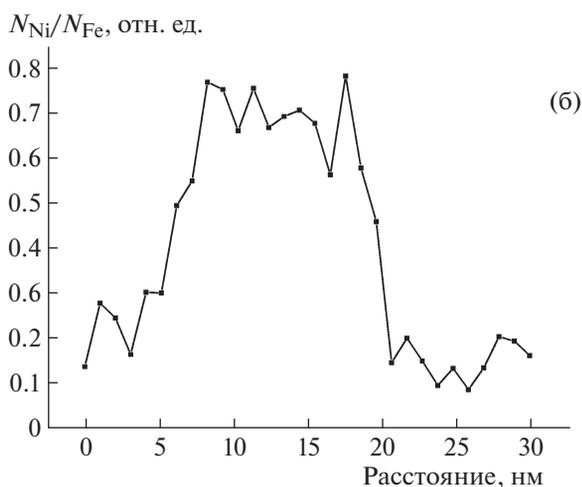
Поэтому важным элементом химического анализа микроструктуры является картирование состава материала путем регистрации спектров энергетических потерь электронов в каждой точке и построения изображения, фильтрованного по энергии потерь электронов. Это позволяет визуализировать неоднородности химического состава даже в тех случаях, когда контраст на изображении отсутствует вследствие различных причин, например из-за близких Z или отсутствия дифракционного контраста (в случае кластеров).

ВЫВОДЫ

В работе показано, что использование метода СЭПЭ в рамках ПРЭМ перспективно для проведения анализа распределения химических элементов в микроструктуре облученных реакторных материалов и данный метод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с методом регистрации характеристического рентгеновского излучения. На примере регистрации сигнала от атомов водорода, гелия, никеля и железа показано, что методика СЭПЭ может применяться для идентификации как легких элементов, так и элементов с большими атомными номерами. Установлены основные параметры регистрации спектров энергетических потерь электронов и их дальнейшей обработки для проведения количественного анализа и получения данных об атомных концентрациях различных химических элементов в материалах. Методом СЭПЭ в области плазмонных потерь исследованы гидриды циркония в материалах оболочек топливных элементов



(а)



(б)

Рис. 7. Темнопольное ПРЭМ-изображение микро-структуры стали X18Ni10T после реакторного облучения, содержащей выделения *G*-фазы (контраст “мурар”), и линия измерения спектров энергетических потерь электронов (а). Распределение отношения атомных концентраций Ni и Fe вдоль линии сканирования поперек частицы *G*-фазы (б).

на основе циркония и установлено формирование различных гидридов (δ -ZrH, γ -ZrH), а также получен сигнал энергетических потерь, соответствующий *K*-линии водорода. Установлено образование пор, содержащих гелий, после облучения металлических образцов ионами гелия и последующего отжига, по сигналу потерь энергии электронов для линии гелия. Методом СЭПЭ уста-

новлено образование мелких выделений частиц *G*-фазы, обогащенных никелем, в облученных образцах коррозионностойкой стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калин Б.А.* Физическое материаловедение. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 762 с.
2. *Келли Б.* Радиационное повреждение твердых тел. М.: Атомиздат, 1970. 235 с.
3. *Greenwood L.R., Garner F.A.* // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 329–333 P. 1147. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.272>
4. *Williams D.B., Carter C.B.* *Transmission Electron Microscopy.* Springer, 2009. 760 p.
5. *Ahn C.C.* *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS Atlas.* Wiley-Vch, 2004. 458 p.
6. *Маркевич В.П., Мурун Л.И., Lindstrom J.L. и др.* // *Физика и техника полупроводников.* 2000. Т. 39. С. 1039.
7. *Шмаков А.А., Калин Б.А., Смирнов Е.А.* Водород в сплавах циркония. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 197 с.
8. *Wang Z., Garbe U., Li H. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. P. 303. <https://doi.org/10.1107/S1600576713031956>
9. *Lefebvre-Ulrikson W., Vurpillot F., Sauvage X.* *Atom Probe Tomography.* Elsevier, 2016. 402 p.
10. *Blackmur M.S., Dumbill S., MacLaren I. et al.* // *Scripta Mater.* 2018. V. 152. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.04.007>
11. *Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г., Лыс В.Ф. и др.* // *Химическая физика и мезоскопия.* 2019. Т. 21. С. 571. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.4.60>
12. *Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н.* Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 224 с.
13. *Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Frolov A.S. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 465. P. 565. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.045>
14. *Woo O.T., Carpenter G.J.C.* // *Scripta Metallurgica.* 1986. V. 20. P. 423.
15. *Woo O.T., Carpenter G.J.C.* // *Microscopy Microanalysis Microstructure.* 1992. V. 3. P. 35. <https://doi.org/10.1051/mmm:019920030103500>
16. *Frécharde S., Walls M., Kociak M. et al.* // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 393. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.011>

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.51

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

© 2021 г. В. Я. Шкловер¹, П. Р. Казанский¹, Н. А. Артемов¹, И. Г. Марясев^{1,*}

¹ООО “Системы для микроскопии и анализа”, Москва, Россия

*E-mail: maryasev@microscop.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Развитие фундаментальной и прикладной геологии требует все больше информации о структуре и свойствах пород на разных масштабах. Особый интерес представляют исследования свойств горных пород и минералов на уровне микронных и субмикронных включений. Подобные задачи широко востребованы при изучении разных форм природного кремнезема, микро- и нанотрещин в сверхтвердых и высокоплотных породах. Различными методами микроструктурного анализа проведены 3D-исследования природных наноструктурированных кремнеземов – глинистых опок. Полученные результаты могут служить основой при решении как фундаментальных задач, таких как геохронология, генезис и катагенетические преобразования минеральных форм, так и широкого ряда прикладных задач, например при описании свойств нетрадиционных коллекторов нефти и газа.

DOI: 10.31857/S0023476121040202

ВВЕДЕНИЕ

Исследования наноразмерных и наноструктурированных природных объектов востребованы при решении широкого спектра задач фундаментальной и прикладной науки и техники. Во многих отраслях науки и производства существует потребность изучения таких образцов.

В геологоразведочной и горнодобывающей отраслях существует необходимость определения свойств горных пород, состоящих из различных минералов и пор, имеющих размер от нескольких нанометров до нескольких микрон. От того, насколько полно и точно будут изучены такие материалы, зависит, насколько достоверно будут определены их свойства. В газоносных породах появляется возможность определять коллекторские, фильтрационно-емкостные свойства, проводить уточнение и прогнозирование запасов углеводородов, оценивать их извлекаемость или иные перспективные направления применения и использования.

Поскольку для геологических образцов горных пород свойства исследуемого объема не всегда изотропны и постоянны на разных масштабах и могут меняться либо плавно, либо скачкообразно, то их изучение, особенно нанообъектов, предполагает корреляционный мультимасштабный подход, обеспечивающий получение и анализ данных без потери зоны интереса и подразумева-

ющий изучение образцов на всех уровнях структуры от большего размера к меньшему с последующей интеграцией информации с применением цифровых 3D-технологий.

Современные методы электронно-зондового и рентгеновского анализа в сочетании с мультимасштабным подходом при проведении исследований позволяют детально и всесторонне изучить наноструктурированные образцы и получить данные о строении, составе и распределении компонентов в объеме и на основании полученных данных перейти к описанию, определению, расчету и моделированию свойств изучаемых материалов. Например, несмотря на каркасную жесткую структуру, глинистые опоки обладают богатым пустотным пространством и предполагают наличие определенных фильтрационно-емкостных свойств.

В настоящей работе сформирован методический подход и описаны структура и свойства природного кремнезема, входящего в состав глинистых опок [1].

ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на серии образцов глинистых опок из залежей сенонского газоносного комплекса, представленных образцами керна диаметром 100, 30 и 4 мм. Пробоподготовку



Рис. 1. Схема проведения исследований.

проводили по схеме, указанной на рис. 1. Известно, что эти образцы имеют наноземельные структуры и поэтому лучше всего подходят для целей исследования [7].

Образцы глинистых опок состоят из двух основных минеральных компонентов (кремнезема и глины) и ряда второстепенных минералов. Глины, как правило, находятся в виде прослоек, глинз или отдельных скоплений неправильной формы. Кремнезем представляет основу, матрицу опок. Также известно, что опоки содержат богатое поровое пространство, изучение которого на разных масштабах представляет большой интерес.

МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Схема проведения исследований представлена на рис. 1.

Методом рентгеновской микротомографии (МикроКТ) высокого разрешения с последующим компьютерным моделированием созданы трехмерные модели для определения петрофизических параметров, проведена визуализация пор, трещин, каверн, построены 3D-модели пустотного пространства и матрицы образцов.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением электронно-зондового микрорентгеновского анализа в автоматическом режиме определен минеральный состав, изучены наличие и распределение химических элементов и минералов по поверхности образцов с шагом 2 мкм. Также получены мультимасштабные изображения поверхности образцов диаметром 4 мм с размером пикселя на получае-

мом изображении менее 80 нм, позволяющие детально изучать матрицу и пустотное пространство образцов (от макро- до наноразмеров).

Методом РЭМ с фокусированным ионным пучком (ФИП/РЭМ, нанотомография) проводили визуализацию и характеризацию распределения компонентов микро- и наноструктуры в локальном микрообъеме образца при подготовке его тонкого среза для исследования в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

Методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) с электронно-зондовым микрорентгеновским анализом проводили визуализацию нанопорового пространства и идентификацию с помощью электронной дифракции минералов кремнезема. Также был использован метод электронной томографии в ПЭМ.

Метод математической компьютерной обработки результатов микро- и нанотомографии применяли для проведения численного анализа объемной структуры образцов.

Исследование методом МикроКТ высокого разрешения проводили на рентгеновском микротомографе HeliScan фирмы FEI. Для понимания размерности пор пустотного пространства образцов последовательно томографировали образцы зерна диаметром 100, 30 и 4 мм. При этом разрешение съемки 100 мм образца составляло около 50 мкм/пиксель. При томографировании 30 мм образца разрешение составило 12.5 мкм/пиксель. Для достижения максимального приборного разрешения (2 мкм/пиксель) из 30 мм зерна опоки изготовили цилиндр диаметром 4 мм и высотой

5 мм. В результате получили рентгеновские 2D-проекции образцов, на основе которых проводили реконструкцию 3D-моделей и визуализацию внутренней структуры образцов в специализированном программном обеспечении PerGeos фирмы FEI. Томография петрофизических образцов позволяет детально изучать структурно-морфологические признаки, геометрию пустотного пространства (поры, каверны, трещины) [2].

Автоматизированное определение минерального состава и получение мультимасштабных изображений поверхности образцов проводили методом РЭМ с микрорентгеноспектральным анализом на электронном микроскопе Teneo фирмы FEI с двумя энергодисперсионными детекторами BrukerXFlash 6/30. Из 4 мм цилиндра глинистой опоки был изготовлен плоско-полированный аншлиф. В итоге получены карты распределения минералов по поверхности образца аншлифа с разрешением 2 мкм/пиксель, определено содержание минералов (мас. %), визуализированы минеральная структура и морфологическая текстура образца, мультимасштабные карты поверхности образца получены в режиме детектирования обратно-рассеянных электронов (Z-контраста).

Исследования методом ФИП/РЭМ (нанотомографии) проводили на аналитической двухлучевой системе HeliosNanolab 660 фирмы FEI. Для проведения исследований структуры, морфологии и состава локального объема микрообразцов с субмикронным разрешением применяли метод "Slice&View". Данный метод заключается в получении серии последовательных изображений поперечного сечения образцов после удаления ионным пучком тонкого слоя материала. Реконструкция набора таких изображений позволила провести 3D-визуализацию микрообъема образцов с высоким разрешением (до 20 нм). На поверхности аншлифа опоки были выбраны локальные области размером 20 × 20 мкм для проведения резки ионным пучком и получения внутреннего среза на глубину 10–15 мкм. Затем с помощью того же ионного пучка была вырезана пластина-фольга (ламель) толщиной 80–100 нм для дальнейшего ее ПЭМ-исследования.

Исследования тонких срезов-пластин (ламель) образцов опоки методом аналитической ВРПЭМ с электронно-зондовым микрорентгеноспектральным анализом проводили на ПЭМ Tecnai G2 F20S-TWIN фирмы FEI. Снимки общего плана для оценки размерных и морфометрических параметров элементов структуры получали в режиме просвечивающей микроскопии. Анализ атомно-кристаллической структуры отдельных структурных составляющих образцов проводили на основе полученных картин электронной дифракции с введенной селекторной диафрагмой

(SAED) при длине камеры 300 мм либо визуализированных в режиме ВРПЭМ. ВРПЭМ-изображения снимали в условиях шерцеровской дефокусировки. В случае ВРПЭМ-изображений получали картины быстрого фурье-преобразования от анализируемого слоя (изображение прямой дифракции электронов). Расшифровку дифракционных картин проводили путем определения межплоскостных расстояний и углов на полученных изображениях, а также присвоения индексов Миллера наблюдаемым рефлексам, что позволило однозначно установить пространственную группу и параметры кристаллической решетки, а также точно идентифицировать фазы.

Томографию в ПЭМ проводили на основе 2D-снимков, полученных методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с использованием высокоуглового кольцевого детектора при ускоряющем напряжении 200 кВ, диаметре пучка менее 1 нм, со съемкой образца под разными углами наклона. Диапазон углов составил от -55° до $+55^\circ$ с шагом в 1° . Изображения получали при небольшой дефокусировке объективной линзы микроскопа для получения хорошего контраста.

Микрорентгеноспектральный анализ элементного состава выбранного участка с наноразрешением проводили при помощи встроенного детектора энергодисперсионного анализа фирмы EDAX.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгеновская микротомография

По данным МикроКТ 100 мм образцов керна глинистой опоки неоднородностей структуры и пустотного пространства в них не выявлено.

По данным МикроКТ высокого разрешения и результатам математического моделирования на их основе для 30 мм образцов обнаружена небольшая пористость на уровне 0.5% с отдельными порами размером до 400 мкм (рис. 2). Также выявлено, что часть образцов имеет массивное, часть — слоистое строение. Обнаруженные высокоплотные включения наблюдаются в виде отдельных образований, вытянутых и соединяющихся, образованных по ходам илоедов.

По данным МикроКТ высокого разрешения и результатам математического моделирования на их основе в образцах глинистой опоки диаметром 4 мм просматривается неоднородная полосчатая структура с явно выраженной слоистостью, обусловленной чередованием полос, взаимопараллельных тонких прожилков шириной до 50 мкм, с разной рентгеновской плотностью, связанной с минеральным составом, и переменной пористостью или гомогенная однородная структура с массивной текстурой. Общая пористость образцов уве-

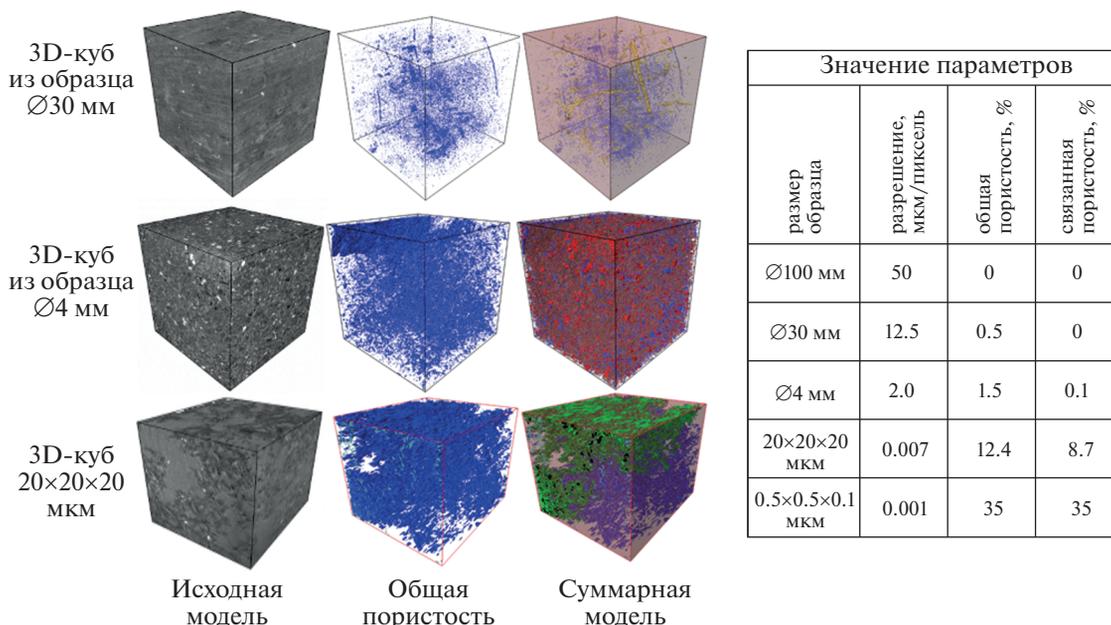


Рис. 2. Пример виртуально отсеченных 3D-кубов из образцов размером 30 и 4 мм (по данным МикроКТ), 3D-куба размером 20 × 20 × 20 мкм (по данным ФИП/РЭМ) с выделенной пористостью и суммарными моделями всех фаз, а также таблица полученных параметров пористости.

личилась по сравнению с 30 мм образцами и составила ~1.5% (рис. 2).

В некоторых образцах наблюдается наличие плотных зернистых обломков, соседствующих с отдельными округлыми порами размером до 100 мкм, имеющими черный цвет на томографических сечениях. Остальная часть образца не имеет крупных пор. Также наблюдаются включения высокоплотных рудных минералов (пирита, рутила, барита в количестве ~0.2 об. %), имеющих ярко-белый цвет на томографических сечениях.

Высокоплотные рудные включения рассеяны по образцам повсеместно, но неравномерно, на участках, где сконцентрированы обломки зерен, они крупнее и их больше, на полосчатых участках их меньше и размер их тоже меньше. Визуально диагностируемые поры в образцах имеют отдельную округлую и заovalенную форму размером 50–100 мкм. В некоторых образцах выявлена небольшая связанная пористость на уровне 0.1%, но в большинстве образцов она отсутствует, что объясняется наличием в них более мелких пор, чем разрешение, полученное при съемке (2 мкм). Все выявленные поры по внешнему виду, форме и размерам можно разделить на две условные группы:

- мелкие, отдельные, размером 2–20 мкм, преобладающие количественно;
- крупные, отдельные, размером до 100–400 мкм, иногда образующие участки с локальной связанностью.

Преобладающий размер объемной доли пор лежит в диапазоне 7–100 мкм.

Таким образом, помимо элементов структуры микронных размеров образец содержит элементы нанодиапазона, требующие большего увеличения и разрешения.

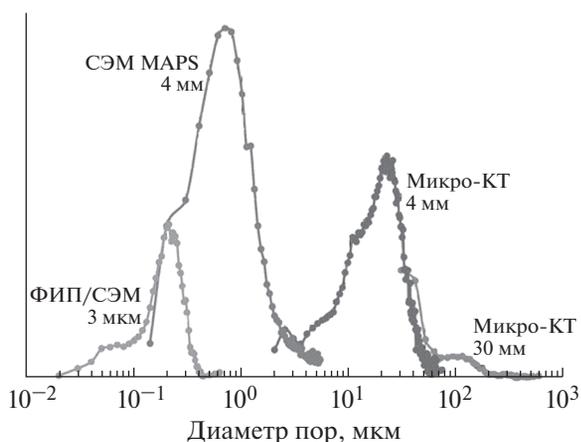


Рис. 3. График ненормализованного распределения пор по размерам, выделенных разными методами исследования.

Автоматическое определение минерального состава

С целью изучения наличия минералов, их количества и структурно-текстурного распределения по площади аншлифа методом автоматического

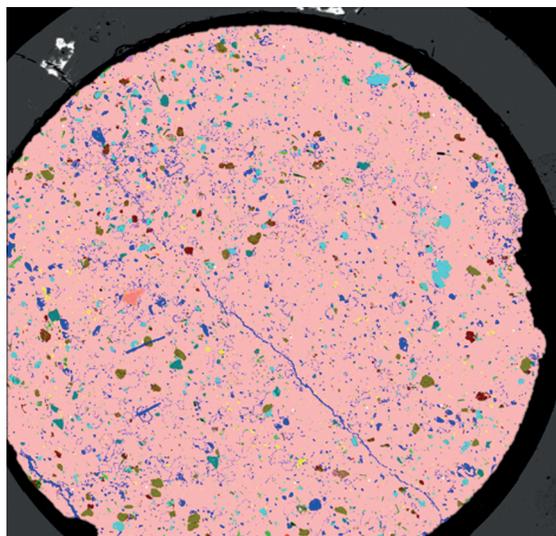


Рис. 4. Карта распределения минералов в образце глинистой опоки и содержание минералов с расшифровкой цветового обозначения.

Минеральный состав		
Минерал	Содержание по площади, %	Содержание, мас. %
Кремнистая составляющая	79.6%	78.8%
Смектит	10.4%	11.0%
КПШ	5.0%	5.0%
Каолинит	2.6%	2.3%
Хлорит	1.2%	1.2%
Альбит	0.6%	0.6%
Пирит	0.3%	0.6%
Апатит	0.2%	0.2%
Рутил	0.1%	0.2%

определения минерального состава с помощью РЭМ и микрорентгеноспектрального анализа исследованы образцы глинистой опоки.

Метод автоматической минералогии как результат дает карты распределения минералов по поверхности аншлифа (рис. 4). Анализируя карту, можно отчетливо рассмотреть структурно-текстурные особенности строения образца. Минералы кремнезема слагают основу, матрицу образца, минералы глины (смектит) расположены чаще в виде отдельных гнезд и реже в виде прожилков. Остальные минералы распределены по образцу равномерно и повсеместно в виде отдельных ксеноморфных, изометричных зерен и включений.

Анализируя минеральный состав, полученный методом автоматизированного анализа, можно отметить, что образцы глинистой опоки содержат два основных минерала: кремнезем и смектит [3]. Основным компонентом являются кремнеземсодержащие минералы – кремнистая составляющая (опал, кристобалит, тридимит, могоанит, кварц) – требующие дополнительного уточнения другими методами. Содержание кремнезема составляет ~79.0 мас. %, содержание смектита ~10–11 мас. %.

Мультимасштабные изображения поверхности образцов

В результате проведенных исследований методом РЭМ по технологии “MAPS” получены мультимасштабные изображения поверхности образцов, позволяющие изучать и анализировать их с высокой степенью детализации. Все исследования проведены без потери зоны интереса, что позволяет совмещать данные, полученные разными методами (рис. 5).

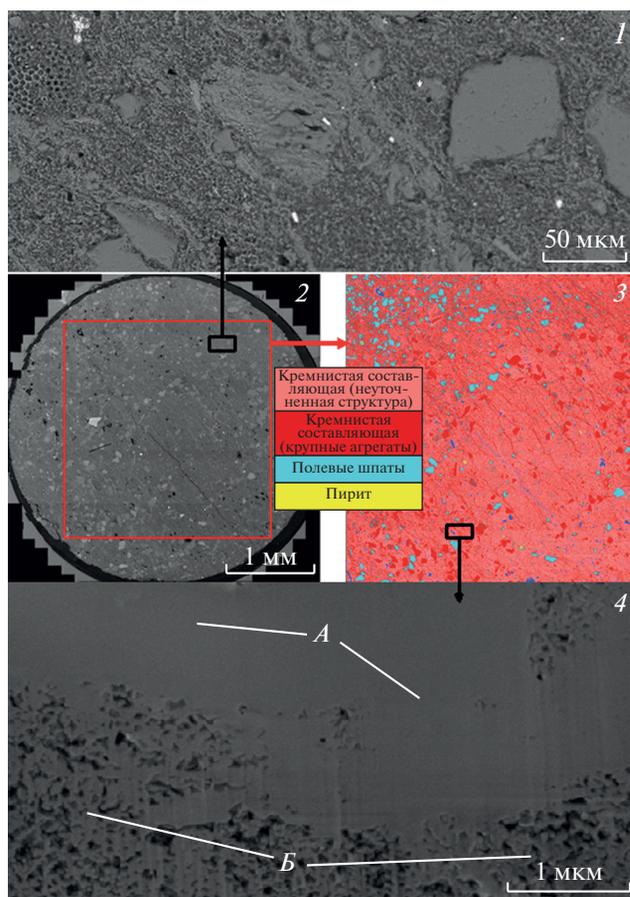
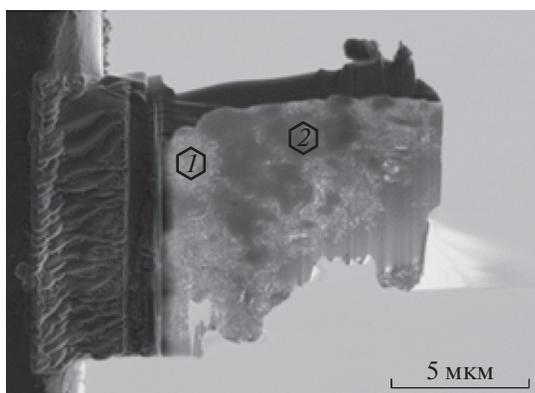
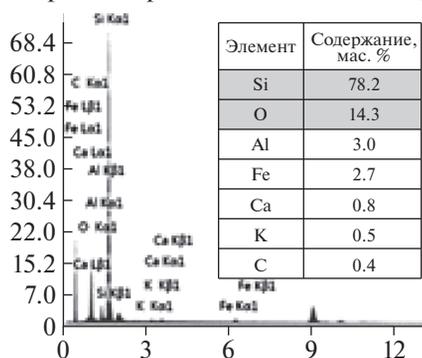


Рис. 5. Визуализация микроструктуры образца в РЭМ: 1 – общий вид, 2 – полученная по технологии MAPS, с произвольно выбранной указанной зоной, 3 – совмещение данных автоматической минералогии и мультимасштабной карты в указанной зоне, 4 – полученный ионным пучком поперечный срез в указанной зоне, где А – низкопористая, Б – высокопористая кремнистая составляющая.



1. Пористая кремнистая составляющая



2. Низкопористая кремнистая составляющая

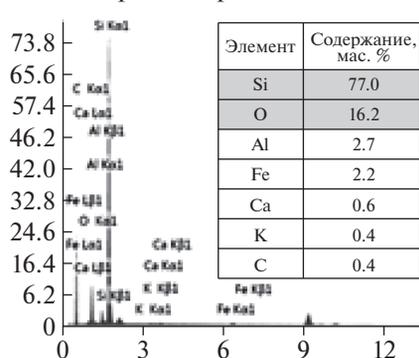


Рис. 6. Изображение тонкого среза-фольги (слева) и оценка элементного состава на пористой (1) и низкопористой (2) кремнистой составляющей (справа).

При изучении образцов глинистых опок выявлены следующие особенности их строения.

Все образцы состоят из минеральной матрицы, содержащей в себе включения отдельных зерен, чешуек, пластинок, кристаллов, сфероидов и других форм различных минералов. Минеральная матрица имеет тонко-мучнисто-зернистое строение, слагаемое минералами кремнезема (опал, кристобалит, кварц и другие разновидности), полевых шпатов, или чешуйчато-слоистое строение, обусловленное минералами глин – смектит (монтмориллонит), иллит, реже слюд.

Поры в образцах укрупненно можно разделить на четыре вида:

- крупные, округло-деформированные, отдельные, размером до 150–200 мкм, реже до 400 мкм.

- средние, неправильной формы, отдельные и соединяющиеся, размером 3–7 мкм, реже до 10 мкм.

- маленькие, как соединяющиеся, так и отдельные, размером менее 1–2 мкм.

- поры-трещины, параллельные напластованию, протяженные, больше прямолинейные, чем изогнутые, шириной 2–3 мкм, реже до 10–15 мкм.

Все образцы в той или иной мере содержат органическое вещество в виде образований неправильной, нередко вытянутой, удлиненной формы, однородные по структуре, размером 10–50 мкм.

Нанотомографирование методом растровой электронной микроскопии с фокусированным ионным пучком

Для визуализации и характеристики распределения компонентов микро- и наноструктуры в локальном микрообъеме образца использовали метод ФИП/РЭМ (метод “Slice&View”). Данная технология заключается в получении серии последовательных изображений с высоким разрешением до 20 нм поперечного сечения образца зерна (рис. 5) после удаления ионным пучком тонкого слоя материала заданной толщины. Реконструкция набора изображений позволила провести 3D-визуализацию микрообъема образца размером 20 × 20 × 20 мкм. Также ФИП применяли для подготовки тонкого среза-фольги образцов толщиной 50–100 нм для исследования в ПЭМ (рис. 6).

Поровое пространство на полученных поперечных срезах образцов отличается друг от друга;

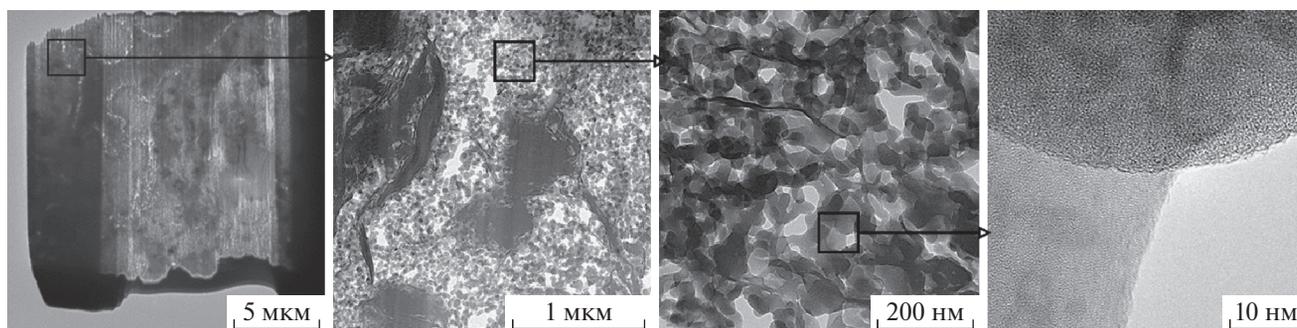


Рис. 7. Визуализация нанопористого участка в ПЭМ, содержащего чешуйчатую примесь глинистого минерала.

как правило, это связано с изменением или перераспределением минерально-фазового состава.

По визуальным признакам (форма, размеры, взаиморасположение) выделены поры трех видов:

- канало-трещиноподобные, плоские, изгибающиеся, разнонаправленные, удлиненные, отдельные и соединяющиеся, размером 20–150 нм в ширину, до 1–2 мкм в длину, часто взаимопараллельные, образованные между чешуйчато-слоистыми глинисто-слюдистыми, пластинчатыми агрегатами;

- мелкие, изометричной неправильной формы, размером 2–100 нм, соединяющиеся, образованные в интерстициях между нанодисперсными изометричными агрегатами аморфного кремнезема (опала) и кристаллического (кристобалита);

- крупные, неправильной формы, размером 0.3–1.5 мкм и более, соединяющиеся друг с другом и с порами других видов. Поверхность пор неровная, угловатая, образованная отдельными зернами-индивидами кристаллического кремнезема (кварца) от ксеноморфной до гипидиоморфной формы.

Анализируя полученные результаты компьютерного моделирования на основе данных электронно-ионной нанотомографии (ФИП/РЭМ) исследованных образцов опок, можно сделать следующие выводы:

- общая пористость образцов возросла в 10–30 раз по сравнению с разномасштабными исследованиями на компьютерной томографии и колеблется в диапазоне от 10 до 45% (рис. 2);

- все образцы имеют связанную пористость. Доля связанных пор от общего количества лежит в диапазоне 77–99%. Большая часть образцов имеет долю связанных пор более 90%;

- все выделенные поры во всех образцах распределены по размерам в преобладающем диапазоне 10–150 нм (рис. 3);

- преобладающий размер связанных пор по объемной доле лежит в диапазоне 50–2000 нм;

- по показателю абсолютной проницаемости образцы укладываются в диапазон от 1.6 до 14000.0 мкД.

На рис. 3 показано, что поровое пространство образцов глинистых опок разнообразно, размер пор лежит в разных диапазонах и изменяется скачкообразно [4, 6, 7].

Результаты исследования морфологии и кристаллической структуры наноразмерных составляющих методами ПЭМ

Энергодисперсионный анализ. Исследование тонкого среза (толщиной ~100 нм) образца методом аналитической ПЭМ, изготовленного с помощью ФИП, показало, что основу материала составляет пористая матрица с плотными и высокоплотными зернистыми включениями (рис. 6).

Элементный состав обеих компонент по данным микрорентгеноспектрального анализа соответствует кремнезему.

Более детальное изучение пористой матрицы при большем увеличении выявило наличие в ней наноструктур – наночастиц кремнезема размером 25–75 нм, глобулярной формы, сросшихся в конгломерат с существенным объемом инкорпорированного пустотного пространства, в структурном плане образующего ажурную пористую систему (рис. 7). На снимках, полученных методом ПРЭМ с разным увеличением (рис. 7), показано, что наночастицы слагают более крупные округлые объекты, образующие основную матрицу породы, из-за неоднородности наночастиц по размеру и форме матрица обладает разноуровневой пористостью.

Результаты сегментации 2D-изображения структуры пористой составляющей по данным ПРЭМ (рис. 8б) позволили оценить долю пор как 20%. Из-за особенностей сегментации пор на 2D-изображении (наложение проекций кристаллитов, возникает проблема выбора порога отсекания по уровню серого) такая оценка, как правило, бывает существенно занижена. Таким образом,

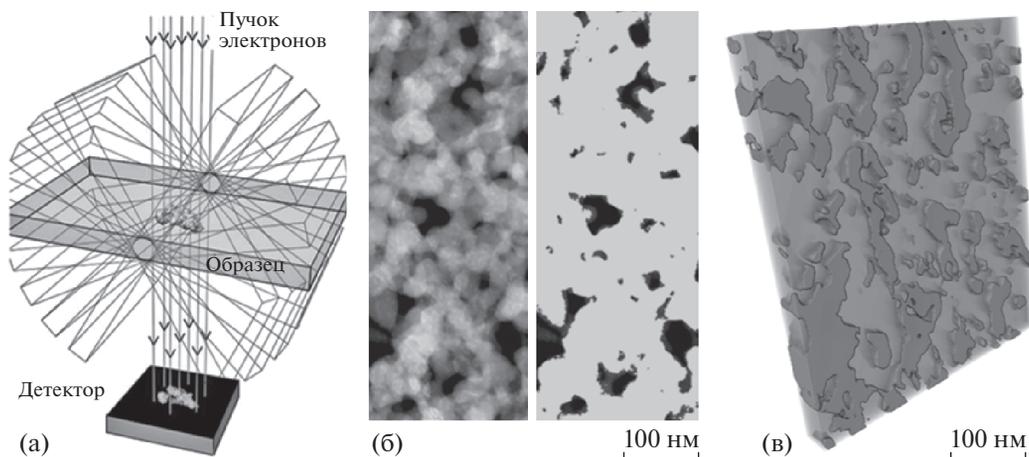


Рис. 8. Этапы томографии в ПЭМ: а – принципиальная схема томографии в ПЭМ; б – 2D-изображения структуры высокопористой составляющей, исходное и разделенное на матрицу и поры; в – 3D-модель фольги, вырезанной из участка высоконанопористого кремнезема, полученная по данным электронной томографии в ПЭМ, разделенная на матрицу (светлые участки) и поры (темные).

количественная оценка пустотного пространства и кремнеземистой матрицы не точна.

Для более точной оценки параметров пористости высокопористой составляющей методом электронной томографии получено 3D-изображение участка структуры размером 500×500 нм.

Электронная томография в ПЭМ выполнена на основе полученной серии темнопольных ПЭМ-изображений (рис. 8а). Результаты 3D-сегментации матрицы и пор реконструированного объемного изображения представлены на рис. 8в.

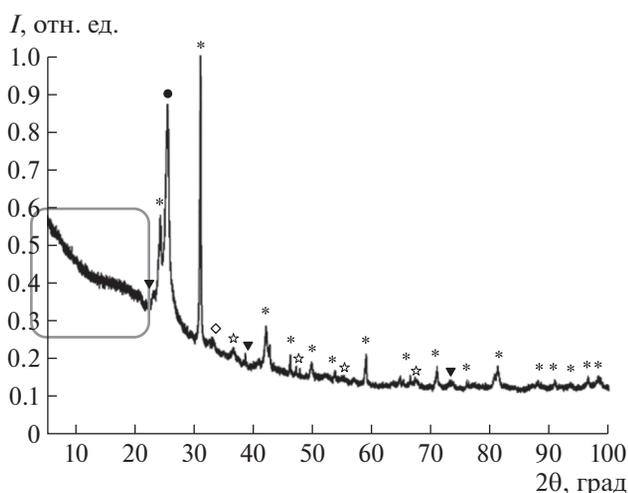


Рис. 9. Результаты РСА порошковой массы образца. Отмечен участок дифрактограммы (зона-гало), соответствующий аморфной фазе (опалу); * – кварц, ▼ – монтмориллонит, ● – кристобалит, ◇ – альбит, ☆ – пирит.

Оценка объемной доли пор по данным электронной томографии составила $\sim 35\%$.

Электронная дифракция в ПЭМ. Для идентификации минералов выполнено исследование кристаллической структуры пористого наноструктурированного кремнезема из матрицы методами ВРПЭМ и электронной дифракции. Выбранная зона содержала изометричные округлые частицы кремнезема (рис. 6).

Предварительный анализ образцов рентгенодифрактометрическим методом показал наличие в опоках различных кристаллических минералов и аморфной фазы (опала), судя по интенсивному гало на дифрактограмме (рис. 9). Учитывая наличие наноструктурированных объектов, данные рентгеновской дифрактометрии дополнили исследованиями, проведенными с помощью электронной дифракции, позволяющей идентифицировать кристаллическую структуру наноминералов и включений, в том числе минералов группы кремнезема.

Исследование кристаллической структуры пористой кремнеземистой матрицы методом электронной дифракции проводили путем статистического анализа серий снимков в режиме электронной дифракции от выбранной области (SAED) (рис. 10). Электронная дифракция эффективна даже при низкой концентрации частиц, а возможность совмещать режим дифракции с режимом визуализации с применением селективной апертуры позволяет локализовать зоны интереса для анализа и исключить присутствие посторонних фаз.

Для повышения статистической точности определения кристаллической структуры пористой кремнеземистой матрицы методом электрон-

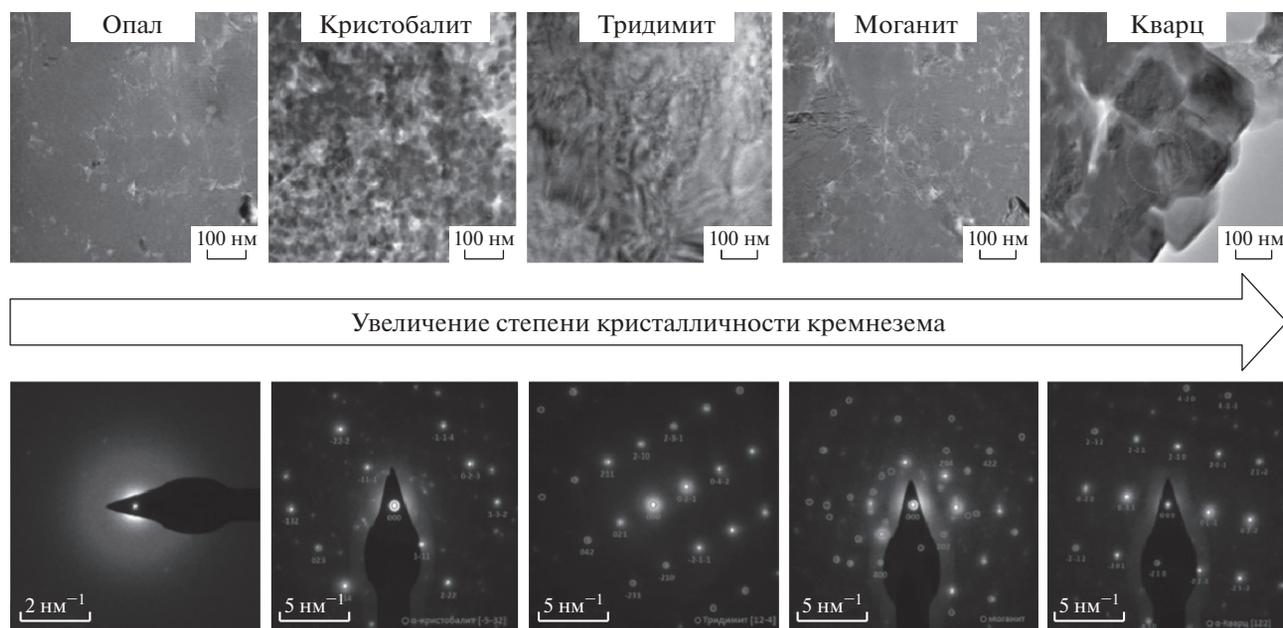


Рис. 10. Микроизображения характерных структур минералов группы кремнезема (верхний ряд), соответствующие им картины электронной дифракции (нижний ряд).

ной дифракции было исследовано более 20 тонких срезов (ламелей) образцов, а также более 80 порошковых проб.

Преобладающий минерал кристаллической составляющей – кремнезема – определен с высокой степенью достоверности как низкотемпературный кристобалит. В меньшем количестве идентифицированы следующие кристаллические минералы кремнезема: могоанит, тридимит, кварц, соотношение содержания которых может дать исходную информацию для оценки степени преобразования (кристаллизации) и проведения типизации разреза сенонских отложений.

По предварительным данным рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис. 9) обнаружены признаки присутствия в составе образцов аморфной фазы. Для установления характерных областей ее присутствия образцы исследовали методом ВРПЭМ. Результаты съемки показали, что аморфная фаза имеет вид глобулярных и бесформенных вкраплений, распределенных среди кристаллических наночастиц кристобалита вперемешку, хаотично, случайным образом. Картина степени кристаллизации от аморфных до кристаллических включений показана на рис. 11.

Съемка нанокристаллитов с высоким разрешением позволяет сделать выводы о преимущественно аморфной структуре матрицы, соответствующей аморфному опалу, при наличии отдельных вкраплений кристаллического материала – кристобалиту, реже тридимиту, могоаниту и кварцу, а также отследить весь цикл процесса кристаллиза-

ции кремнезема – от аморфного состояния до появления зародышей нанокристаллов, частичной и полной кристаллизации кремнезема (рис. 11).

С помощью ВРПЭМ были обнаружены и идентифицированы одиночные включения кристаллического нанопирита.

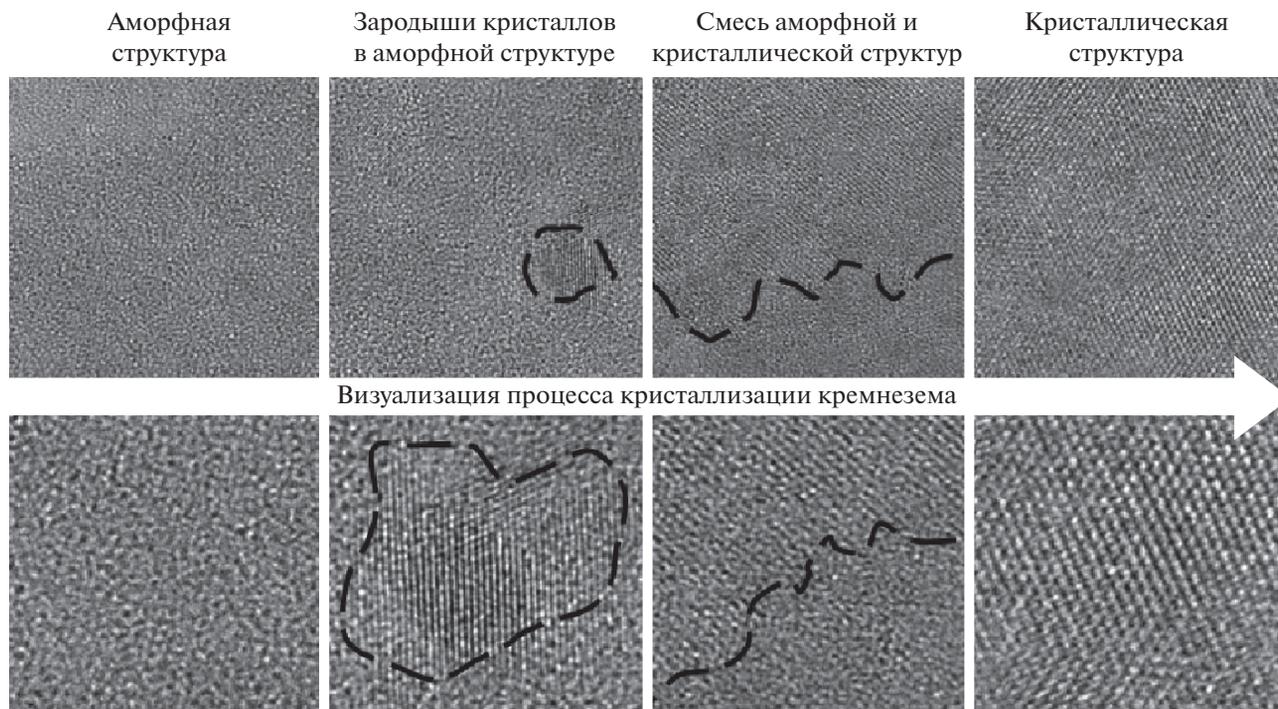
ВЫВОДЫ

Исследование микроструктуры глинистых опок на различных масштабах позволяет выявить особенности строения, которые существуют, но не видны на более грубых масштабах. Выявленные структурные элементы включают поры и зерна на микронного диапазона, поры и частицы кремнезема нанодиапазона.

При повышении разрешения изображений исследуемого образца (масштаба исследования) происходит визуально наблюдаемое скачкообразное изменение характеристик его структуры (например, объемной доли пористости). Поэтому принципиально важно сочетать разномасштабные методы исследования.

Сочетание различных методов исследования дает возможность описать не только структурные особенности, но и кристаллические свойства и элементный состав с идентификацией минералов, что в будущих исследованиях может служить основой для уточнения генезиса пород в целом и глинистых опок в частности.

Полученная методом ПЭМ структурная и морфометрическая информация о поровом про-



Визуализация процесса кристаллизации кремнезема

Рис. 11. Серия ВРПЭМ-изображений кристаллического строения частиц при разных увеличениях, демонстрирующая различные этапы кристаллизации от образования зародыша до формирования кристаллической структуры (слева направо). Пунктиром отмечены контуры межфазных границ между аморфной и упорядоченной атомными структурами.

странстве открывает новые возможности для моделирования течения флюидов в нанодиапазоне размеров структур. Однако традиционные подходы, основанные на численном анализе непрерывных потоков, в этом диапазоне размеров не работают в силу преобладания корпускулярных эффектов. Развитие методов молекулярного моделирования открывает здесь новые возможности.

В виду активного вовлечения в разведку и промышленную разработку отложений, характерные размеры структурных компонентов которых находятся в нанодиапазоне (березовская свита, баженовская свита, хадумская свита и т.д.), требуется создание уточненного подхода к изучению состава, структуры и свойств этих отложений методами мультимасштабной электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. // Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. С. 28.
2. Галкин С.В., Ефимов А.А., Кривошёков С.Н. и др. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 5. С. 995.
3. Фролов В.Т. // Литология. Кн. 1: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1992. С. 56.
4. Дорошенко А.А., Карымова Я.О. // Экспозиция Нефть Газ. 2017. № 6 (59). С. 23.
5. Kassa T.G. "Pore structure of opal-CT and quartz porcelanites, Monterey formation, California", M.Sc. Thesis presented to the Department of Geological Sciences California State University, Long Beach, 2016.
6. Шкловер В.Я., Артемов Н.А., Маряев И.Г. и др. // Недропользование XXI век. 2018. Октябрь. С. 84.
7. Шпуров И.В., Шкловер В.Я., Артемов Н.А. и др. // Недропользование XXI век. 2019. Июнь. С. 88.

МЕТАМАТЕРИАЛЫ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

УДК 548.55

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРИЕНТИРУЮЩИХ СЛОЕВ, ОБРАБОТАННЫХ СФОКУСИРОВАННЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАПОВЕРХНОСТЕЙ

© 2021 г. В. В. Артемов^{1,*}, Д. Н. Хмеленин¹, А. В. Мамонова¹, М. В. Горкунов¹, А. А. Ежов^{1,2,3,4}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

³ Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: artemov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Обработка фокусированным ионным пучком подложек с прозрачными электродами, покрытыми натертыми полимерными слоями, является ключевым этапом создания жидкокристаллических метаповерхностей. Такая обработка обеспечивает локальный контроль над ориентацией жидкого кристалла вблизи поверхности подложки. Структура, состав и оптические свойства обработанной фокусированным ионным пучком поверхности подложки исследованы методами растровой электронной, просвечивающей электронной, зондовой и оптической микроскопии, а также электронной оже-спектроскопии. Проведен анализ последствий натирки и облучения ионным пучком для выяснения микроскопических особенностей и причин изменения ориентирующих свойств.

DOI: 10.31857/S0023476121040032

ВВЕДЕНИЕ

Коммерческие двухлучевые растровые микроскопы, снабженные электронной и ионной пушками, появились более 20 лет назад и в настоящее время получили широкое распространение. Жидкометаллические ионные пушки, формирующие фокусированный ионный пучок (ФИП), позволяют получать пространственное разрешение лучше, чем 10 нм [1]. Подобное оборудование стало стандартным при исследованиях методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), изучении поверхности в различных областях материаловедения, в технологии микроэлектроники [2]. Двухлучевые растровые системы полностью автоматизированы и позволяют прецизионно управлять как ионным, так и электронным пучками, что открывает возможность проводить эксперименты по ионной литографии. Тонко настраиваемое управление ионным пучком позволяет как кинетически “травить” поверхность, придавая ей требуемый рельеф, так и локально облучать поверхность ионным пучком для изменения ее свойств за счет имплантации ионов и изменения структуры приповерхностных слоев. В любом случае ионы после взаимодействия с поверхностью формируют нарушенный слой, что может как значительно ухудшать оптические

свойства обработанной поверхности [3–5], так и придавать этой поверхности новую функциональность.

Ярким примером появления новых свойств у поверхности, обработанной ФИП, является модуляция ориентации жидкого кристалла (ЖК) предварительно натертым слоем полиимида (ПИ), нанесенным на поверхность электрода из оксида индия–олова (*indium tin oxide* – ИТО). Такая модуляция является основой для создания ЖК-метаповерхностей [6–8]. В то время как исходный слой ПИ ориентирует вытянутые молекулы нематического ЖК параллельно плоскости поверхности вдоль направления натирки, участки, облученные ФИП, ориентируют молекулы ЖК перпендикулярно плоскости поверхности (рис. 1). Возможность локального управления ориентацией ЖК на микрометровых и субмикрометровых масштабах открыла большие перспективы для управления самосборкой принципиально новых ЖК-систем для оптики и фотоники.

Выяснению механизмов ориентирующего действия различных поверхностей на ориентацию ЖК посвящено значительное количество работ [9, 10]. Отметим, что хотя методы управления ориентацией ЖК с помощью поверхностей успешно освоены десятилетия назад и являются

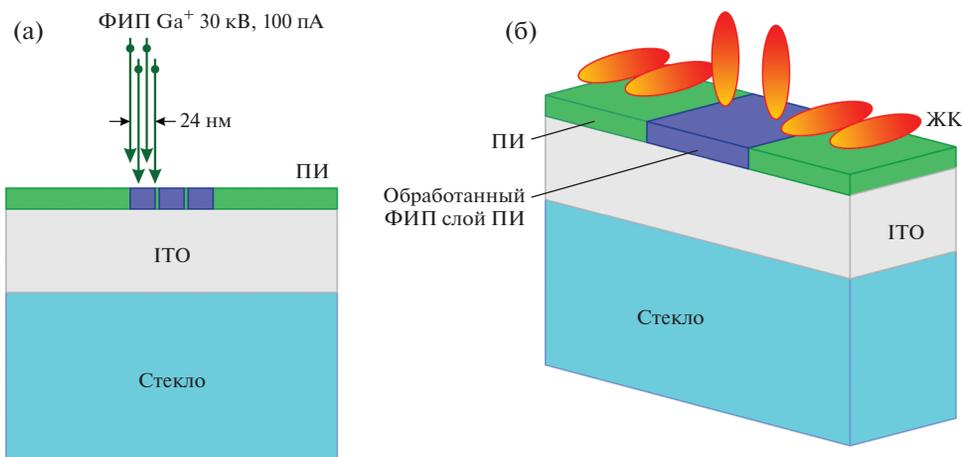


Рис. 1. Схема эксперимента по созданию с помощью ФИП ориентирующей подложки для ЖК-ячейки: а – схема обработки поверхности подложки ФИП; б – схема ориентации молекул ЖК подложкой, локально обработанной ФИП.

ключевыми для современных дисплейных ЖК-технологий, на данный момент достигнуто лишь хорошее эмпирическое понимание соответствия между способом подготовки поверхности и ее влиянием на ЖК. Так, еще полвека назад была установлена связь типа ориентирующего действия с различиями в поверхностной энергии ЖК и полимерного покрытия поверхности [11, 12]. Для полимеров, устанавливающих планарную ориентацию ЖК-директора, была предложена и тщательно оптимизирована [13] технология механической натирки, вызывающая появление преимущественного направления ЖК-директора в плоскости. Однако микроскопические явления, лежащие в основе действия натирки, до сих пор не до конца ясны и продолжают активно исследоваться. Наиболее детально обоснованной является гипотеза, связывающая натирку с приданием анизотропного упорядочения полимерным цепям на поверхности [14].

Микроскопический механизм изменения ЖК-ориентирующих свойств полимерных слоев под действием ФИП неизвестен. Теоретически можно предложить ряд взаимоисключающих объяснений:

- ФИП полностью удаляет слой ПИ, и изменения ориентирующего действия происходят в силу контакта ЖК с подслоем ИТО;
- облучение ФИП приводит к существенной модификации поверхностного микрорельефа ПИ, что также способно кардинально изменить его взаимодействие с ЖК;
- изменения связаны с модификацией ПИ и, возможно, ИТО за счет имплантации ионов галлия в ПИ и приповерхностную область ИТО;
- ФИП проводит модификацию химических связей в ПИ, частично разрушая полимерные цепи и изменяя характер их ближнего взаимодействия с молекулами ЖК.

В данной работе проведено комплексное исследование методами оптической микроскопии (ОМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и ПЭМ предварительно натертого слоя ПИ и подслоя ИТО, подвергнутого облучению ФИП. Цель исследований заключалась в выяснении реальной структуры и состава таких слоев, определении последствий их локального облучения ФИП и выявлении наиболее вероятного микроскопического механизма изменения ориентирующего действия на ЖК. Кроме того, исследование было направлено на выяснение причин изменений оптических свойств подложки с ПИ и ИТО, происходящих при обработке ФИП.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемая многослойная структура является стандартным компонентом ЖК-ячеек и представляет собой (рис. 1) тонкий (толщиной ~ 10 нм) механически натертый слой ПИ, нанесенный на подслой ИТО (толщиной ~ 150 нм), покрывающий стеклянную пластину. В составе ЖК-ячеек натертые слои ПИ вступают в контакт с ЖК и обеспечивают стабильную однородную планарную ориентацию ЖК-директора вдоль направления натирки. Тонкие слои ИТО играют роль прозрачных электродов, обеспечивающих подачу напряжения, управляющего слоем ЖК, и минимально влияющих на проходящий свет. Используемые в работе подложки имели вид пластин размером 2×2.5 см со шлифованными краями.

Подготовительным этапом создания ориентирующего ПИ (поли(4,4'-оксидифенилен-пиромеллитимид)) покрытия является тщательная

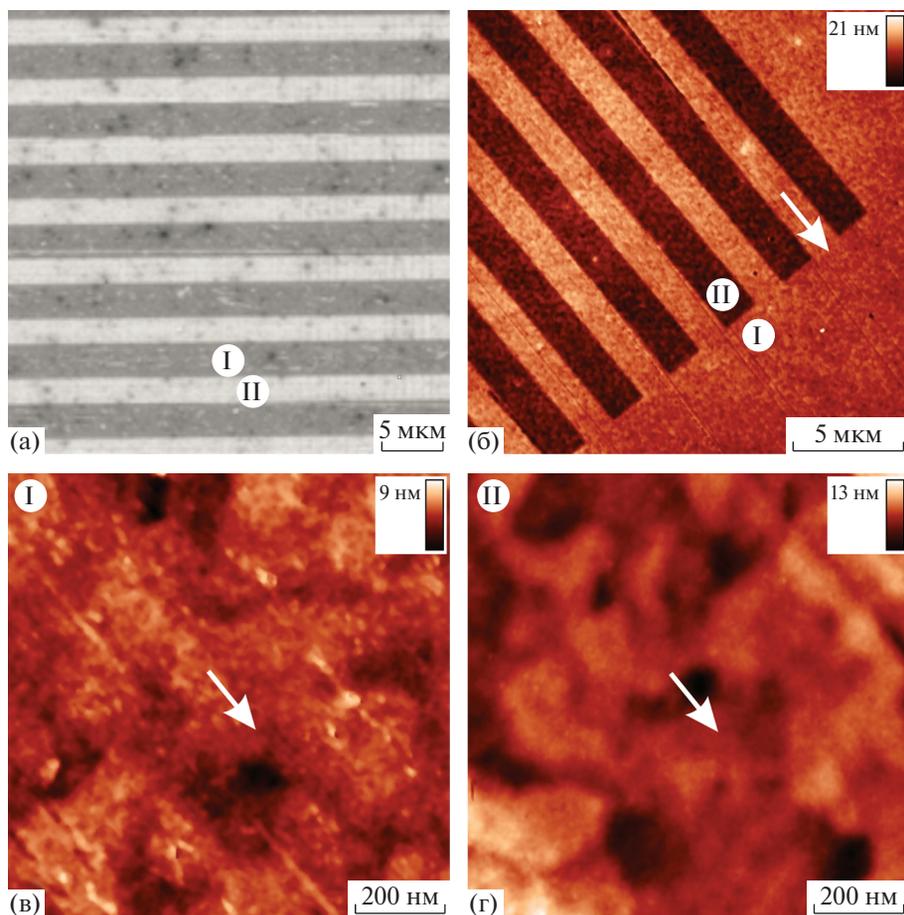


Рис. 2. Типичные РЭМ- и АСМ-изображения поверхности, обработанной ФИП по цифровому шаблону: а – РЭМ-изображение массива полос ($P = 5$ мкм), б – АСМ-изображение края массива полос ($P = 4$ мкм, I – исходная поверхность предварительно натертой пленки ПИ, II – область, подвергнутая обработке ФИП); в – АСМ-изображение исходной поверхности предварительно натертой пленки ПИ; г – АСМ-изображение области, подвергнутой обработке ФИП. Стрелка на изображениях показывает направление натирки ПИ.

очистка поверхности ИТО с помощью абразивного материала – крокуса и этилового спирта. Далее методом центрифугирования наносится тонкая пленка 1%-ного раствора полиаминовой кислоты в диметилформамиде. Отжиг пленки при температуре 180°C в течение часа приводит к образованию слоя ПИ, который подвергается механической натирке мягкой хлопчатобумажной тканью строго в одном направлении.

После облучения ФИП Ga^+ по цифровым шаблонам на двухлучевом микроскопе FEI Scios DualBeam ориентирующие свойства поверхности подложки в местах, обработанных ФИП, изменяются (рис. 1), позволяя создавать метаповерхности. Обработанные ФИП области (например, массивы периодически расположенных полос с периодом P) хорошо различимы на изображениях, полученных с помощью РЭМ и АСМ (рис. 2). РЭМ-изображения, полученные с помощью двухлучевого микроскопа FEI Scios DualBeam, работающего в режиме РЭМ, показали наличие

заметного контраста при детектировании вторичных электронов (ускоряющее напряжение 2 кВ, ток электронного пучка 50 пА). При этом интенсивность сигнала от областей, обработанных ФИП, заметно выше (рис. 2а). Информация о топографии поверхности образцов была получена методом АСМ с помощью сканирующего зондового микроскопа НТ-МДТ “ИНТЕГРА Прима”, работающего в полуконтактном режиме. В качестве зондов использовали кремниевые кантилеверы НТ-МДТ серии “Гольден” NSG01, предназначенные для работы в полуконтактном режиме. Радиус кривизны конца зонда был равен 5–10 нм (данные производителя), а амплитуду колебаний свободного конца кантилевера вдалеке от поверхности образца выбирали равной 15–20 нм. Обработку полученных изображений осуществляли с помощью программного обеспечения НТ-МДТ Image Analysis 3.5.0.2070 и NIH ImageJ 1.50b. АСМ-изображения позволили определить как рельеф поверхности предварительно натертого

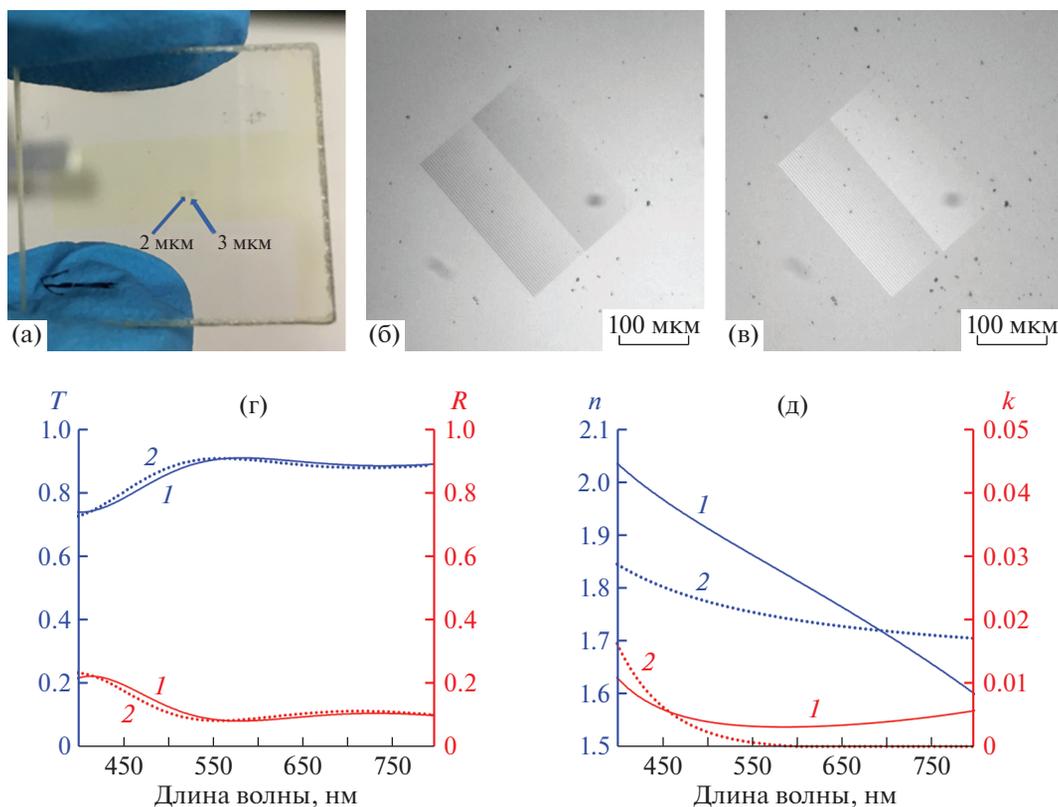


Рис. 3. Оптические изображения областей подложки, обработанных ФИП, и результаты численного моделирования оптических свойств: а – общий вид подложки со сформированными на ней с помощью ФИП массивами полос ($P = 2$, $P = 3$ мкм); б – массив полос ($P = 2$, $P = 4$ мкм), полученный в проходящем свете с помощью оптического микроскопа; в – тот же участок подложки, полученный в отраженном свете с помощью оптического микроскопа; г – результаты численного моделирования спектров пропускания T и отражения R многослойных структур ПИ/ИТО/стекло (1) и ИТО/стекло (2); д – дисперсии показателя преломления n и показателя поглощения k ИТО и ПИ, которые использовались при численном моделировании оптических свойств.

ПИ, так и рельеф поверхности, обработанной ФИП. Как видно из типичного АСМ-изображения (рис. 2б), облучение вызывает небольшое (около 5 нм) уменьшение толщины пленки ПИ. Сравнение АСМ-изображения поверхности исходной натертой пленки ПИ (рис. 2в) и поверхности после обработки ФИП (рис. 2г) показывает, что в результате обработки ФИП пропадает текстура поверхности, направление которой совпадает с направлением натирки ПИ. Вместе с тем остается открытым вопрос о том, какой именно материал ответствен за перпендикулярную ориентацию молекул ЖК на участках подложки, подвергшихся облучению ионами Ga^+ .

Обработанные ФИП области наблюдаются и с помощью оптического микроскопа (рис. 3). В проходящем свете при естественном освещении они выглядят как локальное потемнение (рис. 3а). Также эти области выглядят при наблюдении в оптический микроскоп Olympus BX53 в проходящем свете (рис. 3б), в то время как в отраженном свете они выглядят как области, более яркие, чем окружение (рис. 3в). В качестве источ-

ника света при измерениях методом ОМ служила короткодуговая Хе-лампа. Оптический контраст, измеренный на оптических изображениях, составляет величину ~ 0.1 . Поскольку обработанные ФИП подложки используются в ЖК-ячейках, предназначенных для работы в оптическом диапазоне, подобные изменения их оптических свойств отражаются на функциональности и их причины необходимо выяснить.

Чтобы исключить возможность изменения оптических свойств вследствие “вытравливания” ФИП слоя ПИ, было проведено моделирование спектров пропускания и отражения слоистых структур с помощью программного пакета Horiba Jobin-Yvon DeltaPsi 2.6. Результаты (рис. 3г) показывают, что удаление слоя ПИ не должно приводить к столь заметному изменению пропускания и отражения, которое наблюдается экспериментально. Слоистые структуры, для которых проводили моделирование, представляли собой плоскопараллельные слои ПИ (толщиной 10 нм)/ИТО (толщиной 150 нм)/стекло марки ВК7 (толщиной 0.5 мм) и ИТО (толщиной 150 нм)/стекло марки

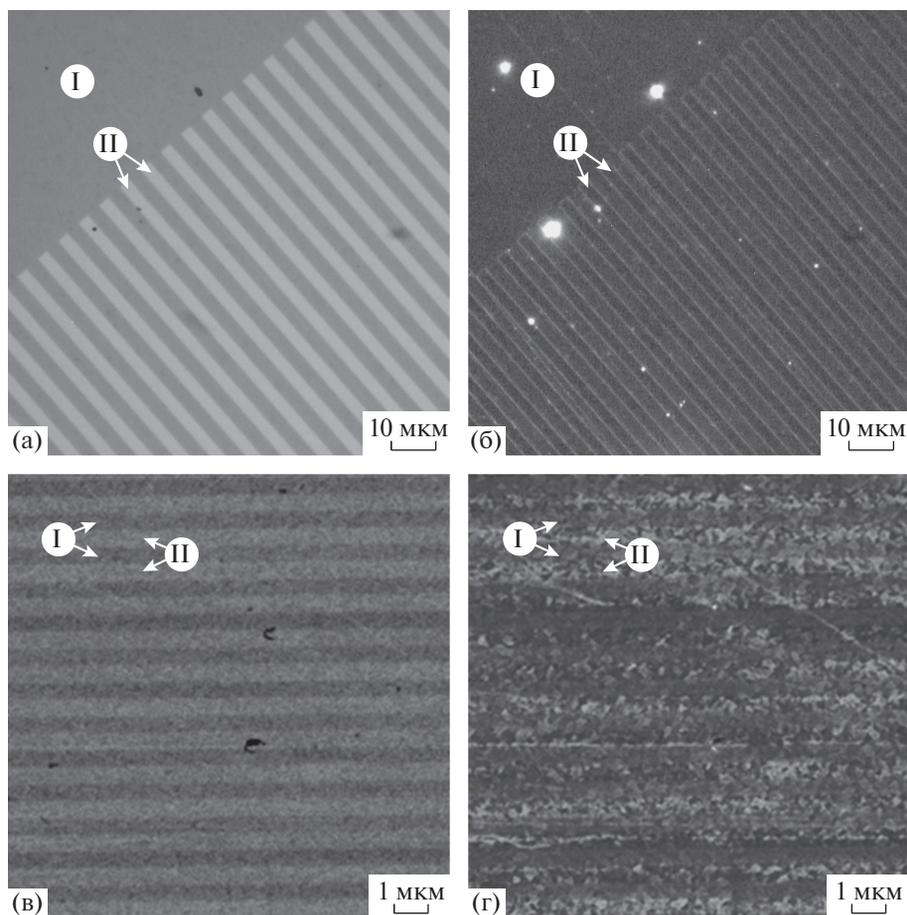


Рис. 4. Полученные с использованием различных методик изображения областей подложки, обработанных ФИП: а – массив полос ($P = 4$ мкм, I – исходная поверхность предварительно натертой пленки ПИ, II – область, подвергнутая обработке ФИП), полученный с помощью ОМ светлого поля в отраженном свете; б – тот же участок, полученный помощью ОМ темного поля в отраженном свете; в – РЭМ-изображение массива полос ($P = 1$ мкм), полученное при использовании детектора T1; г – РЭМ-изображение того же участка, полученное при использовании детектора T2.

Р-ВК7 (толщиной 0.5 мм). Таким образом моделировалось влияние удаления слоя ПИ на оптические свойства подложки. Оптические свойства ИТО (рис. 3д), ПИ (рис. 3д) и стекла марки Р-ВК7 были взяты из [15–17].

Таким образом, изменение оптических свойств подложки, наблюдающееся после облучения ее ФИП Ga^+ , не может быть объяснено простым удалением слоя ПИ в процессе обработки.

Сравнение результатов, полученных с помощью АСМ (рис. 2б–2г) и ОМ отраженного света (рис. 4а, 4б), показывает, что шероховатость поверхности областей, обработанных ионами Ga^+ , мало отличается от шероховатости исходной поверхности предварительно натертого ПИ. Наблюдение с помощью ОМ темного поля (рис. 4б) однозначно демонстрирует, что рассеяние света на обработанных ионами Ga^+ областях подложки мало отличается от рассеяния света на необработанных областях. Основной вклад в рассеяние

света вносят границы между обработанными и необработанными участками. Таким образом, рассеяние света также не может служить причиной изменения оптических свойств.

Для выяснения последствий облучения поверхности подложки ФИП Ga^+ были выполнены комплексные исследования, сочетавшие различные современные методы электронной микроскопии и электронную оже-спектроскопию (ЭОС).

На первом этапе образец, представляющий собой периодический массив полос с $P = 1$ мкм, был исследован средствами РЭМ с помощью той же установки FEI Scios DualBeam, где проводилось облучение ФИП для формирования самого массива. Изображения, полученные при детектировании вторичных электронов (ускоряющее напряжение 2 кВ, ток электронного пучка 50 пА), показали наличие заметного контраста (рис. 4в), соответствующего заявленной периодичности в 1 мкм. Использование различных детекторов при регистрации изображения дает возможность полу-

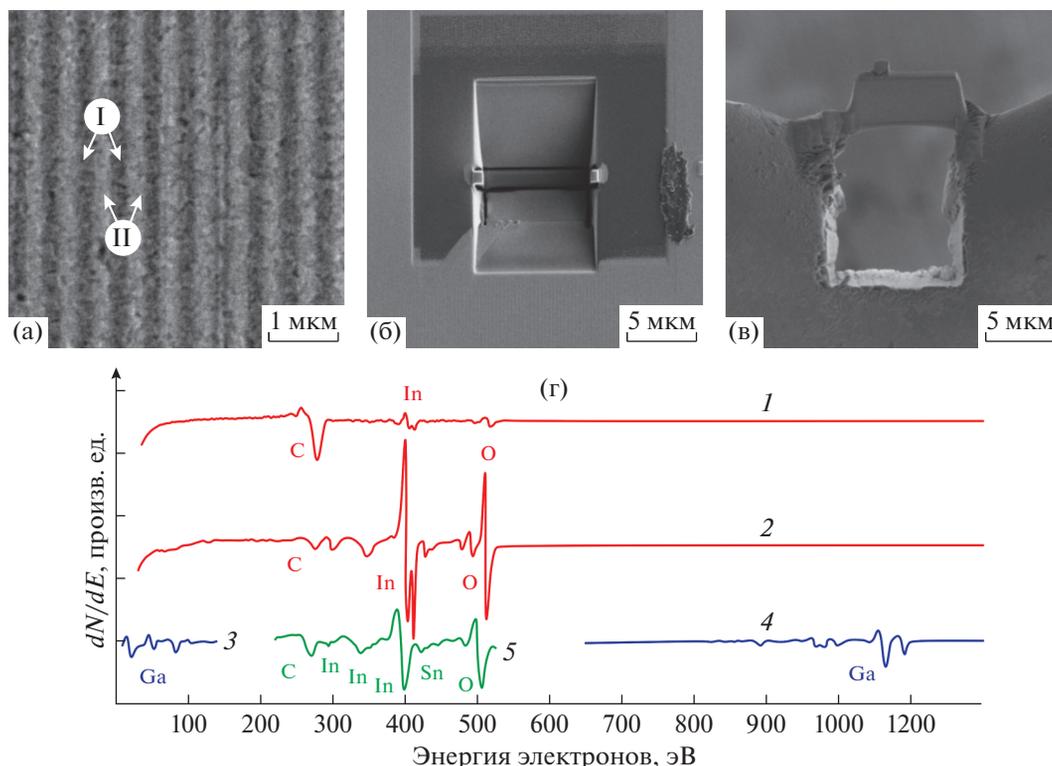


Рис. 5. Серия РЭМ-изображений последовательности операций приготовления тонкого поперечного среза образца для ПЭМ и результаты ОЭС: а – участок подложки со сформированным на нем с помощью ФИП массивом полос с $P = 500$ нм (I – исходная поверхность предварительно натертой пленки ПИ, II – область, подвергнутая обработке ФИП); б – вырезанная с помощью ФИП ламель; в – ламель, укрепленная на полукольцевом держателе для ПЭМ; г – спектры, полученные при ОЭС участка, полностью обработанного ФИП (1 – спектр до обработки, 2 – спектр после обработки ионами Ag^+ , 3, 4 – фрагменты спектра [18], показывающие пики, характерные для Ga, 5 – фрагмент спектра ИТО [19]).

чать контраст, связанный с вариацией различных характеристик приповерхностного слоя [18]. Важно, что при регистрации внутрилинзовым детектором T1 (чувствительным к обратно рассеянным электронам) контраст периодической структуры существенно выше. При регистрации детектором T2 наблюдается исключительно топография поверхности, связанная с механической натиркой ориентирующего полимера и зернистостью ИТО (рис. 4г). Таким образом, наблюдаемая периодичность с большой долей вероятности связана не с изменением профиля поверхности полимера, а с модификацией проводящего подслоя ИТО.

Далее для выяснения морфологии изменений в слоях ориентирующей подложки, вызванных облучением ориентирующей подложки ионным пучком, была использована ПЭМ. Для этого с помощью FEI Scios DualBeam был изготовлен специальный тестовый образец с $P = 500$ нм (рис. 5а). Такой период выбран в связи с ограниченным полем зрения ПЭМ. Цифровой шаблон состоял из периодических полос со скважностью 0.5. Ускоряющее напряжение ФИП Ga^+ составляло 30 кВ, а ток – 100 пА. Время нахождения ФИП в одной

точке (*dwell time*) равнялось 100 мкс. На ширину одной полосы структуры (250 нм) при облучении ФИП приходилось 4 пикселя. Таким образом, расстояние между соседними пикселями равнялось 62.5 нм. В соответствии с инструкцией по эксплуатации микроскопа FEI Scios DualBeam для тока ионного пучка 100 пА оценочный диаметр пучка составляет 24 нм (рис. 1а).

Далее с помощью ФИП по стандартной методике на двухлучевом микроскопе FEI Scios DualBeam был подготовлен локальный срез (ламель) облученной области (рис. 5б, 5в) для исследования методом ПЭМ.

Параллельно проведению исследования методом ОЭС был изготовлен квадратный участок подложки для ЖК-ячейки, полностью облученный ФИП Ga^+ . Ускоряющее напряжение, ток и время нахождения ФИП в одной точке (*dwell time*) были такими же, как при изготовлении массива полос. Размер участка составлял 400×400 мкм. Сплошное облучение поверхности было сделано для того, чтобы обеспечить проведение ОЭС поверхности, заведомо обработанной ионами Ga^+ . Проведение ОЭС осуществляли с помощью электр-

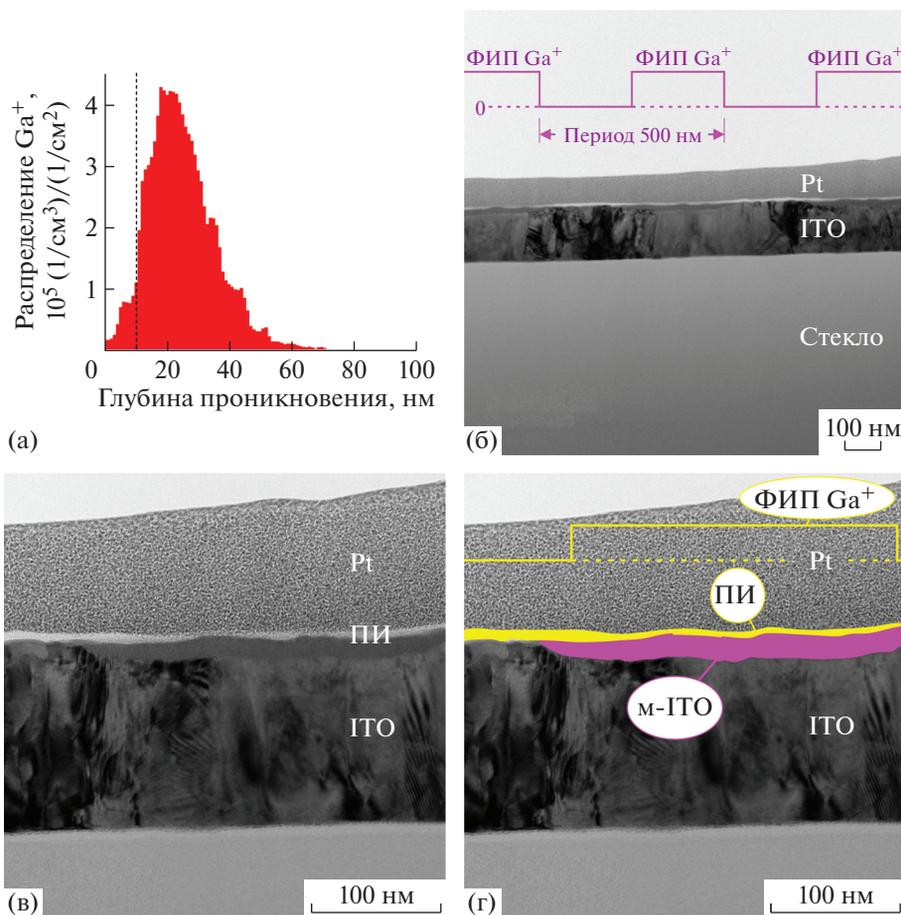


Рис. 6. Результат моделирования глубины проникновения ионов Ga⁺ и ПЭМ-изображения поперечного среза образца: а – распределение глубины проникновения ионов Ga⁺ (штриховая линия – толщина слоя ПИ); б – ПЭМ-изображение периодичности сформированной структуры ($P = 500$ нм, доза ионов Ga⁺ условно показана в виде меандра, Pt – технологический слой платины, ITO – слой прозрачного электрода, PI – слой предварительно натертого ПИ); в – детальное ПЭМ-изображение результатов модификации поверхности подложки с помощью ФИП; г – наложенная на ПЭМ-изображение схема расположения и толщины слоев ПИ и модифицированного ITO (м-IТО) в зависимости от дозы ионов Ga⁺ (условно показана в виде меандра).

тронного оже-спектрометра Physical Electronics, PHI, 670 Scanning Auger Nanoprobe. ОЭС проводили как для поверхности, не подвергавшейся какой-либо обработке после облучения ФИП, так и для поверхности, обработанной ионами Ag⁺ для удаления части приповерхностного слоя и получения информации об элементном составе на некоторой глубине. Типичные результаты ОЭС (рис. 5г) не выявили наличия ионов галлия ни на поверхности структуры (рис. 5г, кривая 1), ни на глубине (рис. 5г, кривая 2). Для сравнения на рис. 5г приведены фрагменты взятых из [19, 20] и адаптированных спектров, полученные при измерениях образцов, заведомо содержащих Ga и ITO. Из результатов ОЭС видно, что по мере углубления увеличивается отношение интенсивностей сигналов атомов O и In к сигналу атомов C, что свидетельствует об изменении элементного состава поверхности от состава, соответствующего

ПИ, к составу, соответствующему ITO. Обычная чувствительность для ОЭС составляет порядка одного атома на тысячу [21]. Таким образом, отсутствие сигналов, соответствующих Ga, свидетельствует об очень малых концентрациях Ga как на поверхности образца (в слое ПИ), так и под этим слоем (в слое ITO). Картирование локального среза облученной ФИП области (рис. 5б, 5в) по элементам, проводившееся на ПЭМ FEI Osiris с использованием детектора Super-X EDX для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, также не дает результатов о распределении Ga по глубине образца, поскольку детектор Super-X EDX обладает еще меньшей чувствительностью.

Результаты моделирования, проведенного в программном пакете SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), для структуры, состоящей из 10 нм ПИ и ITO (рис. 6а), показывают: ионы Ga⁺ с

энергией 30 кэВ в основном останавливаются подслоем ИТО на глубине 20–30 нм [22].

Оценка концентрации атомов Ga, имплантированных в приповерхностные слои, может быть проведена следующим образом. Для тока ионов Ga^+ , равного 100 пА, поток ионов Ga^+ в ФИП составляет $\sim 6.3 \times 10^8$ (1/с). Учитывая величину *dwell time* 100 мкс, легко получить число ионов Ga^+ , приходящееся на 1 пиксель, которое будет приблизительно равно 6.3×10^8 . Расстояние между соседними пикселями составляет 62.5 нм, поэтому площадь пикселя может быть оценена как $\sim 3.9 \times 10^{-11}$ см², а плотность ионов Ga^+ во время обработки составляет $\sim 1.6 \times 10^{15}$ (1/см²).

Для оценки (по порядку величины) объемной плотности имплантированных атомов Ga заменим кривую графика распределения глубины проникновения Ga^+ (рис. 6а) эквивалентной по площади областью с постоянной концентрацией. Глубина этой области составит ~ 45 нм. Учитывая площадь пикселя и плотность ионов Ga^+ , во время обработки объемную концентрацию Ga можно оценить величиной 3.6×10^{20} (1/см³). Сравнивая полученную величину с типичной объемной концентрацией атомов в твердом теле (5×10^{22} (1/см³)), можно оценить, что доля атомов Ga в приповерхностных слоях обработанной ФИП подложки составит (по порядку величины) 0.005 (0.5%). Отметим, что сделанная оценка подходит только для качественного анализа, однако позволяет предположить, что отсутствие детектирования Ga при проведении ОЭС и локального рентгеноспектрального анализа вполне согласуется с характеристиками использовавшегося ФИП и параметрами обработки поверхности.

ПЭМ на приборе FEI Osiris позволила непосредственно наблюдать поперечное сечение обработанных ФИП ориентирующего слоя ПИ и подслоя ИТО в серии изображений (рис. 6б, 6в). На изображении с малым увеличением (рис. 6б) показано ПЭМ-изображение поперечного среза структуры с $P = 500$ нм. Контраст позволяет наблюдать периодичность в 500 нм в слоях ПИ и ИТО под слоем технологической Pt. При большем увеличении (рис. 6в) видим участок поверхности, облученный ионами Ga^+ , края которого обозначены стрелками. Видно (рис. 6б, 6в), что слой ПИ сохраняется везде, а непосредственно в месте облучения заметно его утонение. Слой ИТО подвергается значительной модификации на глубину 30–40 нм под действием пучка ионов. Для наглядности на рис. 4г слои ПИ и модифицированного ИТО показаны в виде закрашенных областей.

Полученные результаты хорошо согласуются как с результатами РЭМ (рис. 4в, 4г), так и с результатами моделирования глубины проникновения ионов (рис. 6а): ионы Ga^+ с энергией 30 кэВ в

основном останавливаются подслоем ИТО на глубине 20–30 нм, изменяя его зернистость и кристалличность, а также порождая структурные дефекты (рис. 6б, 6в). Тонкий слой ПИ на поверхности ИТО при этом сохраняется, а его толщина — уменьшается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим, насколько полно полученные результаты микроскопических исследований позволяют подтвердить или опровергнуть выдвинутые гипотезы о микроскопическом механизме изменений ориентирующего действия слоя ПИ при облучении ФИП. Данные ПЭМ (рис. 6б–6г) позволяют однозначно утверждать, что используемое щадящее облучение ФИП не приводит к полному удалению слоя ПИ. Таким образом, изменения ориентирующего действия поверхности подложки на молекулы ЖК происходят не из-за прямого контакта ЖК с подслоем ИТО.

Сравнивая профили поверхности ПИ на ПЭМ-изображениях (рис. 6б, 6в) с рельефом поверхности на АСМ-изображении (рис. 2б), несложно заметить их хорошее соответствие: облучение ФИП приводит к неравномерному утонению слоя ПИ на толщину не более 10 нм, однако не придает его поверхности сколь-нибудь заметного нового рельефа. И на исходных, и на облученных слоях наблюдаются плавные перепады профиля на 10–20 нм на расстояниях в сотни нанометров. Такие особенности рельефа не могут послужить причиной различных ориентирующих свойств областей, обработанных ФИП и не обработанных ФИП.

Согласно результатам моделирования (рис. 6а) имплантация Ga при облучении ФИП происходит не на поверхности, непосредственно взаимодействующей с ЖК, а на глубину 20–30 нм, т.е. глубоко в подслое ИТО. Соответствующие изменения подслоя на такую глубину видны и на ПЭМ-изображениях (рис. 6б, 6в). Результаты, полученные с помощью ЭОС, в совокупности с оценкой объемной концентрации имплантированного Ga подтверждают, что ионы Ga^+ проникают под поверхность на значительную глубину. Оценка объемной концентрации имплантированного Ga объясняет отсутствие следов Ga на оже-спектрах, поскольку глубина выхода оже-электронов составляет величину ~ 1 нм.

Изменение оптических свойств участков, обработанных ФИП Ga^+ , вызвано, по-видимому, имплантацией Ga в слой ИТО и вызванными ею изменениями свойств этого слоя.

В то же время для ориентирующего действия поверхности ПИ на молекулы прилегающего ЖК изменения в толщине слоя ПИ и появление модифицированных ФИП областей ИТО под слоем

ПИ несущественны. Это позволяет отбросить и гипотезу об определяющей роли имплантации Ga на ориентацию ЖК.

Таким образом, результаты проведенных микроскопических исследований позволили исключить целый ряд теоретически возможных микроскопических механизмов изменения ориентирующего действия слоя ПИ на ЖК при облучении ФИП. Единственным механизмом, совместимым со всеми полученными данными, являются модификация химических связей в ПИ под действием ФИП и частичное разрушение полимерных цепей. Подтверждение или опровержение данной гипотезы методами микроскопии представляется крайне затруднительным. Возможно, для решения этой задачи полезными окажутся методы, позволяющие определять химическое состояние элементов на поверхности, например рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное методами ОМ, АСМ, РЭМ, ПЭМ и ОЭС комплексное исследование предварительно натертого слоя ПИ, нанесенного на подслой ИТО и подвергнутого облучению ФИП Ga⁺, показало, что изменение ориентирующего действия обработанной ФИП поверхности на молекулы ЖК не связано с локальным удалением слоя ПИ и появлением прямого контакта ЖК с подслоем ИТО. Изменение ориентирующего действия не связано также с приданием слою ПИ особенного рельефа и не обусловлено появлением существенных концентраций Ga в поверхностном слое ПИ. Наиболее вероятно, что изменения ориентации ЖК вызваны модификацией химических связей в ПИ и частичным разрушением полимерных цепей.

Наблюдающиеся в результате обработки ФИП изменения оптических свойств связаны с изменениями свойств слоя ИТО и имплантацией Ga в этот слой.

Авторы выражают благодарность Б.К. Медведеву (МИЭТ, Зеленоград) за помощь в проведении измерений методом ОЭС.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orloff J., Swanson L.W., Utlaut M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. P. 3759. <https://doi.org/10.1116/1.588663>
2. Introduction to focused ion beams instrumentation. Theory, techniques and practice / Eds. Giannuzzi L.A.,

- Stevie F.A. Springer-Verlag US, 2005. 357 p. <https://doi.org/10.1007/b101190>
3. Xiao Y.J., Fang F.Z., Xu Z.W., Hu X.T. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 343. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.059>
4. Tian J., Yan W., Liu Y. et al. // J. Lightwave Technol. 2009. V. 27. P. 4306. <https://doi.org/10.1109/JLT.2009.2023607>
5. Gorkunov M.V., Rogov O.Y., Kondratov A.V. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. 11623. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29977-4>
6. Kasyanova I.V., Gorkunov M.V., Artemov V.V. et al. // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 20258. <https://doi.org/10.1364/OE.26.020258>
7. Palto S.P., Shtykov N.M., Kasyanova I.V. et al. // Liq. Cryst. 2020. V. 47. P. 384. <https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1655169>
8. Gorkunov M.V., Kasyanova I.V., Artemov V.V. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 30815. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07320>
9. Лукьянченко Е.С., Корзунов В.А., Григорьев В.И. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 214. <https://doi.org/10.1070/RC1985v054n02ABEH002976>
10. Takatoh K., Hasegawa M., Koden M. et al. Alignment technologies and applications of liquid crystal devices. London: Taylor Francis CRC Press, 2005. 320 p.
11. Creagh L.T., Kmetz A.R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 24. P. 59. <https://doi.org/10.1080/15421407308083389>
12. Dubois J.C., Gazard M., Zann A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 1270. <https://doi.org/10.1063/1.322824>
13. Ban B.S., Kim Y.B. // J. Appl. Polim. Sci. 1999. V. 74. P. 267. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991010\)74:2<267::AID-APP5>3.0.CO;2-%23](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19991010)74:2<267::AID-APP5>3.0.CO;2-%23)
14. Palermo M.F., Bazzanini F., Muccioli L., Zannoni C. // Liq. Cryst. 2017. V. 44. P. 1764. <https://doi.org/10.1080/02678292.2017.1342146>
15. Konig T.A.F., Ledin P.A., Kerszulis J. et al. // ACS Nano 2014. V. 8. P. 6182. <https://doi.org/10.1021/nn501601e>
16. Kumar V., Goyal P.K., Gupta R., Kumar S. // Adv. Appl. Sci. Res. 2011. V. 2. P. 79085. <https://www.imedpub.com/abstract/tailoring-of-optical-band-gap-and-refractive-index-of-heat-treated-kaptonh-polyimide-12997.html>
17. Optical Glasses. Data Sheets. Shott, 2017. 127 p. https://refractiveindex.info/download/data/2017/schott_2017-01-20.pdf
18. Polkowska A., Warmizek M., Kalarus J. et al. // Polska Prace Inst. Odlewictwa. 2017. V. 57. P. 337. <https://doi.org/10.7356/ioid.2017.35>
19. Lee J., Cook T.E., Bryan E.N. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 681E. 12.4. <https://doi.org/10.1557/PROC-681-12.4>
20. Raciukaitis G., Brikas M., Gedvilas M., Darcianovas G. // J. Laser Micro Nanoen. 2007. V. 2. P. 1. <https://doi.org/10.2961/jlmn.2007.01.0001>
21. Handbook of Surface Imaging and Visualization / Ed. Hubbard A.T. Boca Raton: CRC Press, 1995. 910 p.
22. Zeigler J. The Stopping and Range of Ions in Matter. 2011. www.srim.org

МИКРОСТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaN, ПОЛУЧЕННЫХ НА НАНОПРОФИЛИРОВАННЫХ Si(001)-ПОДЛОЖКАХ

© 2021 г. А. В. Мясоедов^{1,*}, Н. А. Берг¹, В. Н. Бессолов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия

*E-mail: amyasoedov88@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Представлены результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры эпитаксиальных слоев нитрида галлия, синтезированных методами хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии и эпитаксии из металлоорганических соединений на нанопрофилированных подложках NP–Si(001) с использованием и без промежуточного слоя 3C–SiC. Установлено, что слой GaN, полученный методом хлоридно-гидридной эпитаксии на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC, обладает относительно гладкой морфологией поверхности и имеет следующие ориентационные соотношения с подложкой: $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}110)_{\text{GaN}}$ и $(2\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{GaN}}$. В то же время слои GaN, полученные методом эпитаксии из металлоорганических соединений, имеют грубую морфологию поверхности и представляют собой текстуру с преимущественной ориентацией зерен на нанопрофилированной подложке NP–Si(001) $[\bar{1}10]_{\text{Si}} \parallel [\bar{2}110]_{\text{GaN}}$ с углом между $[111]_{\text{Si}}$ и $[0001]_{\text{GaN}} \sim 4.5^\circ$ и на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Si}} \parallel [\bar{2}110]_{\text{GaN}}$ и $[\bar{1}11]_{\text{Si}} \parallel [0001]_{\text{GaN}}$.

DOI: 10.31857/S0023476121040159

ВВЕДЕНИЕ

Бинарные прямозонные полупроводниковые соединения типа III–N и их твердые растворы являются одним из основных материалов современной коротковолновой оптоэлектроники, а также широко применяются в силовой высокочастотной электронике. Данные соединения обладают кристаллической структурой вюрцита, и при производстве приборных структур обычно используется полярная ориентация – с плоскостью (0001), параллельной подложке. В то же время значительный интерес вызывает получение слоев полуполярной ориентации – с плоскостью (0001), наклоненной относительно подложки, что обусловлено ожидаемым снижением негативного влияния внутренней спонтанной поляризации, существенно снижающей эффективность оптоэлектронных приборов [1, 2] на основе соединений III–N с полярной ориентацией.

Ввиду отсутствия коммерчески доступных подложек для гомоэпитаксии синтез подавляющего большинства приборных структур на основе GaN осуществляется гетероэпитаксией на подложках *c*-Al₂O₃, *H*-SiC и Si(111). В то же время с точки зрения интеграции нитридных структур в кремниевую электронику представляется перспективным осуществление синтеза нитридных

структур с использованием Si(001)-подложек. Однако различие в симметрии поверхности Si(001) с симметрией четвертого порядка и плоскости III–N(0001) с симметрией шестого порядка препятствует их интеграции. Согласно [3] существуют два основных набора возможных ориентаций формирования зародышевых зерен на стадии нуклеации GaN на подложке Si(001): формирование зерен полярной ориентации, развернутых друг относительно друга на 30°, и формирование зерен с *r*-гранью GaN {01 $\bar{1}$ 2}, параллельной плоскости подложки. Все это затрудняет получение монокристаллических слоев и приводит к формированию поликристаллических пленок с грубой морфологией поверхности. В [4] было продемонстрировано получение полярного слоя GaN на Si(001) путем выбора ростовых условий и формирование полуполярного слоя GaN одной ориентации путем использования разориентированной подложки, но интеграция с кремниевой технологией требует применения сингулярных или близких к ним подложек. В качестве одного из вариантов формирования полуполярных слоев GaN на Si(001) предложен способ использования профилированных подложек, на которых нуклеация зародышевого слоя происходит на одном специ-

ально выделенном наборе фасеток $\text{Si}\{111\}$ подложки [5, 6], задающих полуполярную ориентацию.

Целью работы являлось выяснение структурного состояния, ориентационных соотношений относительно подложки, морфологии поверхности эпитаксиальных слоев GaN, полученных на нанопрофилированной NP–Si(001) и комбинированной NP–Si(001)/SiC подложках методами хлорид-гидридной газофазной эпитаксии (ХГФЭ) и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанопрофилированная кремниевая подложка NP–Si(001) представляла собой упорядоченный массив V-образных наноканавок с периодом ~ 90 нм и глубиной наноканавки ~ 70 нм, полученный путем формирования WOS-структуры (*wave-ordered structure*) на поверхности кремниевой подложки Si(001) с точностью ориентации $\pm 0.5^\circ$. WOS-структура была сформирована бомбардировкой ионами N_2^+ с последующим плазмохимическим травлением [7, 8]. Предполагается, что такая поверхность преимущественно состоит из фасеток (111) и $(11\bar{1})$, которые в данном случае должны задавать ориентацию для роста полуполярных слоев GaN.

Используемый в комбинированной подложке тонкий слой кубического SiC толщиной ~ 100 нм синтезирован на Si-подложке методом топохимического замещения [9]. В этом методе карбид кремния является продуктом реакции между кристаллическим кремнием и газообразным монооксидом углерода:



В процессе реакции в приповерхностном слое Si-подложки образуется система пор глубиной несколько микрометров. Согласно [10] объем пор должен быть примерно равен объему слоя карбида кремния. Эту систему пор можно рассматривать как область, которая должна снижать напряжения на границе Si/SiC, вызванные значительным расхождением параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения. Ранее было продемонстрировано применение таких комбинированных подложек для эпитаксии полярных слоев AlN, GaN методом ГФЭМОС с использованием Si-подложки с ориентацией (111) [11] и эпитаксии полуполярных слоев AlN, GaN методом ХГФЭ с использованием разориентированной подложки Si(001) [12].

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на следующих структурах: слой GaN, синтезированный методом ХГФЭ на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC при температуре 1050°C с

использованием промежуточного слоя AlN (~ 250 нм, $T_s = 1080^\circ\text{C}$), слой GaN, синтезированный методом ГФЭМОС на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC и на подложке NP–Si(001) без использования слоя SiC при температуре 1025°C . Предварительно для роста слоев GaN на подложках NP–Si(001)/SiC и NP–Si(001) формировали тонкий (~ 20 нм) затравочный слой AlN. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии и люминесценции данных структур, приведенным в [13], слой GaN, полученный методом ХГФЭ, имеет полярную ориентацию, а слой, полученные ГФЭМОС, полуполярные ориентации: $(0\bar{1}11)$ при росте на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC и $(0\bar{1}12)$ для подложки NP–Si(001) соответственно.

ПЭМ-исследование микроструктуры образцов осуществляли на электронном микроскопе Philips EM420 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для ПЭМ были приготовлены каждый в двух взаимно ортогональных поперечных сечениях $(\bar{1}\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}0)$ Si-подложки по стандартной процедуре, включающей в себя предварительную механическую шлифовку-полировку и финишное травление ионами Ag^+ с энергией в диапазоне от 4 до 1 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примем направление $[1\bar{1}0]$ за параллельное массиву наноканавок WOS-структуры, а $[\bar{1}\bar{1}0]$ – за перпендикулярное к ним (рис. 1).

Результаты ПЭМ-исследования слоя GaN, полученного методом ХГФЭ, подтверждают, что слой является полярным, как это было установлено в [13] по данным рентгеновской дифрактометрии. На рис. 2а приведено темнопольное ПЭМ-изображение в рефлексе $\mathbf{g} = \bar{2}110_{\text{GaN}}$ поперечного сечения $(1\bar{1}0)$ Si и полярного слоя GaN, полученного методом ХГФЭ на комбинированной подложке NP–Si(001)/SiC с использованием промежуточного слоя AlN. Видно, что слой GaN состоит из слегка развернутых друг относительно друга зерен, является однородным по толщине, с толщиной ~ 1.5 мкм, и обладает относительно гладкой морфологией поверхности. Анализ картин микродифракции, полученных для поперечных сечений $(\bar{1}\bar{1}0)$ и $(1\bar{1}0)$, выявил следующие ориентационные соотношения (рис. 1а): $(002)_{\text{Si}} \parallel (002)_{\text{SiC}} \parallel (0002)_{\text{AlN}} \parallel (0002)_{\text{GaN}}$, $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{2}0)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{AlN}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{GaN}}$ и $(\bar{2}\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{2}0)_{\text{SiC}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{AlN}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{GaN}}$. На рис. 2б приведено ПЭМ-изображение сечения слоя, приготовленного в планарной геометрии, на котором наблюдаются участки с протяженными малоугловыми

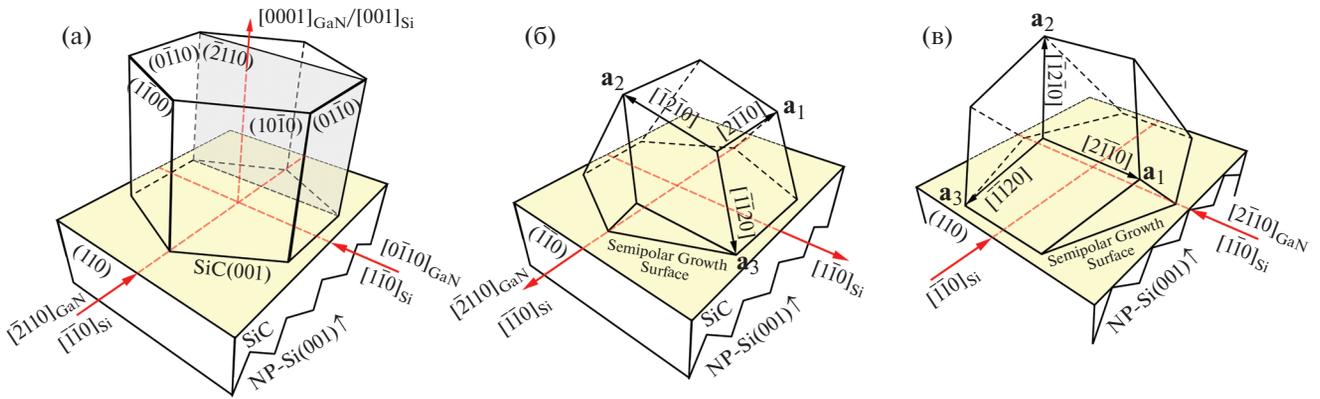


Рис. 1. Схематическое изображение геометрии, в которой были приготовлены образцы: а – полярный слой GaN, полученный методом ХГФЭ; б, в – полуполярные слои GaN, полученные методом ГФЭМОС на NP–Si(001) соответственно с использованием промежуточного слоя SiC и без него. Стрелками обозначены используемые оси зон.

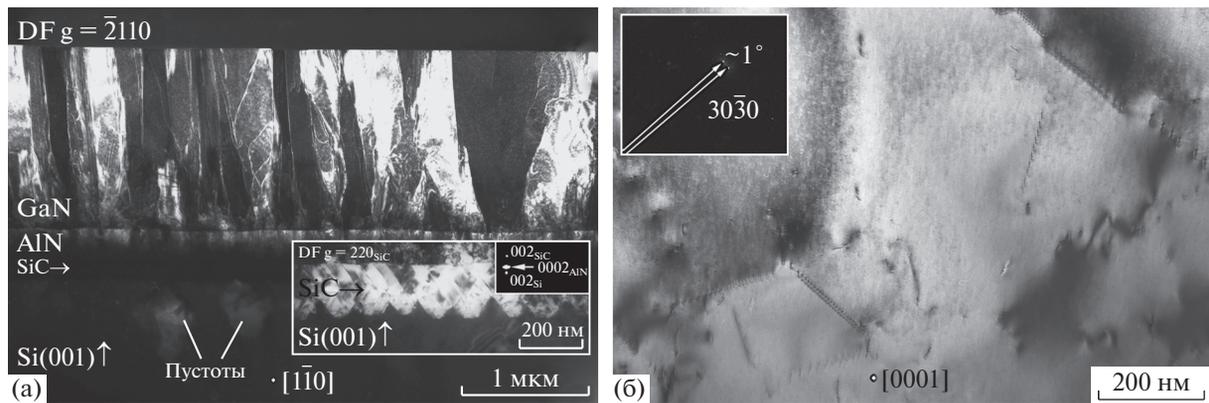


Рис. 2. Темнопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения полярного слоя GaN в рефлексе $g = \bar{2}110_{\text{GaN}}$ (а), на вставке – увеличенное изображение границы NP–Si(001)/SiC в рефлексе $g = 220_{\text{SiC}}$ и фрагмент электронограммы, полученный от этой области; ПЭМ-изображение полярного слоя GaN, приготовленного в планарной геометрии (б), на вставке – фрагмент электронограммы в области рефлекса 3030.

границами. Из анализа картины микродифракции следует, что угол разворота таких участков составляет $\sim 1^\circ$.

ПЭМ-исследование слоев GaN, синтезированных методом ГФЭМОС, также подтвердило данные [13] о том, что слои имеют полуполярную ориентацию, и уточнило, что слои состоят из кристаллитов. На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения полуполярных слоев GaN, полученных методом ГФЭМОС на комбинированной NP–Si(001)/SiC (а) и нанопрофилированной NP–Si(001) (б) подложках, для случая сечения $(1\bar{1}0)_{\text{Si}}$ -подложки. Аналогичные ПЭМ-изображения для сечения $(\bar{1}\bar{1}0)$ подложек приведены на рис. 4. Видно, что слои являются поликристаллическими, состоящими в основном из кристаллитов, имеющих преимущественную ориентацию. Слои имеют грубую морфологию поверхности и неоднородную толщину, варьирующуюся в диапазоне

0.5–2 мкм. Оба полуполярных слоя характеризуются высокой плотностью дефектов упаковки в базисной плоскости, при этом для комбинированной подложки плотность дефектов на порядок выше, чем для случая нанопрофилированной подложки без применения слоя SiC.

Анализ картин микродифракции для слоя GaN, полученного на подложке NP–Si(001), выявил наличие наклона $\sim 4.5^\circ$ между плоскостью $(111)_{\text{Si}}$ фасеток подложки и плоскостью $(0001)_{\text{GaN}}$, вызванное, по всей видимости, значительным рассогласованием параметров решетки, при сопряжении плоскостей $(111)_{\text{Si}}$ и $(0001)_{\text{GaN}}$ оно составляет $\sim 17\%$. При этом для кристаллитов выполняется ориентационное соотношение $(2\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (2\bar{2}0)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{2}110)_{\text{GaN}}$ (рис. 1в).

Для структуры GaN/SiC/NP–Si(001) аналогичный анализ показал, что для нее выполня-

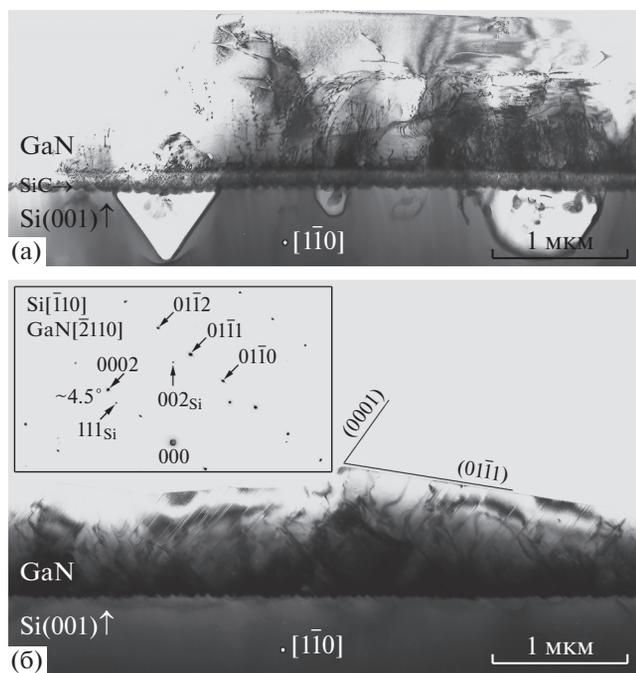


Рис. 3. ПЭМ-изображение поперечного сечения полуполярного слоя GaN, полученного: а – на комбинированной подложке NP-Si(001)/SiC, на вставке – соответствующая картина микродифракции; б – на нанопрофилированной подложке NP-Si(001) без применения слоя SiC. Изображения выполнены в сечении $(1\bar{1}0)$ Si-подложки.

ются следующие ориентационные соотношения: $(1\bar{1}1)_{\text{Si}} \parallel (1\bar{1}1)_{\text{SiC}} \parallel (0001)_{\text{GaN}}$ и $(\bar{2}20)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}20)_{\text{SiC}} \parallel (\bar{2}110)_{\text{GaN}}$ (рис. 16). Плоскость $(1\bar{1}1)_{\text{Si}}$ не является одной из фасеток нанопрофилированной NP-Si(001)-подложки, следовательно, полуполярная ориентация не задается структурой поверхности подложки, т.е. слой SiC нивелирует ее влияние, а конечная ориентация слоя GaN, по-видимому, определяется изначально небольшой разориентацией Si-подложки.

На изображении в поперечном сечении слоя GaN, приведенном на рис. 4а, наблюдается формирование “пилообразного” рельефа поверхности, сформированного, видимо, путем “наползания” кристаллитов друг на друга. Анализ данного ПЭМ-изображения и картины микродифракции позволил определить грани кристаллитов: $(01\bar{1}1)$ – длинная грань, $(0\bar{1}11)$ – короткая грань. Аналогичная картина наблюдалась для слоя AlN, полученного методом ХГФЭ на комбинированной Si(001)/SiC-подложке с разориентацией 7° . На рис. 5а приведено изображение в режиме Z-контраста “пилообразной” структуры слоя AlN. Анализ высокоразрешающего электронного микроскопического (ВРЭМ) изображения, приведен-

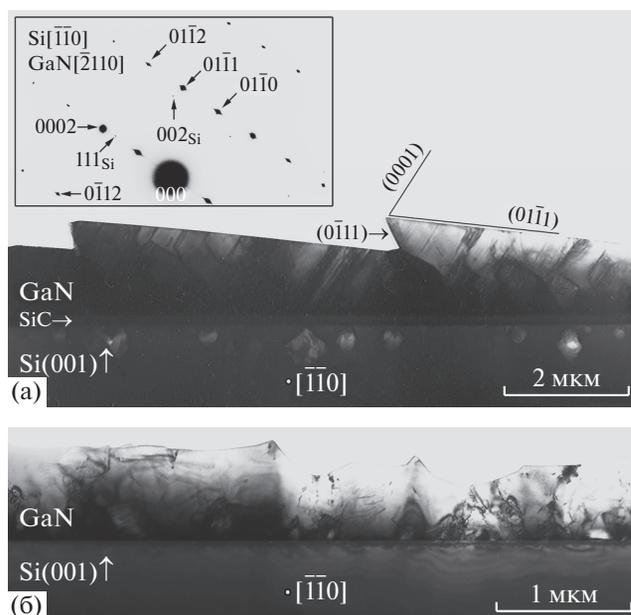


Рис. 4. ПЭМ-изображение поперечного сечения полуполярного слоя GaN, полученного: а – на комбинированной подложке NP-Si(001)/SiC; б – на нанопрофилированной подложке NP-Si(001) без применения слоя SiC, на вставке – соответствующая картина микродифракции. Изображения выполнены в сечении $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si-подложки.

ного на рис. 5б, показал, что эта структура также формируется гранями типа $\{01\bar{1}1\}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПЭМ-исследование поперечных сечений полуполярного слоя GaN, полученного методом ХГФЭ на комбинированной подложке NP-Si(001)/SiC, показало, что слой является однородным по тол-

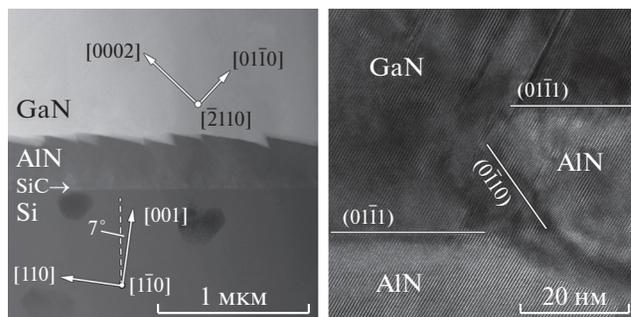


Рис. 5. Изображение в режиме Z-контраста поперечного сечения слоев AlN и GaN, полученных методом ХГФЭ на комбинированной Si(001)/SiC-подложке с разориентацией 7° в сечении $(1\bar{1}0)$ Si-подложки (а); ВРЭМ-изображения стыка двух кристаллитов AlN из приведенных на рис. 5а (б).

щине, величина которой составляет ~ 1.5 мкм, и обладает относительно гладкой морфологией поверхности. Для слоя установлены следующие ориентационные соотношения: $(\bar{2}20)_{\text{Si}} \parallel (\bar{2}\bar{1}10)_{\text{GaN}}$ и $(2\bar{2}0)_{\text{Si}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{GaN}}$. Исследование слоя, приготовленного в планарной геометрии, показало, что он состоит из зерен, развернутых друг относительно друга на угол $\sim 1^\circ$.

Для слоя GaN, полученного методом ГФЭМОС на подложке NP–Si(001), выявлено наличие наклона между плоскостью $(111)_{\text{Si}}$ фасеток подложки и плоскостью $(0001)_{\text{GaN}}$, вызванное, по всей видимости, значительным рассогласованием параметров решетки.

Для структуры GaN/SiC/NP–Si(001), также полученной методом ГФЭМОС, анализ ПЭМ-изображений поперечных сечений и соответствующих картин микродифракции показал, что выполняются следующие ориентационные соотношения: $(0001)_{\text{GaN}} \parallel (1\bar{1}1)_{\text{Si}}$. Плоскость $(1\bar{1}1)_{\text{Si}}$ не является одной из фасеток нанопрофилированной подложки NP–Si(001), следовательно, полуполярная ориентация не задается профилем поверхности подложки, т.е. слой SiC нивелирует ее влияние.

Оба полуполярных слоя характеризуются высокой плотностью дефектов упаковки в базисной плоскости, неоднородной толщиной и грубой морфологией поверхности. Преимущественно поверхность имеет пилообразный рельеф, сформированный наклонными фасетками $(01\bar{1}1)_{\text{GaN}}$.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при поддержке Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFME-F162117X0018) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (А.В. Мясоедов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paskova T. // Phys. Status Solidi. B. 2008. V. 245. № 6. P. 1011.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200743274>
2. Ni X., Shimada R., Leach J.H. et al. // Proc. SPIE. 2008. V. 6894. P. 689428.
<https://doi.org/10.1117/12.763260>
3. Schulze F., Dadgar A., Biasing J., Krost A. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 272. № 1–4. P. 496.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.065>
4. Schulze F., Dadgar A., Bläsing J., Krost A. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 23. P. 4747.
<https://doi.org/10.1063/1.1760214>
5. Izyumskaya N., Zhang F., Okur S. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. № 11. P. 113502.
<https://doi.org/10.1063/1.4821343>
6. Reuters B., Strate J., Hahn H. et al. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 391. P. 33.
<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2014.01.002>
7. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Orlov O.M., Graboshnikov V.V. // Nanotechnology. 2003. V. 14. № 7. P. 709.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>
8. Smirnov V.K., Kibalov D.S., Krivelevich S.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 147. № 1–4. P. 310.
[https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00610-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00610-7)
9. Kukushkin S.A., Osipov A.V. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 387. № 012044. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012044>
10. Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 2. P. 024909.
<https://doi.org/10.1063/1.4773343>
11. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Рожавская М.М. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1850.
12. Bessolov V.N., Konenkova E.V., Kukushkin S.A. et al. // Mater. Phys. Mech. 2014. V. 21. № 1. P. 71.
13. Бессолов В.Н., Коненкова Е.В., Орлова Т.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 7. С. 1006.
<https://doi.org/10.21883/ftp.2019.07.47881.9049>

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ЭПИТАКСИАЛЬНОМ СЛОЕ
 $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, ВЫРАЩЕННОМ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2021 г. Ю. С. Зайцева^{1,*}, Н. И. Боргардт¹, А. С. Приходько¹, Е. Залло^{2,3}, Р. Каларко²

¹Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”,
Москва, Зеленоград, Россия

²Институт твердотельной электроники им. Пауля Друде, Берлин, Германия

³Институт Вальтера Шоттки, Физический факультет, Технический университет Мюнхена, Гархинг, Германия

*E-mail: julia.zybina@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Дефекты в форме усеченных треугольных пирамид на поверхности эпитаксиального слоя $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, выращенного на подложке Si(111), идентифицированы методом растровой электронной микроскопии. Установлено, что стороны их оснований ориентированы вдоль Si(110), а размеры варьируются от десятков до нескольких сотен нанометров. С использованием образцов поперечного сечения методом высокоразрешающей электронной микроскопии показано, что плоскости (111) кубической или (0001) гексагональной фаз $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ в эпитаксиальном слое параллельны Si(111), а в поверхностных образованиях они могут располагаться под углом 70.5° к границе раздела между слоем и подложкой. Анализом атомарной структуры и с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что в дефектах состав меняется от $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ к GeSb_2Te_4 вдоль направления роста.

DOI: 10.31857/S0023476121030322

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные полупроводники системы Ge–Sb–Te (GST) находят применение в микроэлектронике для создания запоминающих устройств, функционирование которых основано на изменении фазового состояния вещества. Достоинствами таких устройств являются их высокое быстродействие и энергонезависимость [1, 2].

Перспектива использования фазовых переходов в материалах системы GST для создания элементов памяти, обладающих высоким быстродействием, малым энергопотреблением и интегрированных в кремниевую технологию, инициирует развитие методов молекулярно-пучковой эпитаксии, позволяющей выращивать на кремниевой подложке слои и многослойные структуры GST с высоким кристаллическим совершенством [3, 4]. Благодаря ван-дер-ваальсовым связям между атомами кремния и материала GST трансляционная симметрия кристаллической подложки не оказывает существенного влияния на атомный порядок в эпитаксиальном слое [4, 5]. С помощью электронно-микроскопических исследований таких слоев выявлены особенности их атомарной структуры и фазообразования [6–9].

В частности, установлено, что переход из кубической фазы с ГЦК-решеткой типа NaCl в гексагональную фазу сопровождается двумерным упорядочением характерных для материалов GST вакансий между плоскостями (111), заполненными атомами теллура. Образующуюся промежуточную фазу с вакансионными слоями принято называть упорядоченной кубической фазой [6, 8]. При ее трансформации в гексагональную фазу эти слои формируют так называемые щели Ван-дер-Ваальса, параллельные плоскостям (0001) [10, 11]. Атомарная структура материала при таком переходе лишь незначительно изменяется, что существенно усложняет однозначную идентификацию фазового состояния GST, в том числе, методами высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ).

Для эпитаксиальных слоев GST характерна блочная структура, в которой блоки упорядоченной ГЦК или гексагональной фазы разделяются слоями вакансий или ван-дер-ваальсовыми щелями, расположенными параллельно границе с подложкой. Несмотря на совершенство кристаллического строения таких слоев, на их поверхности могут формироваться образования (дефекты)

в форме усеченных пирамид с латеральными размерами, достигающими нескольких сотен нанометров. Подобные дефекты были выявлены методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии (РЭМ) для материалов GST [12–14], Sb_2Te_3 [15] и GeTe [16], выращенных на подложке Si(111), а также в Bi_2Se_3 [17] на подложке SiC(0001). На основе полученных данных высказаны предположения о том, что поверхностные образования могут возникать благодаря двойникам вращения [14], являться следствием спирального роста вокруг дислокаций, находящихся в центре дефекта или в окрестности атомной ступени на подложке [15, 17]. Они могут формироваться благодаря скольжению дислокаций при охлаждении выращенного эпитаксиального слоя до комнатной температуры [18], которое сопровождается релаксацией напряжений, вызванных различием коэффициентов теплового расширения кремния и материала GST. Однако эти предположения не объясняют в полной мере природы дефектов, и для выявления причин их формирования требуются дальнейшие исследования, в том числе для получения данных об атомарной структуре.

В настоящей работе форма, размеры и ориентация дефектов на поверхности слоя $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (GST326), выращенного методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке Si(111), изучены с применением РЭМ, их атомарная структура исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а неоднородности состава выявлены с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Слой GST326 толщиной ~50 нм выращивали методом молекулярно-пучковой эпитаксии на кремниевой подложке Si(111). Первоначально подложку очищали от органических загрязнений [19], затем переносили в ростовую камеру и нагревали до 720°C со скоростью 0.1°C/с, что обеспечивало формирование реконструированной поверхности 7×7 -Si(111), которое контролировали методом дифракции быстрых электронов на отражение. На следующем этапе осуществляли пассивацию поверхности сурьмой [20], приводящую к ее реконструкции: Si(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°–Sb. Осаждение материала из отдельных эффузионных ячеек Ge, Sb, Te проводили при температуре подложки 250°C и давлении около 3×10^{-10} мбар со скоростью 0.3875 нм/мин [7, 21].

Исследование морфологии поверхности эпитаксиального слоя проводили методом РЭМ с применением электронной колонны электронно-ионного микроскопа Helios NanoLab 650 при

ускоряющем напряжении 1 кВ. Для лучшей визуализации поверхностных дефектов на предметный столик прибора подавали отрицательный потенциал –500 В.

Образцы поперечного сечения с ориентацией поверхности Si(1 $\bar{1}$ 0) для электронно-микроскопических исследований готовили методом In-Situ Lift-Out [22, 23] с помощью фокусированного ионного пучка прибора Helios NanoLab 650. Такой подход позволял прецизионно выбирать на поверхности эпитаксиального слоя область формирования тонкой фольги для получения на ней поперечного сечения двух–трех поверхностных дефектов. Для обеспечения стабильности положения тонкой фольги при исследованиях в просвечивающем электронном микроскопе в медном держателе образца с помощью ионного пучка создавалась прямоугольная выемка, в которую помещалась фольга и закреплялась в ней осаждением слоя платины.

Исследования структуры и состава эпитаксиальной пленки проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ в просвечивающем электронном микроскопе Titan Themis 200, оснащенный корректором сферической абберации объективной линзы и энергодисперсионным спектрометром Super-X.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растровая электронная микроскопия поверхности слоя GST326. Исследования методом РЭМ показали, что на поверхности слоя GST присутствуют строго ориентированные относительно подложки образования в форме усеченных пирамид с правильным треугольником в основании (рис. 1а). Треугольники могли быть развернуты друг относительно друга на 60°, однако, как будет показано далее, их стороны лежали вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ кремниевой подложки. Некоторые из образований, на одно из которых указывает стрелка на рис. 1а, имели более сложную форму: на поверхности более крупного дефекта формировался дефект с меньшими латеральными размерами.

Для статистического анализа геометрических параметров поверхностных дефектов путем кадровой съемки было сформировано изображение от прямоугольной области площадью около 850 мкм². Для этого было получено 15 × 15 последовательных микрофотографий (кадров) с увеличением ×100000. Размер каждой из них составлял 1024 × 884 пикселя, что соответствовало области размером ~2.5 × 2.2 мкм². Образец на столике ориентировали так, чтобы меньшая сторона микрофотографии была параллельна одной из сторон треугольных дефектов (рис. 1а). Получение изображений осуществлялось в автоматическом ре-

жиге с помощью специальной управляющей программы (скрипта) с перекрытием соседних кадров $\sim 15\%$, что позволило с хорошей точностью соединить их между собой для получения единого изображения всей исследованной области.

Определение геометрических характеристик поверхностных образований и статистическую обработку полученных данных осуществляли в программном пакете Matlab. На изображениях отмечали точки, соответствующие вершинам треугольников, лежащих в основаниях более 900 дефектов. Затем по полученным координатам вершин рассчитывали длины сторон и площади треугольников.

На рис. 1б показана гистограмма распределения длин сторон оснований дефектов, из которой следует, что их латеральные размеры варьируются в пределах от 30 до 500 нм. Из гистограммы также видно, что у около 40% поверхностных образований эти длины составляют от 100 до 160 нм, а доля дефектов размером более 300 нм не превышает 4%. Средняя площадь треугольных оснований дефектов равна $\sim 0.01 \mu\text{м}^2$, а доля занимаемой ими поверхности образца $\sim 1.5\%$. Поверхностные образования сложной формы, визуализирующиеся в виде лежащих друг на друге треугольников различного размера, составляют $\sim 5\%$ от общего числа дефектов.

На рис. 1в приведена гистограмма распределения отклонений сторон оснований дефектов от направления Si $[1\bar{1}0]$, полученная на основе данных о координатах вершин треугольников. Из нее следует, что около трети поверхностных образований ориентированы вдоль направления $[1\bar{1}0]$ с отклонением менее 1° . Для 80% дефектов разориентация не превышает 3.5° , лишь у 5% дефектов стороны оснований отклоняются от этого направления на угол больше 6.5° , а максимальный угол отклонения не превышает 13.5° .

Структура и химический состав эпитаксиального слоя GST326. На рис. 2 приведены высокоразрешающие изображения, иллюстрирующие структуру эпитаксиального слоя GST. На рис. 2а показана область вблизи границы раздела Si/GST, отмеченной пунктирной линией. Из рисунка видно, что поверхность подложки является атомарно гладкой и параллельные границе плоскости Si(111) и материала GST примыкают друг к другу без видимых искажений вследствие вандер-ваальсовых связей между атомами подложки и эпитаксиального слоя. Благодаря таким связям появляется возможность формировать слои GST с совершенной кристаллической структурой при существенном рассогласовании параметров решетки подложки и выращенного материала [4].

Методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа установлено, что средние

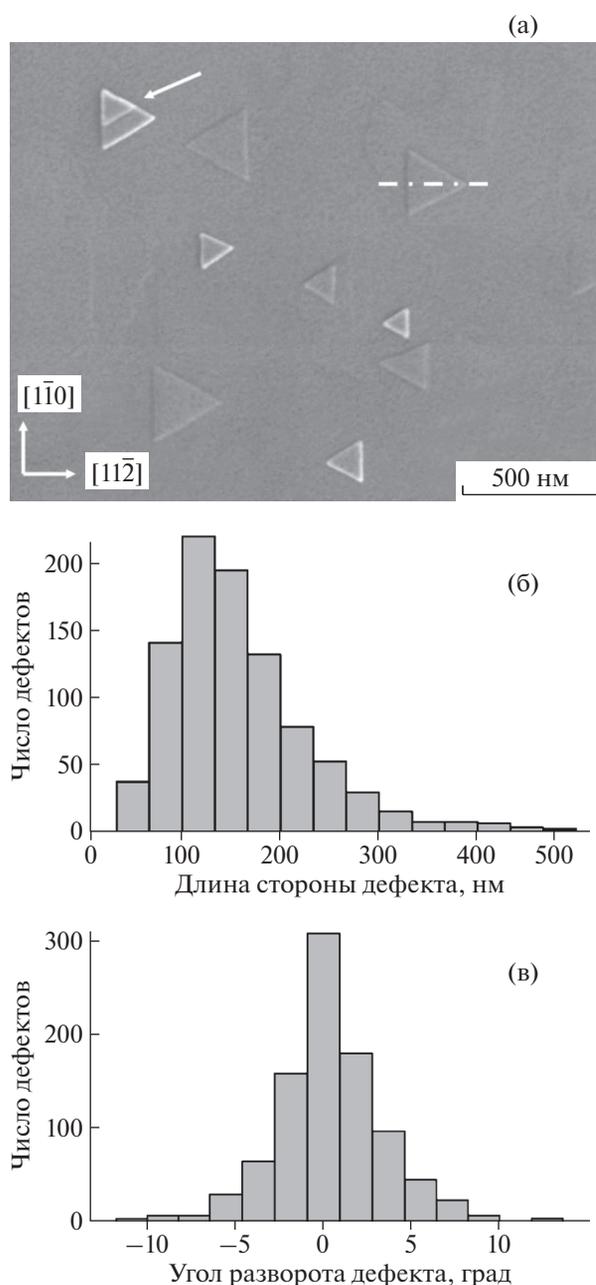


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности слоя с ориентированными вдоль Si $\langle 110 \rangle$ поверхностными образованиями (а); гистограммы распределений размеров сторон оснований поверхностных дефектов (б) и углов их отклонения от направлений Si $\langle 110 \rangle$ (в). На рис. а стрелка указывает на дефект, визуализируемый в виде лежащих друг на друге треугольников; штрихпунктирной линией отмечено сечение, в котором приготавливалась тонкая фольга для ПЭМ.

концентрации Ge, Sb и Te в эпитаксиальном слое соответствуют стехиометрическим значениям для соединения GST326. Однако путем измерения параметра решетки c , соответствующего расстоянию между соседними щелями Ван-дер-Ва-

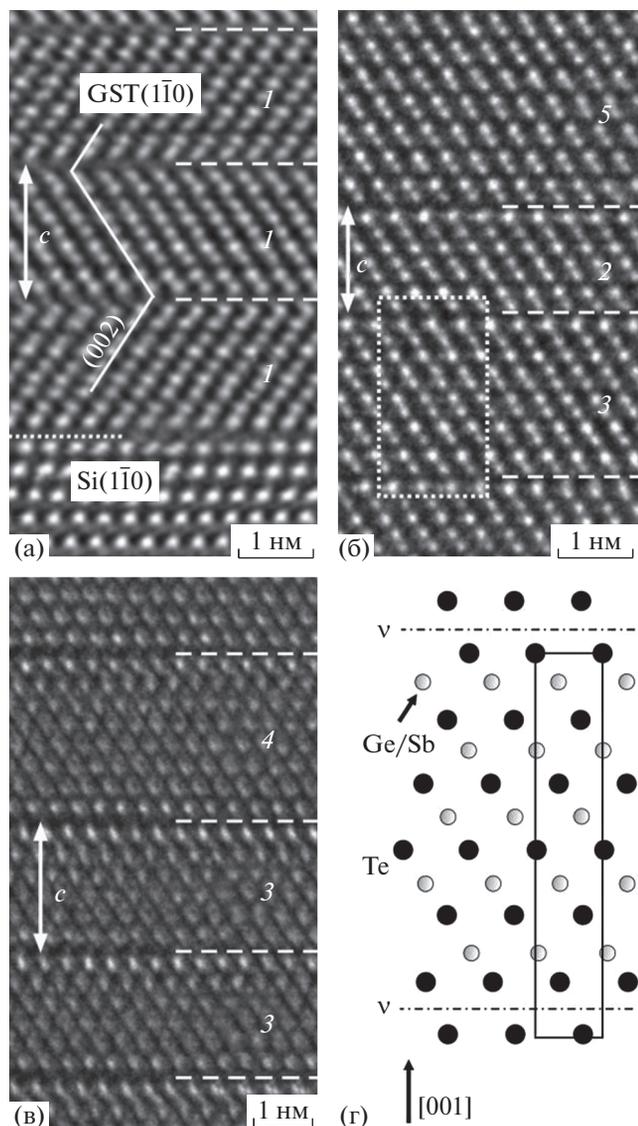


Рис. 2. ВРЭМ-изображения границы раздела Si/GST (пунктирная линия) (а) и участков слоя GST (б, в); фрагмент ячейки GST326 в гексагональной фазе (г). Штриховые линии на рис. а, б, в – вакансионные слои, 1, 2, 3, 4 – блоки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_5\text{Sb}_2\text{Te}_8$, 5 – область материала в разупорядоченной кубической фазе; на рис. г v – щели Ван-дер-Ваальса; схема ячейки соответствует участку образца на рис. б, обведенному пунктирным контуром.

альса, выявлены различные соединения системы GST и, как следствие, локальные вариации химического состава эпитаксиального слоя. Преимущественно он состоит из блоков GST, свидетельствующих о наличии упорядоченной кубической [8] или гексагональной [10] фазы GST. Слои вакансий (щели Ван-дер-Ваальса) параллельны границе раздела Si/GST и отмечены штриховыми линиями на рис. 2а–2в. Как видно из рис. 2а, смежные блоки GST могут быть двойниками с

плоскостью двойникования (111) и разворотом между плоскостями (002) соседних блоков, приблизительно равным 110° , что является характерным значением для системы GST [24]. Помимо фаз с упорядоченным расположением вакансий в слое были выявлены области, одна из которых отмечена цифрой 5 на рис. 2б, с описанной в [2, 25] кубической фазой со случайным расположением вакансий в структуре типа NaCl и параметром решетки 0.6 нм.

Размер блоков GST, определяемый расстоянием между соседними слоями вакансий (щелями Ван-дер-Ваальса), варьировался на экспериментальных изображениях от 1.3 до 2.8 нм, что свидетельствовало о наличии различных соединений системы GST в локальных участках эпитаксиального слоя. Отмеченные цифрой 1 блоки на рис. 2а относятся к соединению $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с параметром решетки $c = 1.7$ нм, совпадающим с размером блока. На рис. 2б блоки GeSb_2Te_4 и $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ с $c = 1.3$ и $c = 2.0$ нм отмечены цифрами 2 и 3, а на рис. 2в цифре 4 соответствует блок $\text{Ge}_5\text{Sb}_2\text{Te}_8$ с $c = 2.8$ нм. Однозначная идентификация фазового состояния материала GST с блочной структурой на ВРЭМ-изображениях возможна при условии высокосимметричной ориентации Si[1-10] тонкой фольги относительно падающего электронного пучка по чередованию атомных плоскостей в области вакансионных слоев (щелей Ван-дер-Ваальса) [7]. Например, на рис. 2б ограниченная пунктирным контуром область гексагональной фазы GST326 соответствует кристаллической решетке, представленной на рис. 2г.

Структура и химический состав поверхностных дефектов. Использование метода In-Situ Lift-Out при приготовлении электронно-микроскопических образцов позволяет сопоставлять РЭМ- и ПЭМ-изображения выбранных дефектов (рис. 3а). Поскольку образец поперечного сечения формировался перпендикулярно одной из сторон треугольного основания поверхностных образований, то из ВРЭМ-изображения на рис. 2а следует, что эта сторона ориентирована вдоль Si[1-10], а две другие его стороны параллельны направлениям Si[10-1] и Si[01-1] (рис. 3а). Как видно из рис. 3б, поперечные сечения дефектов имеют трапециевидную форму. Анализ электронно-микроскопических изображений показал, что высота поверхностных образований, составляющая от 10 до 35 нм, обычно в 6–9 раз меньше его характерного латерального размера – длины стороны треугольного основания.

На изображении на рис. 3б выявляется сложная доменная структура как в области дефекта, так и в слое GST непосредственно под ним. Домен, отмеченный цифрой 1, является участком слоя, развернутым на небольшой угол вокруг на-

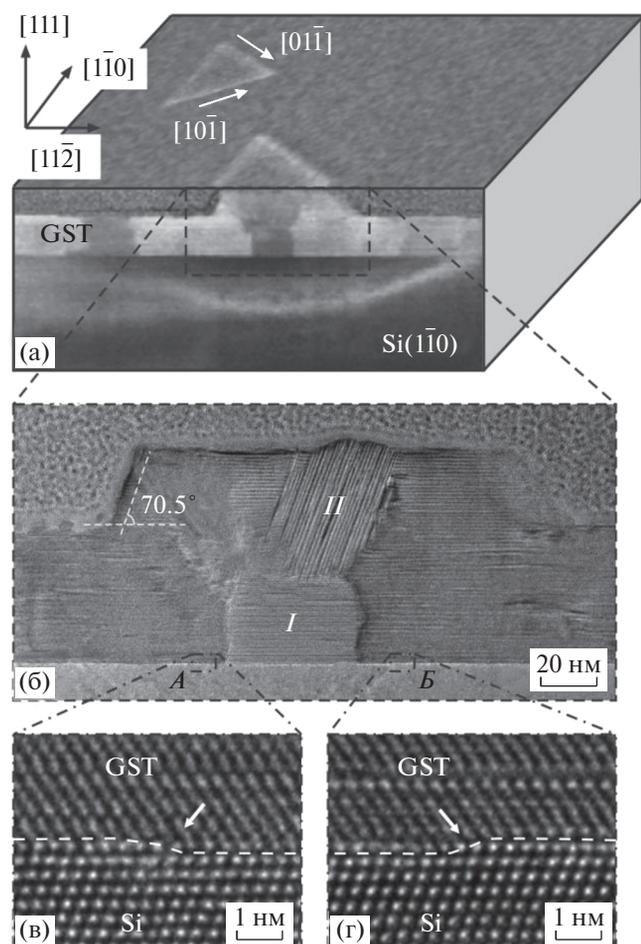


Рис. 3. Совмещенные РЭМ-микрофотографии поверхности эпитаксиального слоя GST и изображение поперечного сечения дефекта (а), его увеличенное ПЭМ-изображение (б) и ВРЭМ-изображения границы раздела Si/GST с моноатомными ступенями на кремнии (в, г). А и Б на рис. б – области, показанные на рис. в, г. На рис. в, г граница раздела Si/GST выделена штриховой линией, стрелки указывают на ступени.

правления Si[111] относительно смежных областей. Цифре II соответствует домен, в котором вакансии упорядочены в плоскостях под углом к границе раздела Si/GST, и его появление приводит к формированию возвышения на поверхности дефекта. За исключением доменов типа II, ориентация вакансионных слоев (щелей Вандер-Ваальса) в области дефектов остается параллельной границе раздела Si/GST, как и в эпитаксиальном слое. Для примера на ВРЭМ-изображении (рис. 4а) показан увеличенный фрагмент сечения дефекта, представленного на рис. 3б, вблизи его боковой грани и поверхности слоя GST.

На рис. 3в, 3г показаны ВРЭМ-изображения границы раздела Si/GST в областях, которые отмечены штрихпунктирными контурами на рис. 3б и на которых на поверхности подложки в области

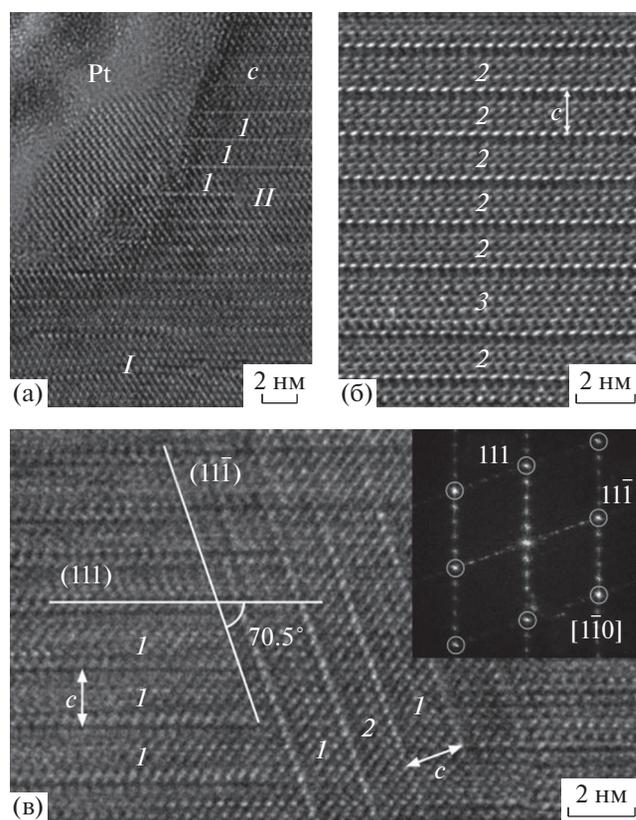


Рис. 4. ВРЭМ-изображение области поверхностного образования вблизи его боковой грани (а), в верхней части (б) и на участке с “паркетным” контрастом (в); 1, 2 и 3 – соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$; I и II на рис. а – области эпитаксиального слоя и дефекта, имеющие одинаковую ориентацию (110). Вставка на рис. в – фурье-изображение, где окружностями отмечены рефлексы кубической фазы GST.

дефекта выявлены моноатомные ступени, отмеченные стрелками на рис. 3в, 3г. Их локализацию проводили с помощью фурье-изображений от области микрофотографии размером $\sim 5 \times 5 \text{ nm}^2$ вблизи участка поверхности подложки, содержащего ступень. При перемещении этой области перпендикулярно направлению роста расположение моноатомной ступени выявлялось с точностью около 1 нм по появлению рефлексов материала GST, которые сравнительно просто выявляются на фурье-изображении благодаря существенному различию параметров кристаллических решеток кремния и GST.

Атомарное строение материала GST в области поверхностных дефектов в целом соответствует блочной структуре эпитаксиального слоя, включая локальные участки, соответствующие упорядоченной кубической фазе. Однако в отличие от эпитаксиального слоя в верхней части крупных дефектов с латеральными размерами свыше 150 нм и высотой более 25 нм преимущественно выявля-

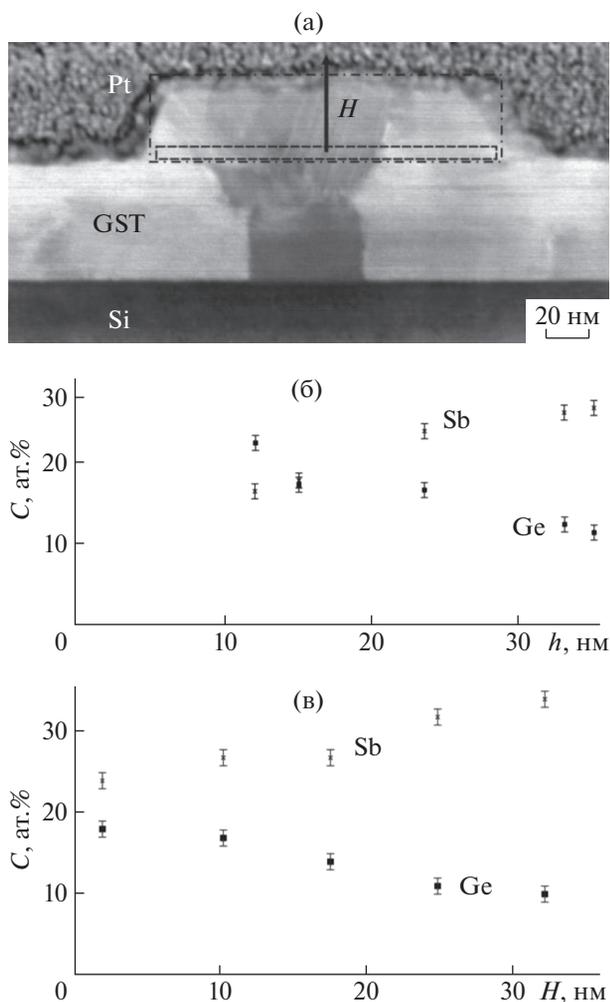


Рис. 5. Поперечное сечение дефекта (а), графики зависимости средних концентраций германия (квадраты) и сурьмы (крестики) C в поверхностных дефектах от высоты h (б) и изменения этих концентраций вдоль направления роста H в крупных дефектах (в). На рис. а штрихпунктирным контуром выделена область, в которой определялся средний химический состав дефектов, штриховым контуром и стрелкой показаны прямоугольная область и направление ее смещения при локальной оценке концентрации Ge и Sb в крупных дефектах.

ются блоки с параметром решетки $c = 1.3$ нм, соответствующим соединению GeSb_2Te_4 . Пример такой структуры показан на рис. 4б, на котором цифрами 2 и 3, как и на рис. 2, отмечены блоки GeSb_2Te_4 и GST326. Выявленное обеднение материала GST германием в крупных дефектах в дальнейшем было подтверждено методом энергодисперсионного микроанализа.

Еще одно различие между блочными структурами эпитаксиального слоя и поверхностных образований состоит в том, что в дефектах имеются блоки, в которых упорядочение вакансий проис-

ходит в плоскостях типа $(11\bar{1})$, развернутых относительно границы раздела Si/GST на 70.5° (домен II на рис. 3б). В большей степени этот эффект наблюдался в крупных дефектах, а в небольших поверхностных образованиях блоки GST располагались параллельно границе раздела Si/GST, как и в эпитаксиальном слое.

Так называемый “паркетный” контраст [26, 27] на ВРЭМ-изображении (рис. 4в), возникающий вследствие проекционного наложения двух областей GST с разными ориентациями вакансионных слоев (щелей Ван-дер-Ваальса), подтверждает разворот одного из блоков GST относительно границы раздела Si/GST. Цифрами 1 и 2 на рис. 4в показаны блоки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 , а на вставке представлено соответствующее фурье-изображение, на котором окружающими показаны рефлексы кубической фазы GST в оси зоны $[1\bar{1}0]$. Расстояние между рефлексами сверхструктуры, формируемой вакансионными слоями в плоскостях (111) и $(11\bar{1})$, соответствует параметру решетки c соединения GST.

Проведенный для нескольких дефектов химический микроанализ подтвердил наличие вариаций их состава, выявленных методом ВРЭМ. Средний состав каждого дефекта оценивали в области над поверхностью эпитаксиального слоя, как показано штрихпунктирным контуром на рис. 5а. Как видно из графика зависимости средних концентраций C германия и сурьмы от высоты дефекта h , приведенного на рис. 5б, в небольших поверхностных образованиях высотой не более 15 нм химический состав мало отличался от состава слоя GST326. В наиболее крупных дефектах, высота которых над поверхностью слоя превышала 30 нм, концентрация германия составляла 12 ат.%, концентрация сурьмы – 29 ат.%, в результате чего их химический состав соответствовал стехиометрии соединения GeSb_2Te_4 .

Изменение концентраций Ge, Sb и Te в направлении роста для отдельного крупного дефекта оценивали путем анализа состава в локальных прямоугольных областях, как показано на рис. 5а штриховым контуром и стрелкой, обозначающей направление перемещения этого контура. Таким образом, усредненные вдоль латерального направления концентрации элементов определяли последовательно на разных расстояниях H от поверхности эпитаксиального слоя. Из графика зависимости концентраций (рис. 5в) следует, что в крупных дефектах концентрация германия может варьироваться от 18 ат.% вблизи слоя до 10 ат.% в верхней части дефекта, атомарная доля сурьмы при этом возрастает, а содержание теллура практически не меняется.

Возможные механизмы формирования поверхностных образований. Полученные результаты о

форме и ориентации дефектов на поверхности слоя GST, выращенного на подложке Si(111), находятся в соответствии с данными [12, 15, 17]. 60-градусная симметрия поверхности подложки обуславливает треугольную форму оснований дефектов с ориентацией сторон треугольников вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, а двойникование в эпитаксиальном слое GST с разворотом плоскостей (002) (рис. 2а) приводит к двум различным ориентациям поверхностных образований.

Наличие атомарных ступеней, расположенных на поверхности подложки под дефектами (рис. 3б–3г), позволяет предположить, что их формирование происходит в соответствии с моделью, предложенной в [17]. Она распространяет на эпитаксию 2D-материалов хорошо известный механизм спирального роста в области выхода на поверхность винтовых дислокаций, который приводит к формированию пирамид на поверхности выращенного слоя [28]. Как показано в [17], в случае эпитаксиального выращивания 2D-материалов ступени на поверхности подложки могут оказывать на их кристаллизацию такое же влияние, как винтовые дислокации, вызывая спиральный рост и обуславливая образование поверхностных дефектов. Косвенным подтверждением такого механизма роста является формирование поверхностных дефектов сложной формы, аналогичных отмеченному стрелкой на рис. 1а. Кроме того, выявленное в [21] подавление роста подобных образований на вицинальных поверхностях Si(111) также находится в соответствии с предложенной в [17] моделью, согласно которой возможность реализации механизма спирального роста уменьшается для достаточно высоких ступеней.

Другим фактором, влияющим на кристаллизацию материала GST в области крупных дефектов, является формирование доменов с упорядоченной ГЦК или гексагональной структурой, в которых вакансионные слои или щели Ван-дер-Ваальса расположены наклонно к границе раздела Si/GST. Поскольку материалы системы GST формируют зерна, вытянутые вдоль плоскостей $\{111\}$ для кубической или (0001) для гексагональной фазы [10, 24], то появление в процессе роста домена с наклонным упорядоченным расположением вакансий (домен II на рис. 2б) приводит к ускоренному росту как самого домена, обуславливающему его возвышение над поверхностью дефекта, так и всего поверхностного образования.

Изменение состава материала GST в процессе роста поверхностных дефектов может быть еще одним фактором, влияющим на скорость их формирования, и его изучение требует дальнейших исследований.

Отметим, что поверхностные образования присущи не только эпитаксиальным слоям GST,

но и тонким пленкам, выращенным методом вакуумно-термического испарения. Однако подобные дефекты могут иметь совершенно иную природу, например, образования, изученные в [29], представляли собой кристаллы кубической фазы Sb_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа исследованы морфология поверхности эпитаксиального слоя GST326, выращенного на атомарно гладкой подложке Si(111), а также структура и состав выявленных поверхностных дефектов. Установлено, что дефекты в форме усеченных треугольных пирамид ориентированы относительно подложки так, что стороны их оснований располагаются вдоль направлений $Si\langle 110 \rangle$. Статистический анализ более 900 образований на поверхности слоя GST площадью около 850 μm^2 показал, что в 80% случаев разориентация их относительно направлений $Si\langle 1\bar{1}0 \rangle$ не превышает 3.5° и только для 5% дефектов она более 6.5° . Латеральные размеры более 40% дефектов находятся в пределах 80–160 нм, их средняя площадь равна $\sim 0.01 \mu\text{m}^2$, а доля занимаемой площади на поверхности слоя составляет $\sim 1.5\%$.

Эпитаксиальный слой GST обладает блочной структурой, характерной для упорядоченной кубической или гексагональной фаз, и лишь в некоторых локальных областях была выявлена разупорядоченная кубическая фаза. Вакансионные слои в плоскостях (111) для кубической фазы или щели Ван-дер-Ваальса в плоскостях (0001) для гексагональной фазы располагались параллельно границе раздела Si/GST, блоки GST могли являться двойниками с плоскостью двойникования (111) и разворотом плоскостей (002) на угол $\sim 110^\circ$.

Атомарное строение GST в области поверхностных дефектов в целом аналогично структуре эпитаксиального слоя. Основное отличие, характерное для крупных, высотой более 25 нм, дефектов, состояло в том, что часть блоков GST имела ориентацию вакансионных слоев (щелей Ван-дер-Ваальса) под углом 70.5° к границе с подложкой. При проекционном наложении изображений двух областей GST с различными ориентациями вакансионных щелей на ВРЭМ-микрофотографиях формировался “паркетный” контраст.

Методом энергодисперсионного микроанализа установлено, что химический состав небольших поверхностных образований близок к стехиометрии эпитаксиального слоя GST326. Для крупных дефектов характерно уменьшение концентрации Ge и ее увеличение для Sb в направлении роста, вследствие чего средний состав GST в

таких образованиях соответствует соединению GeSb_2Te_4 .

Одной из вероятных причин формирования поверхностных образований являются ступени на подложке Si(111), наличие которых может способствовать спиральному росту материала, приводящему к формированию дефектов пирамидальной формы на поверхности эпитаксиального слоя GST. Другими факторами, влияющими на размеры таких дефектов, являются образование и ускоренный рост доменов GST с вакансионными слоями (щелями Ван-дер-Ваальса), ориентированных под углом к границе раздела Si/GST.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Redaelli A. Phase Change Memory. Springer International Publishing AG, 2018. 330 p.
2. Wuttig M., Yamada N. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 824.
3. Chong T.C., Shi L.P., Zhao R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 122114.
4. Momand J., Wang R., Boschker J.E. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 8774.
5. Koma A. // Thin Solid Films. 1992. V. 216. P. 72.
6. Mio A.M., Privitera S.M.S., Bragaglia V. et al. // Nanotechnology. 2017. V. 28. P. 065706.
7. Bragaglia V., Arciprete F., Zhang W. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 23843.
8. Zheng Y., Cheng Y., Huang R. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 5915.
9. Lotnyk A., Dankwort T., Hilmi I. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 10838.
10. Kooi B.J., Groot W.M.G., De Hosson J.Th.M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 3. P. 924.
11. Park Y.J., Lee J.Y., Kim Y.T. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. P. 714.
12. Boschker J.E., Calarco R. // Adv. Phys. X. 2017. V. 2. № 3. P. 675.
13. Schuck M., Ries S., Schreiber M. et al. // J. Cryst. Growth. 2015. V. 420. P. 37.
14. Hilmi I., Thelander E., Schumacher P. et al. // Thin Solid Films. 2016. V. 619. P. 81.
15. Boschker J.E., Galves L.A., Flissikowski T. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 18079.
16. Wang R., Boschker J.E., Bruyer E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 29724.
17. Liu Y., Weinert M., Li L. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 115501.
18. Zogg H., Blunier S., Fach A. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 10801.
19. Takagaki Y., Giussani A., Perumal K. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 125137.
20. Andrieu S. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 1366.
21. Zallo E., Cecchi S., Boschker J.E. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1466.
22. Mayer J., Giannuzzi L.A. Kamino T. // MRS Bulletin. 2007. V. 32. P. 400.
23. Волков Р.Л., Боргардт Н.И., Кукин В.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. Т. 9. С. 94.
24. Park Y.J., Lee J.Y., Kim Y.T. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 8102.
25. Wang J., Xu Y., Mazzarello R. et al. // Materials. 2017. V. 10. № 8. P. 862.
26. Rosenthal T., Welzmilller S., Neudert L. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 219. P. 108.
27. Zhang B., Zhang W., Shen Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 191902.
28. Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. // Philos. Trans. 1951. V. 243. P. 299.
29. Зыбина Ю.С., Боргардт Н.И., Лазаренко П.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2019. Т. 10. С. 82.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ РЕЛЬЕФА ИЗЛОМОВ РАЗРУШЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. М. А. Артамонов^{1,*}

¹ Филиал ПАО “ОДК-УМПО” ОКБ им. А. Люльки, Москва, Россия

*E-mail: maxartamonov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 29.06.2020 г.

Представлена методика определения периодичности рельефа, в частности шага усталостных бороздок, формирующихся в процессе усталостного разрушения металлов. Надежность определения периода усталостных бороздок с помощью этой методики сохраняется и в критических условиях, например при окислении поверхности, повреждении излома вследствие взаимного контактирования берегов трещины и подобных процессах.

DOI: 10.31857/S0023476121040020

ВВЕДЕНИЕ

С развитием растровой электронной микроскопии (РЭМ) появились новые возможности изучения рельефов изломов разрушенных материалов с целью определения условий и факторов, при которых происходило разрушение. Хотя фрактография развивалась и до появления электронной микроскопии, с помощью оптической микроскопии, использование прибора, разрешающего получать изображение поверхностей с увеличением более 1000 крат, причем со значительно большей глубиной резкости, позволило определить особенности протекания разрушения у широкого ряда материалов.

Важные исследования в области механики разрушения, выполненные на алюминиевых сплавах, принадлежат С.А. Цапфа и С.Д. Уордену [1]. Ими на поверхности усталостных изломов обнаружены специфические полосчатые образования – усталостные бороздки (УБ). Наличие УБ в изломе является одним из главных признаков усталостной природы разрушения [2–4]. Механизм формирования объектов со специфической морфологией остается актуальным предметом научных исследований. Предложен ряд моделей образования УБ [5–8], однако до сих пор не удалось создать общепринятую теорию, описывающую для различных материалов условия, при которых наблюдается формирование УБ. Практически у всех предложенных моделей УБ отражают последовательное положение фронта усталостной трещины на разных этапах развития. Проведенные эксперименты по усталостному росту трещины с маркированием отдельных блоков усталостных цик-

лов показали, что для поликристаллических материалов формирование одной УБ соответствует одному циклу нагружения [9–11]. Такое утверждение позволяет, проводя измерения шага УБ (ширины) на разном расстоянии от очага, определить кинетику роста усталостной трещины. Это в свою очередь дает возможность вычислить длительность развития усталостной трещины (живучесть), что необходимо для понимания развития усталостной трещины в деталях. Такие данные составляют основу ряда критериев, по которым определяют ресурс безопасной эксплуатации техники (прежде всего аэрокосмической) [12]. В этом контексте возникает вопрос об определении шага УБ с высокой точностью. Для исключения субъективного фактора оператора и одновременного повышения точности предпочтительно измерения проводить в автоматическом режиме. Однако до настоящего времени измерение параметров УБ проводилось в “ручном” режиме. При этом исследователь (фрактограф) проводил измерение параметров УБ непосредственно по изображению, полученному в электронном микроскопе, проводя измерения от точки к точке. Измерения для УБ, имеющих относительно большие размеры (около 1 мкм), не представляют сложности. Проблемы возникают в случае изучения УБ, образовавшихся на начальной стадии формирования (при размерах шага около 0.01 мкм). Такая задача требует высокой квалификации исследователя. В некоторых случаях проведение измерения параметров УБ усложняется условиями роста усталостной трещины, а именно окислением или/и вторичным повреждением рельефа. Все это

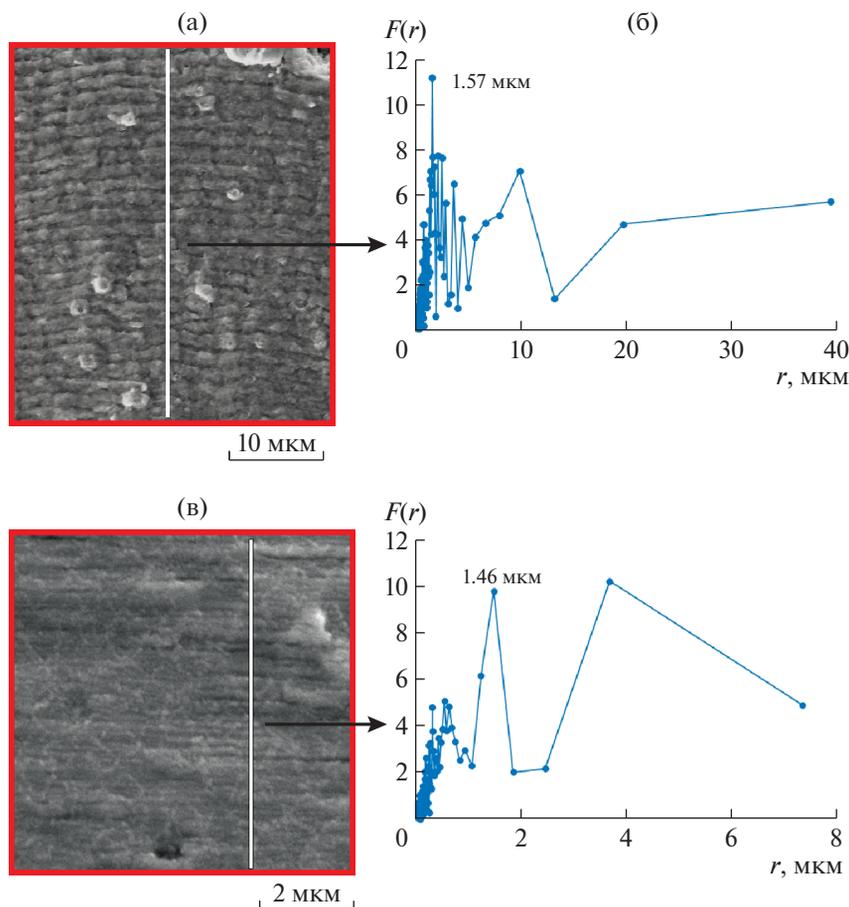


Рис. 1. РЭМ-изображения усталостных бороздок со средним шагом 1.5 (а), 0.16 мкм (в) (белая полоса — линия, вдоль которой исследован профиль) и соответствующие фурье-преобразования (б, г).

привносит значительные трудности в корректные измерения шага УБ.

Предпринятые до настоящего времени попытки создания автоматизированной методики измерения шага УБ основывались на использовании преобразования Фурье, которое наилучшим образом подходит для определения периодичности на изображениях [9, 13]. Большинство современных электронных микроскопов снабжено программным обеспечением с возможностью приложения двумерного фурье-преобразования или фурье-преобразования профиля. Современные вычислительные мощности позволяют получать фурье-преобразование в режиме реального времени, хотя в измерениях шага УБ такой режим практически не используется. Фурье-преобразование позволяет получить хороший результат при преобразовании профилей УБ с постоянным шагом и относительно больших УБ, которые формируются на заключительной стадии роста трещины. При попытке использования фурье-преобразования для начальной стадии формирования УБ в условиях малой скорости роста трещины, особенно в неблагоприятных условиях (окисление

поверхности и т.д.), результат оказывается мало надежным. Для иллюстрации приведены результаты фурье-преобразования двух видов УБ (рис. 1). На рисунке представлены участки излома и показаны сечения, использовавшиеся для фурье-преобразования. Для удобства зависимость коэффициентов фурье-преобразования показана не от частоты, а от периода (в мкм). Анализ спектров Фурье показал, что если для первого случая (рис. 1а, 1б), соответствующего заключительной стадии формирования УБ, наблюдается пик, совпадающий с шагом УБ в 1.5 мкм, то для второго случая (рис. 1в, 1г) совпадения пика и среднего шага УБ, равного 0.16 мкм, не наблюдается.

В представленной работе предложена математическая методика определения периодичности, лишенная недостатков, изложенных выше. Использование такой методики позволяет определять шаг УБ, в том числе на начальной стадии их формирования. Настоящую методику можно использовать для определения других периодических структур и объектов, наблюдаемых на поверхности материалов.

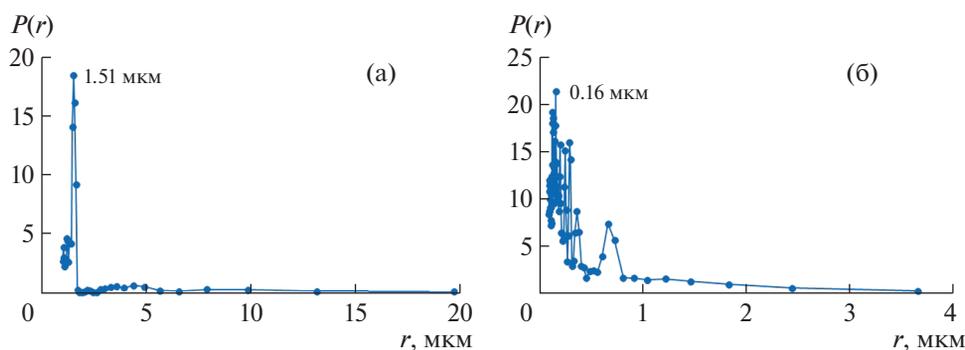


Рис. 2. Функции плотности распределения локальных максимумов $P(r_i)$: а – для участка излома, показанного на рис. 1а; б – для участка, показанного на рис. 1в.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ

Усреднение коэффициентов фурье-преобразования. Для получения достоверной информации о периодичности рельефа недостаточно исследовать один профиль. Как показало исследование различных профилей, полученных с одного участка, локальные пики фурье-преобразования могут значительно отличаться для разных сечений. Поэтому было проведено усреднение коэффициентов фурье-преобразований, полученных по множеству профилей сечений:

$$Fm(r_i) = \frac{1}{N} \sum_n F(r_i)_n,$$

где N – количество сечений, по которым проводились фурье-преобразования.

Распределения усредненных коэффициентов фурье-преобразования, полученных для микрофотографий, показанных на рис. 1, имеют такой же вид, что и распределения коэффициентов фурье-преобразования одиночных сечений, показанные на рис. 1б и 1г, – локальный пик на периоде 1.5 мкм для рис. 1а и отсутствие выраженного пика на периоде 0.16 мкм для рис. 1в.

Кумулятивная функция локальных максимумов фурье-преобразования. Введем кумулятивную функцию локальных максимумов $\Phi_n(r_{\min}, r_i)$, полученную для сечения n по яркости:

$$\Phi_n(r_{\min}, r_i) = \max_{[r_{\min}, r_i]} F_n(r),$$

где r_{\min} – минимально возможный период, зависящий от разрешения фотографии (размера пикселя), r_i варьируется от минимального до максимально возможного значения периода (максимальное значение определяется длиной сечения).

Функция $\Phi_n(r_{\min}, r_i)$ обладает свойством кумулятивных функций и является возрастающей.

Усредним полученные кумулятивные функции по сечениям:

$$\Phi(r_{\min}, r_i) = \frac{1}{N} \sum_n \max_{[r_{\min}, r_i]} F_n(r).$$

Можно показать, что полученная усредненная кумулятивная функция также не убывает с ростом r_i . Дифференцируя усредненную кумулятивную функцию, получим функцию распределения локальных максимумов на всей анализируемой поверхности излома:

$$P(r_i) = \frac{d\Phi(r_{\min}, r_i)}{dr_i}.$$

Результаты применения данной методики для микрофотографий, показанных на рис. 1, представлены на рис. 2. Видно, что для обеих микрофотографий полученные максимумы функций $P(r_i)$ соответствуют шагу УБ, наблюдаемых на соответствующих изображениях.

Применение методики к модельным периодическим структурам. Для подтверждения соответствия между периодичностями структуры и значениями максимумов, полученными с применением описанной методики, сформированы модельные волны, имеющие заданные периодичности. Модельные структуры и результаты обработки с применением предложенной методики представлены на рис. 3. Для каждой структуры получена функция усредненных коэффициентов фурье-преобразования $Fm(r_i)$, усредненная кумулятивная функция $\Phi(r_i)$ и функция распределения локальных максимумов $P(r_i)$.

Анализ результатов использования предложенной методики на различных модельных волнах яркости позволяет определить ее основные свойства и особенности:

– значения полученных пиков в функциях усредненных коэффициентов фурье-преобразования $Fm(r_i)$ и распределения локальных максимумов $P(r_i)$ соответствуют периоду модельных волн (рис. 3). Однако для функции $P(r_i)$ наблюдается незначительное снижение периода по срав-

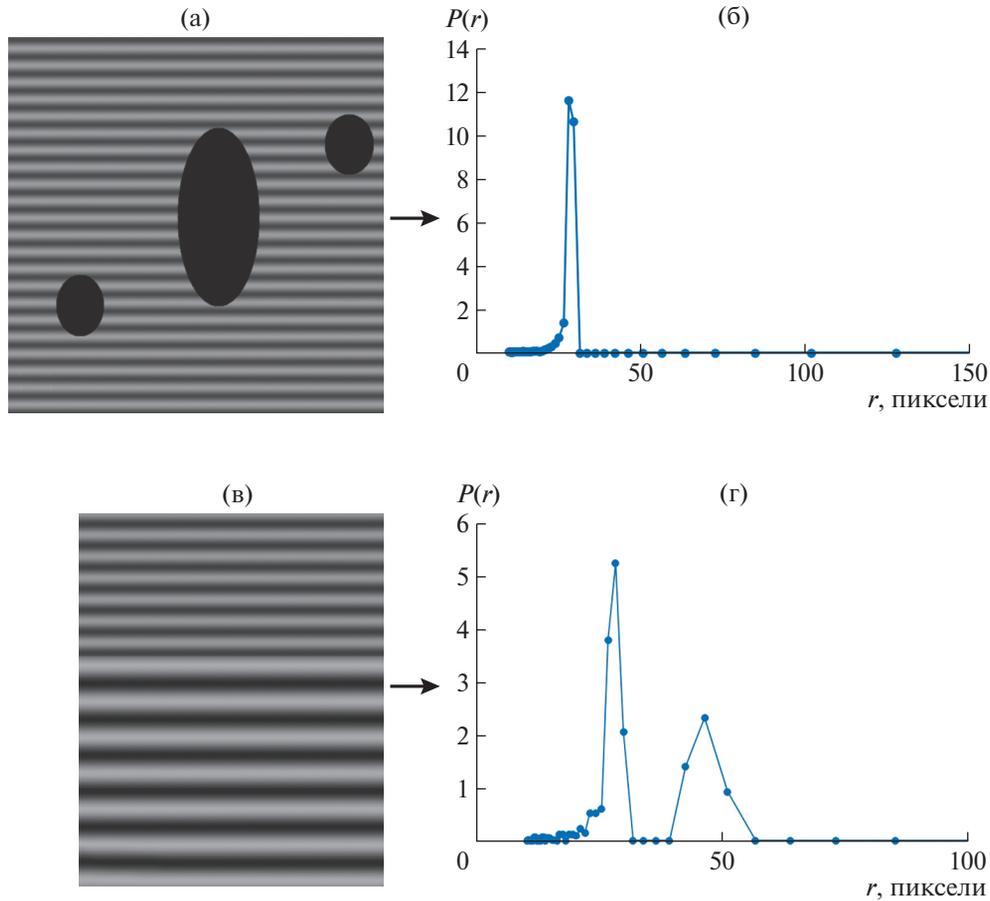


Рис. 3. Модельная волна с периодом 30 пикселей с дефектными участками (а) и соответствующая функция $Fm(r_i)$ (б); две модельные волны с периодами 30 и 50 пикселей (в) и $Fm(r_i)$ (г).

нению с периодом модельной волны. Такой эффект связан с тем, что на формирование пика оказывает влияние только левое расширение пика фурье-преобразования. Чем шире пик, тем существеннее отклонение от заданного периода;

– наличие дефектов в изображениях или малая площадь периодической структуры (рис. 3а) не сказываются на определении периода (рис. 3б);

– наличие нескольких периодических структур с разными периодами на исследуемом участке (рис. 3в) не препятствует определению их периодов (рис. 3г). Однако присутствует возможность маскировки структур, имеющих больший период, структурами с меньшим периодом. Высота пика функции распределения локальных максимумов зависит от ширины пика коэффициентов фурье-преобразования – чем шире пик функции $Fm(r_i)$, тем меньше получаемый пик функции $P(r_i)$ (рис. 3г).

Применение методики к изломам с усталостными бороздками. Полученная методика применена к микрофотографиям изломов, имеющих УБ. Результат применения показан на рис. 4, где приве-

дены функция распределения локальных максимумов $P(r_i)$ и функция усредненных коэффициентов фурье-преобразования $Fm(r_i)$. Количество сечений, по которым проводили анализ для усредненных функций, достигало 500–600 для микрофотографии. Излом относится к никелевому сплаву ЭП741НП, испытанному на малоцикловую усталость при температуре 750°C (при такой температуре наблюдается окисление поверхности). Видно, что период, соответствующий максимуму функции $P(r_i)$, совпадает со средним шагом УБ, определенным фрактографическим, “ручным” способом, и равен 0.26 мкм (рис. 4б).

Для повышения точности определения периода важен выбор увеличения. Необходимо, чтобы период объекта не попадал в диапазон, соответствующий малым частотам из-за большого расстояния между периодами r_i (к данным размерам будет смещаться период объекта при больших увеличениях), и не попадал в диапазон, соответствующий большим частотам (слишком малое увеличение) вследствие снижения разрешения, при котором выявляются периодичности струк-

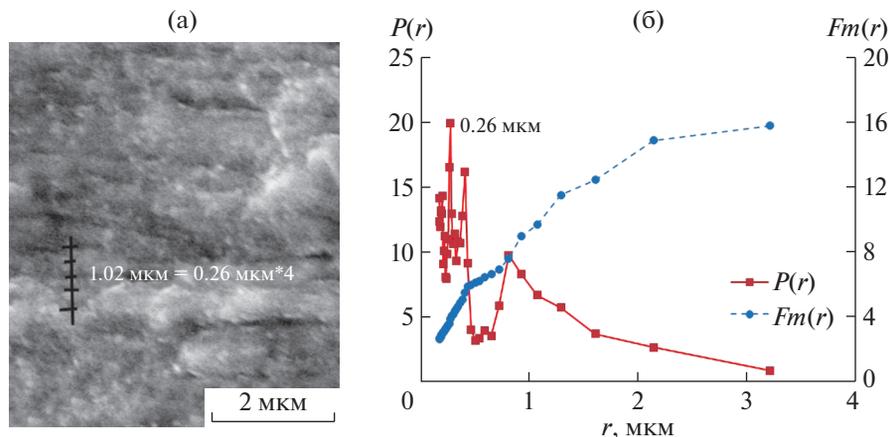


Рис. 4. Участок излома с усталостными бороздками, на котором показан блок из четырех УБ длиной 1.02 мкм, средний размер 0.26 мкм (а); функция $P(r)$, максимум находится на 0.26 мкм, и функция $Fm(r)$ (б).

туры. Для определения нужного увеличения можно проводить съемку объекта при разном увеличении и для каждого увеличения использовать данную методику. Это позволит определить, при каком увеличении максимум функции находится в оптимальном диапазоне периодов.

Когда формируются большие УБ, возможно наблюдение микробороздок внутри основной УБ [14–16]. Возможна ситуация, когда максимум функции $P(r_i)$ будет соответствовать микробороздкам, поэтому следует проверять, на что реагирует функция $P(r_i)$. Отметим, что у функции усредненных коэффициентов фурье-преобразования $Fm(r_i)$ для больших УБ также отмечается выраженный пик, который можно использовать для идентификации периода УБ.

ВЫВОДЫ

Предложенная методика определения периодичности хорошо работает для определения шага как для больших усталостных бороздок, так и для маленьких, образующихся на начальной стадии их формирования. Надежность определения периода УБ с помощью данной методики сохраняется при наличии неблагоприятных условий, таких как окисление поверхности, повреждение вследствие взаимного контактирования берегов трещины и т.д.

Предложенную методику можно использовать не только для определения шага УБ, но и для определения периодичности других объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zappfe C.A., Worden C.O. // Trans. Am. Soc. Metals. 1951. V. 43. P. 958.
2. Hall L.R., Chan R.C. // Eng. Fract. Mechanics. 1971. V. 3. № 2. P. 169.
3. Forsyte P.J.E., Rider D.A. // Aircraft Eng. 1960. V. 32. № 374. P. 96.
4. Pelloux R.M.N. // Proc. Third Annual Scanning electron Microscope Symposium. Iv. 1970. P. 281.
5. McMillan J.C., Pelloux R.M.N. // ASTM STP 415. 1967. P. 505.
6. Laird C. // ASTM STP 415. 1967. P. 131.
7. Шанявский А.А. // Безопасное усталостное разрушение элементов авиаконструкций. Уфа: Монография, 2003. 802 с.
8. Туманов Н.В. // Механизм устойчивого роста усталостных трещин. Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов: Труды XXXV конференции “Актуальные проблемы прочности”. 1999. Т. 1. С. 307.
9. Иванова В.С., Шанявский А.А. Количественная фрактография: Усталостное разрушение. Челябинск: Металлургия, 1988. 396 с.
10. Кишкина С.И. Сопротивление разрушению алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1981. 279 с.
11. Bates R.C., Clark W.G. // Trans. ASM. 1969. V. 62. № 2. P. 380.
12. Потанов С.Д., Перепелица Д.Д. // Двигатель. 2010. № 5. С. 28.
13. Sasov A. Yu., Shanyavsky A.A. // Scanning Microscopy. 1988. V. 2. № 2. P. 827.
14. Коцаньда С. Усталостное растрескивание металлов. М.: Металлургия, 1990. 623 с.
15. Лимарь Л.В. Фрактодиагностика авиационных деталей из титановых сплавов. Верхняя Салда: ОАО “Корпорация “ВСМПО-АВИСМА”. 2011. 157 с.
16. Фрактография и атлас фрактограмм. Справочник / Под ред. Феллоуза Дж.А. М.: Металлургия, 1982. 489 с.

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ГИДРОГЕЛЯ ПОЛИ-*n*-ВИНИЛПИРРОЛИДОН– $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

© 2021 г. А. С. Орехов¹, Н. А. Архарова¹, В. В. Ключковская^{1,*}

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 05.08.2020 г.

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности структуры композиционного гидрогеля поли-*n*-винилпирролидон– $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в порошке $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, используемом для создания композита, содержатся также кристаллы в виде шестигранных призм с размером ребра ~ 1.8 мкм и игольчатые кристаллы шириной до 1 мкм и длиной до 50 мкм. При формировании композита в объеме гидрогеля порошок $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидратируется, и лантан равномерно распределяется в матрице, но на поверхности композита формируются включения в виде “розеток” диаметром до 20 мкм, построенные из наностержней, обогащенных лантаном и кислородом. Исследования высушенных гидрогелей методом просвечивающей электронной микроскопии указывают на то, что композиционный гель и включения – “розетки” – имеют аморфную структуру.

DOI: 10.31857/S0023476121040172

ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературных данных показывает, что гидрогели являются перспективными материалами для использования в различных областях биотехнологии и биомедицины. Их производство малозатратно, они могут быть легко разработаны и удобны в обработке [1–4]. Гидрогели в качестве перевязочных материалов имеют большие преимущества перед другими покрытиями благодаря ряду свойств: они не прилипают, ускоряют заживление, легко удаляются из раны, уменьшают боли и воспаления.

Известно также, что ионы редкоземельных элементов и комплексы на их основе обладают противомикробной активностью [5–8]. Так, наночастицы на основе La проявляют антимикробные свойства относительно различных патогенных бактерий и грибов человека, особенно они активны против *Staphylococcus aureus* [9]. Высокая концентрация ионов La^{3+} может привести к повреждению внешней оболочки клеточной мембраны *Escherichia coli* и увеличить ее проницаемость. Это приводит к снижению скорости или прекращению синтеза аденозинтрифосфата и, как следствие, блокированию роста клеток *E. coli* [10]. Редкоземельные элементы от La^{3+} до Lu^{3+} имеют ионные радиусы от 1.03 до 0.99 Å. Эти величины близки к радиусу иона Ca^{2+} (1.00 Å), входящего в состав клеток бактерий. Включение этих

элементов в композит может способствовать замещению ионов Ca^{2+} в клетках бактерий ионами редкоземельных элементов, вызывая гибель бактерий [11, 12].

В [13] для повышения антимикробной активности композитного перевязочного материала было предложено включить в матрицу гидрогеля ионы редкоземельных элементов (RE). Впервые были созданы композиционные гидрогели на основе нетоксичного, биосовместимого полимера поли-*n*-винилпирролидона (ПВП) $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ с гидрофильной группой $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и гидрофобной полимерной цепочкой $\text{C}-\text{C}$ с функциональными частицами $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ПВП–RE). Были выбраны редкоземельные элементы La, Gd, Yb и показано, что новые материалы ПВП–RE действительно обладают антимикробной активностью. Отличительной особенностью композита ПВП– $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ПВП–La) от композитов ПВП–Gd и ПВП–Yb было присутствие на его поверхности включений с размерами до 15–20 мкм в форме “розеток” (подобных цветам). Методом рентгенофазового анализа не удалось получить подробных сведений об особенностях структуры таких образований.

Цель настоящего исследования – детальная характеристика структурных особенностей композиционного гидрогеля ПВП– $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методами электронной микроскопии.

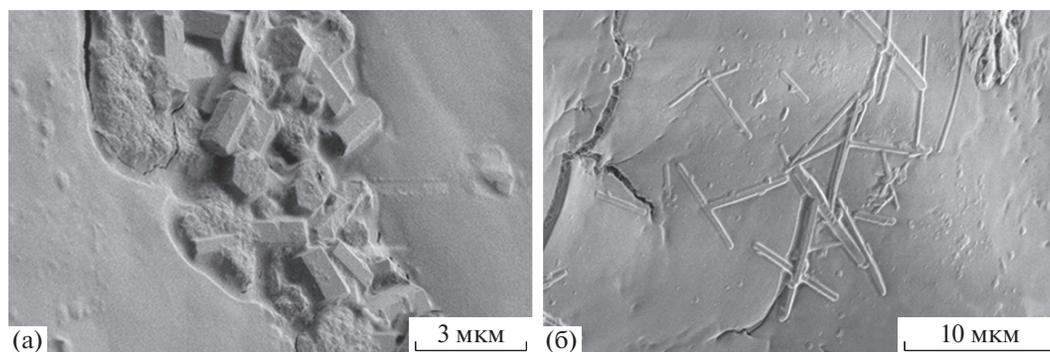


Рис. 1. РЭМ-изображение исходного порошка $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а – кристаллы в виде призм, б – игольчатые кристаллы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиционный гидрогель получали методом золь-гель из ПВП, сшивающего агента тетраэтоксисилана и порошка $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При получении композиционного гидрогеля ПВП–La к 11%-ному водному раствору ПВП добавляли молочную кислоту концентрацией 0.01 мас. % (катализатор), порошок $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 5.59 мас. % и тетраэтоксисилан – 5.04 мас. % [13].

В настоящей работе морфологию порошка $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Scios (FEI, США). Для минимизации радиационных повреждений образца при взаимодействии с электронным пучком использовали метод низковольтной растровой электронной микроскопии (ускоряющее напряжение до 1 кВ). Для детального исследования особенностей микро- и наноструктуры “розеток” исходные композиты высушивали в электронном микроскопе. При проведении исследования этих включений в композиционном геле ПВП–La с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) методом фокусировки ионного пучка были приготовлены срезы толщиной до 100 нм. Локальный анализ высушенного до постоянной массы и перетертого в порошок до потери кристаллического блеска ПВП–La, а также поперечного среза проводили в просвечивающем электронном микроскопе Tescan Osiris FEI в режиме высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (ВР ПРЭМ). Карты распределения элементов в композите регистрировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора (Super-X SDD).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована структура исходных компонентов, используемых для получения образцов, и

сформированного композитного гидрогеля ПВП–La в нативном и высушенном состояниях. На РЭМ-изображениях порошка $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (добавляемого затем в гидрогель ПВП) обнаружены включения шестигранных призм с размером ребра ~ 1.8 мкм, а также игольчатых кристаллов шириной до 1 мкм и длиной до 50 мкм (рис. 1). Анализ рентгенограмм порошка $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PDF № 00-022-1126) показал, что эти кристаллы могут быть фазами La_2O_3 (PDF № 01-074-2430) и $\text{La}(\text{OH})_3$ (PDF № 01-083-2034) (рис. 2а).

Гидрогель представляет собой смесь твердого вещества (полимера) и жидкости (воды). По данным [14] в гидрогелях могут присутствовать четыре типа структурированной воды: *свободная вода* (1) (заполняет пространство между цепями полимера и пор и может быть легко удалена из гидрогелей в мягких условиях); *связанная вода* (2) (напрямую присоединяется к полимерной цепи посредством гидратации функциональных групп или ионов и является неотъемлемой частью структуры гидрогелей, она может быть удалена только при высоких температурах); *промежуточная вода* (3) (не присоединенная к сети гидрогелей, но физически захваченная между гидратированными полимерными цепями); *полусвязанная вода* (4) (обладает промежуточными свойствами связанной и свободной воды: слои воды могут быть включены в структуру гидрогелей, но гораздо слабее взаимодействуют с функциональными группами и ионами).

На присутствие структурированной воды указывают два диффузных пика на рентгеновской дифрактограмме нативного гидрогеля ПВП–La (рис. 2б): асимметричный пик при $2\theta \sim 20^\circ$, обусловленный *водой* (1) и *водой* (2), и сдвинутый в сторону больших углов диффузный пик при $2\theta \sim 42^\circ$, соответствующий кластерам *воды* (3). Отметим, что дифракционные пики $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на дифрактограммах нативного ПВП–La отсутствуют. Этот факт свидетельствует о гидролизе

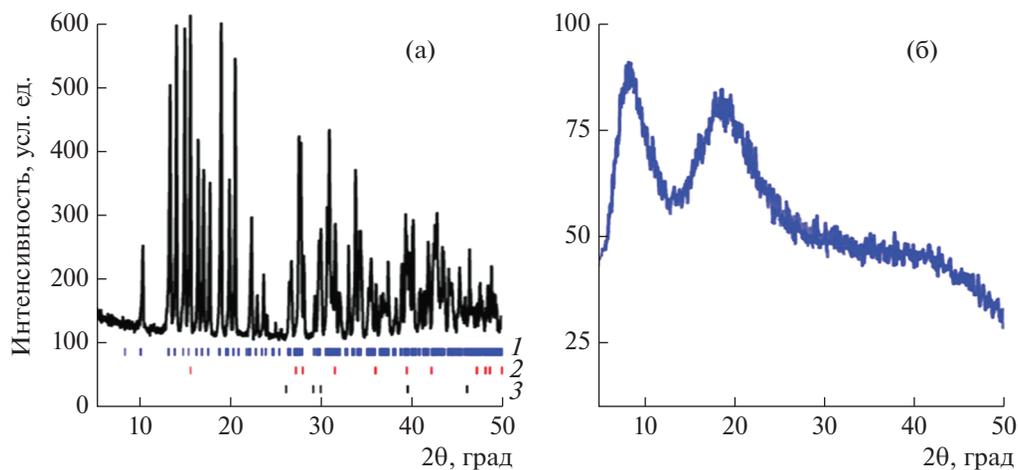


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошка $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а) (показаны положения рефлексов Брэгга для $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{La}(\text{OH})_3$ (2), La_2O_3 (3)) и нативного гидрогеля ПВП–La (б).

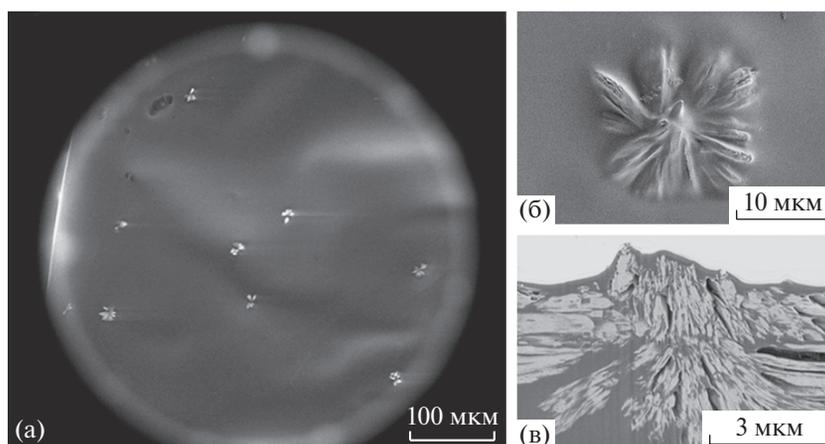


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности нативного композитного гидрогеля ПВП–La (а), отдельной “розетки” на поверхности высушенного ПВП–La (б) и ее поперечного среза (в) (режим обратно рассеянных электронов).

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при образовании композитного гидрогеля ПВП–La.

На РЭМ-изображении гладкой поверхности нативного, а также высушенного гидрогеля ПВП–La наблюдаются включения в виде “розеток” размерами до 15–20 мкм (рис. 3). РЭМ-изображения отдельной розетки размером ~10 мкм и ее поперечного среза (режим детектирования обратно рассеянных электронов) представлены на рис. 3б, 3в. Из полученных изображений следует, что такое включение – “розетка” – представляет собой объемное образование, погруженное в массу композита ПВП–La на глубину до ~5 мкм. Более светлый контраст от включения при регистрации в режиме обратно рассеянных электронов свидетельствует о том, что оно обогащено лантаном. На рис. 4 представлены РЭМ-изображения с большим увеличением отдельных “лепестков розетки”, полученные в режимах детектирования

вторичных и обратно рассеянных электронов. Видно, что каждый отдельный “лепесток” представляет собой агломерат наностержней, в каждом фрагменте которого выделяется преимущественное направление. Наностержни определяют форму агломератов в гидрогеле в целом. Области включений содержат микропоры, в то время как вне “розетки” в композиционном геле пор обнаружено не было. Можно предположить, что в процессе формирования композиционного гидрогеля происходит “локальное” перераспределение концентрации ионов лантана, приводящее к образованию “розеток”.

Для более детального анализа включений готовили утоненные образцы композита ПВП–La, которые исследовали с помощью ПЭМ (рис. 5). Анализ электронограмм области А выделенного участка лепестка наностержней и области В массива гидрогеля ПВП–La, содержащих по три

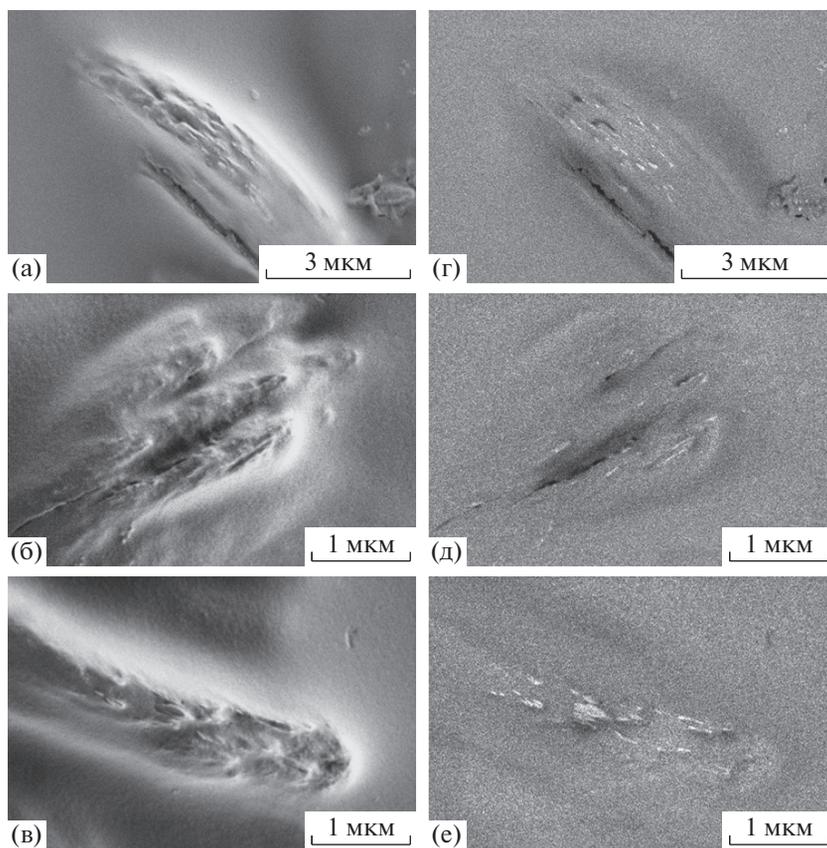


Рис. 4. РЭМ-изображения отдельных лепестков розетки, полученные в режиме детектирования вторичных (а) и обратно рассеянных (б) электронов.

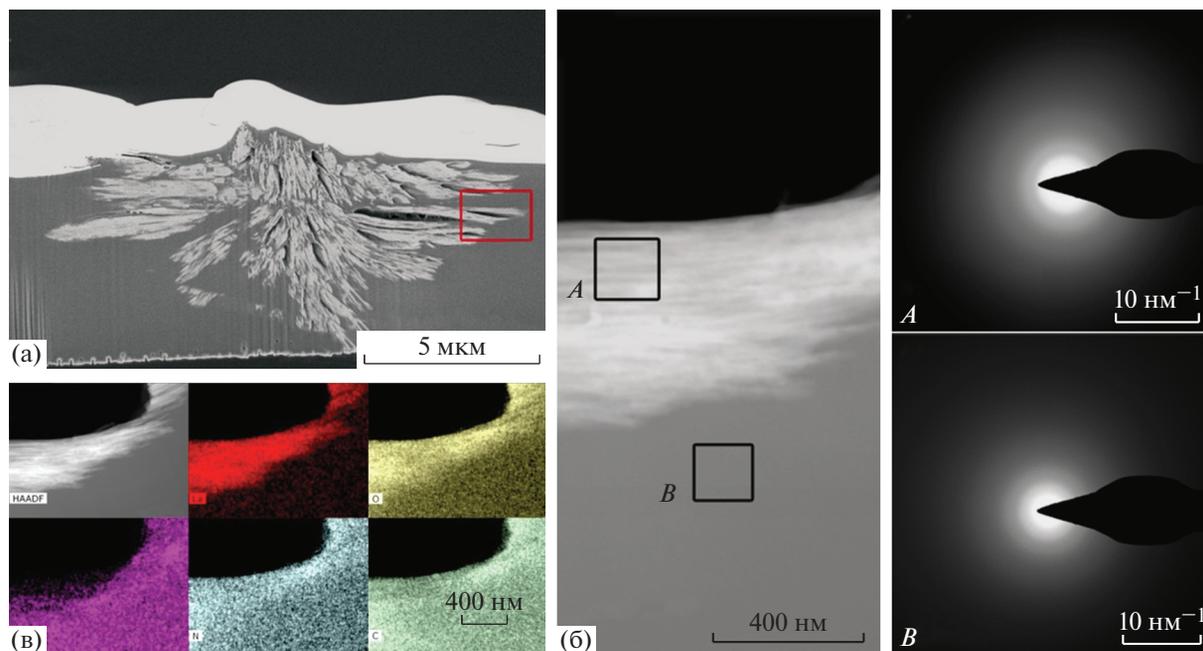


Рис. 5. РЭМ-изображение поперечного среза “розетки” (а), где квадратом выделена область ПЭМ-исследования. Изображение участка *A* “розетки” и участка *B* вне ее, полученное в режиме ВР ПЭМ, и соответствующие им дифракционные картины справа (б). Карты распределения элементов в выделенной области включения (в).

диффузных отражения с межплоскостными расстояниями $d \sim 2.7, 1.8-1.9$ и $1.0-1.1 \text{ \AA}$, свидетельствует об аморфном состоянии всего образца с элементами ближнего порядка (рис. 5б).

На рис. 5в представлено картирование по элементам La, O, Si, C, N выделенной области поперечного среза “розетки” высушенного гидрогеля ПВП–La, откуда следует, что наностержни, формирующие лепестки “розетки”, обогащены не только лантаном, но и кислородом. Кроме того, анализ данных энергодисперсионного рентгеновского анализа участков A и B, выделенных из массива композита и включения, показал, что область “розетки” содержит элементы C (54 ат. %), O (29 ат. %), N (4 ат. %), Si (0.5 ат. %) и La (10 ат. %), а область гидрогеля вне “розетки” – C (53 ат. %), O (14 ат. %), N (6 ат. %), Si (3.7 ат. %) и La (2 ат. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронно-микроскопическое исследование композиционного гидрогеля ПВП–La показало, что при формировании материала в объеме гидрогеля кристаллический порошок $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гидролизует, и лантан равномерно распределяется в матрице ПВП. Однако на поверхности композита формируются включения в виде “розеток” размерами до 20 мкм, построенные из наностержней, обогащенных лантаном и кислородом. Таким образом, согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа ионы лантана распределяются неравномерно по поверхности гидрогеля ПВП–La. Можно говорить о нижней и верхней границах концентрации La на поверхности – вне “розеток” (как и в объеме нативного гидрогеля ПВП–La) присутствует ~ 2 ат. % ионов La^{3+} , и дополнительно во включениях их концентрация достигает ~ 10 ат. %. Согласно литературным данным при увеличении концентрации редкоземельных элементов усиливается ингибирование роста бактерий. Вероятно, именно факт высокой концентрации лантана во включениях – “розетках” – на поверхности композита способствует более высокой антимикробной активности гидрогеля ПВП–La, что было отмечено в [13] при сравнении с полученными в аналогичных условиях гидрогелями ПВП–Gd, ПВП–Yb, на поверхности которых подобные включения отсутствовали.

Авторы выражают благодарность профессору Г.М. Кузьмичевой за предоставление образцов для исследования и плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в части электронно-микроскопических исследований на оборудовании ЦКП “Диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” и Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-03-00330).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamoun E.A., Kenawy E.S., Chen X.* // J. Adv. Res. 2017. V. 8. № 3. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>
2. *Xiang J., Shen L., Hong Y.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 130. P. 109609.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109609>
3. *Koehler J., Brandl F.P., Goepferich A.M.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 100. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.046>
4. *Marieta M.-P., Magyari K., Vulpoi A.* // Adv. Mater. Res. 2019. V. 1151. P. 9.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1151.9>
5. *Wakabayashi T., Yamamoto A., Kazaana A. et al.* // Biol. Trace Elem. Res. 2016. V. 174. P. 464.
<https://doi.org/10.1007/s12011-016-0727-y>
6. *Lekha L., Kanmani Raja K., Hariharan R. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2015. V. 29. P. 90.
<https://doi.org/10.1002/aoc.3250>
7. *Cota I., Marturano V., Tylkowski B.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 396. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.019>
8. *Hui Yu, Qizhuang He, Jing Yang et al.* // J. Rare Earths. 2006. V. 24. № 1. P. 4.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60309-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60309-3)
9. *Gayathri S., Ranjithkumar R., Balaganesh A.S. et al.* // Kong. Res. J. 2016. V. 3. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.26524/krj115>
10. *Liu G., Ran Z., Wang H. et al.* // Front. Chem. China. 2008. V. 3. P. 70.
<https://doi.org/10.1007/s11458-008-0010-7>
11. *Hirano S., Suzuki K.T.* // Environ Health Perspect. 1996. V. 104. P. 85.
<https://doi.org/10.1289/ehp.96104s185>
12. *Pidcock E., Moore G.R.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2001. V. 6. P. 479.
<https://doi.org/10.1007/s007750100214>
13. *Timaeva O.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S. et al.* // Polymer. 2020. V. 186. P. 122079.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122079>
14. *Pasqui D., De Cagna M., Barbucci R.* // Polymers. 2012. V. 4. P. 1517.
<https://doi.org/10.3390/polym4031517>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EBSD ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛЕЙ КОРПУСОВ РЕАКТОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ

© 2021 г. Д. А. Мальцев^{1,*}, Е. А. Кулешова^{1,2}, С. В. Федотова¹, М. А. Салтыков¹, Н. В. Степанов¹

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Национальный ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: maltsev_da@nrcki.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 14.07.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Проведены исследования и продемонстрированы возможности использования метода EBSD (electron backscatter diffraction – дифракция отраженных электронов) при анализе механизмов деградации структуры и свойств сталей корпусов водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР) на примере материалов корпусов реакторов ВВЭР-440 после 45 лет эксплуатации. Показано, что столь длительная эксплуатация материалов корпуса ВВЭР-440 при повышенной рабочей температуре (~270°C) приводит к появлению в изломах участков с межкристаллитным разрушением, чего не наблюдалось ранее. При этом разрушение происходит на границах первичных аустенитных зерен по межфазной границе “феррит–бейнит”.

DOI: 10.31857/S0023476121040135

ВВЕДЕНИЕ

Для ядерных водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР) корпус реактора (КР) является одним из основных несменяемых узлов, лимитирующих срок службы всей установки. Обоснование и продление ресурса корпуса энергоблока требуют четкого понимания механизмов деградации свойств материалов корпуса.

Корпуса ВВЭР изготавливают из теплостойких сталей с ОЦК-решеткой, для которых характерно наличие вязко-хрупкого перехода, выражающегося в резкой смене характера разрушения от вязкого к хрупкому и снижению пластических свойств при снижении температуры испытаний образцов на ударный изгиб. Температура, соответствующая переходу металла от вязкого разрушения к хрупкому, получила название критической температуры хрупкости. При этой температуре наблюдается равенство сопротивления пластической деформации (предела текучести) и напряжения отрыва.

Для сталей с ОЦК-решеткой также характерно развитие обратимой отпусковой хрупкости (образование зернограницной сегрегации прежде всего фосфора) под воздействием повышенных температур с максимумом в интервале 400–500°C. Рабочая температура ВВЭР ниже этого интервала. Однако длительная (десятки лет) эксплуатация, а

также действие наряду с термически стимулированной диффузией радиационно-индуцированной диффузии в процессе облучения приводят к тому, что в процессе длительной эксплуатации сталей КР наблюдается образование зернограницной сегрегации. Образование сегрегаций приводит к снижению когезивной прочности границ зерен и, как следствие, зернограницному разрушению. Кроме того, в процессе эксплуатации материалов КР происходит смещение критической температуры хрупкости в область более высоких температур. В случае реализации проектной аварии с заливом холодной воды и одновременным накоплением зернограницной сегрегации может резко повыситься шанс хрупкого разрушения КР [1].

В связи с этим под действием эксплуатационных факторов выделяют два механизма радиационного охрупчивания сталей КР: упрочняющий и неупрочняющий [2–6]. Упрочняющий механизм обусловлен увеличением предела текучести материала вследствие образования радиационно-индуцированных элементов структуры под облучением: радиационно-индуцированных преципитатов и дислокационных петель. Неупрочняющий механизм проявляется в образовании зернограницной сегрегации примесей, прежде всего фосфора, что приводит к снижению когезивной прочности границ зерен и, как следствие, появлению хрупкого

Таблица 1. Химический состав металла сварного шва

Сталь	Химический состав (марочный), массовая доля элементов, %								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	P
МШ	0.06–0.12	0.32–0.44	0.79–1.09	1.25–1.74	0.12–0.16	0.51–0.55	0.16–0.20	0.104–0.113	0.017–0.036

межзеренного разрушения в изломах исследованных образцов.

В данной работе проведены исследования и продемонстрированы возможности использования метода **EBSD** (electron backscatter diffraction—дифракция отраженных электронов) при анализе неупрочняющего механизма охрупчивания на примере материалов корпусов реакторов ВВЭР-440 после 45 лет эксплуатации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на образцах, вырезанных из металла сварного шва (**МШ**) № 6 КР энергоблока № 3 Нововоронежской АЭС. Энергоблок № 3 относится к реакторам ВВЭР-440 первого поколения с повышенным содержанием примесей (фосфора и меди) в материалах корпуса. Энергоблок был выведен из эксплуатации в 2016 г., а из его корпуса вырезаны трепаны для исследований.

Сварной шов № 6 относится к необлучаемым элементам КР и подвергается воздействию только повышенных рабочих температур (~270°C). Время воздействия составило ~293 тыс. эфф. часов. Исследуемый сварной шов характеризуется неоднородностью химического состава (табл. 1).

Исследования методом EBSD проводили на половинках разрушенных образцов после исследов

ований изломов с помощью электронной оже-спектроскопии. Образцы для исследований представляли собой цилиндры диаметром 3.2 мм и высотой 17.5 мм с надрезом глубиной 0.6 мм. После проведения исследований методом электронной оже-спектроскопии половинки образцов извлекали из спектрометра и на их боковой поверхности изготавливали шлиф для последующих исследований методом EBSD. Шлифы изготавливали с использованием комплекса пробоподготовки, включающего в себя высокопроизводительный настольный отрезной станок Struers (Дания), автоматический пресс для горячей запрессовки образцов Struers и настольный шлифовально-полировальный станок Tegramin-30, Struers. Шлифовку образца проводили до пересечения плоскости шлифа с изломом образца, т.е. на глубину не менее 0.75 мм. На конечной стадии проводили полировку образцов с использованием суспензий StruersDiaPro и DiaProDur с размерами алмазных составляющих 3 и 1 мкм и суспензии на основе диоксида кремния. Типичное изображение образца для исследований методом EBSD представлено на рис. 1.

Исследования образцов проводили с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа в тяжелом радиоактивном исполнении Merlin (Zeiss, Германия) с системой дифракции обратно рассеянных электронов. Изображение получали в обратно рассеянных электронах при ускоряющем напряжении 20 кэВ и токе зонда ~10 нА. Исследования проводили при увеличениях 100–1500 крат. Получение и обработку картин дифракции Кикучи проводили с использованием программного комплекса Aztec. Исследования проводили на плоскости шлифа, примыкающей к излому образца, что позволило выявить структурные составляющие, по которым происходит разрушение образца при его изломе в электронном оже-спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Накопленный в НИЦ “Курчатовский институт” опыт исследований материалов сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-440 показал, что разрушение этих материалов при испытаниях на ударный изгиб происходит транскристаллитно, что обусловлено особенностями их микроструктуры (рис. 2).

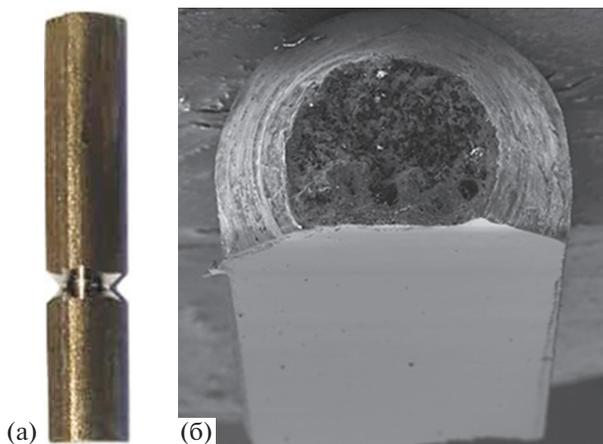


Рис. 1. Типичное изображение образца корпусной стали для исследований методом EBSD: а – для исследований методом электронной оже-спектроскопии; б – для EBSD-исследований.

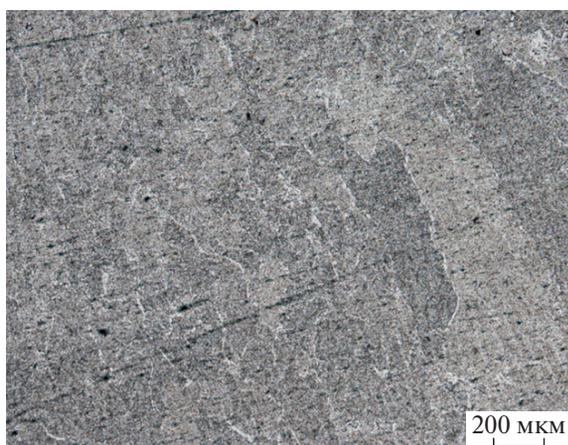


Рис. 2. Типичное изображение микроструктуры сварного шва корпуса реактора ВВЭР-440.

Микроструктура корпусных сталей представляет собой бейнит, образовавшийся после отпуска закаленного аустенита. В МШ наследственная зеренная структура представлена столбчатыми зернами, расположенными веерообразно вдоль направления теплоотвода при сварке, а также мелкими равноосными зернами, расположенными по периферии столбчатых. Особенностью МШ корпусов ВВЭР-440 является наличие избыточного легированного α -феррита по границам наследственных первичных аустенитных зерен, характеризующегося крайне низкой растворимостью фосфора. Предполагалось, что сегрегации фосфора по границам первичных аустенитных зерен при наличии избыточного α -феррита практически отсутствуют, и разрушение при ударных испытаниях происходит транскристаллитно.

Отметим, что вся база данных исследований материалов корпусов ВВЭР-440 первого поколения с повышенным содержанием примесей построена на основе результатов исследований теплов — узких пластин, вырезанных с внутренней поверхности КР. В этой связи ввиду ограниченности материала испытания образцов на ударный изгиб проводили на образцах МШ мини-Шарпи размером $5 \times 5 \times 27$ мм, что ограничивало исследование развития в них сегрегационных процессов методами электронной оже-спектроскопии. Кроме того, исследования материалов КР ВВЭР-440 со столь длительными временами эксплуатации (45 лет) ранее не проводились.

Впервые прямые исследования зернограницных сегрегаций в материалах МШ корпусов ВВЭР-440 проведены на образцах КР третьего энергоблока Нововоронежской АЭС, которые показали в изломе присутствие фасеток со значительной концентрацией фосфора. Для выяснения типа разрушения, соответствующего этим фасеткам, были проведены исследования методом EBSD. Результаты EBSD-анализа МШ представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что микроструктура исследованного МШ состоит из разориентированных пакетов, соответствующих бейниту отпуска. При переходе вдоль линии (l) от одного пакета бейнитных пластин к другому ориентация (ϕ) меняется на углы $\sim 60^\circ$, т.е. границы между пакетами бейнита, как и границы зерен, являются большеугловыми и отображаются на EBSD-картах углов Эйлера разными цветами. По границам первичных аустенитных зерен расположены области избыточного α -феррита. Границы между пакетами внутри избыточного феррита являются малоугловыми, поскольку их разориентация не превы-

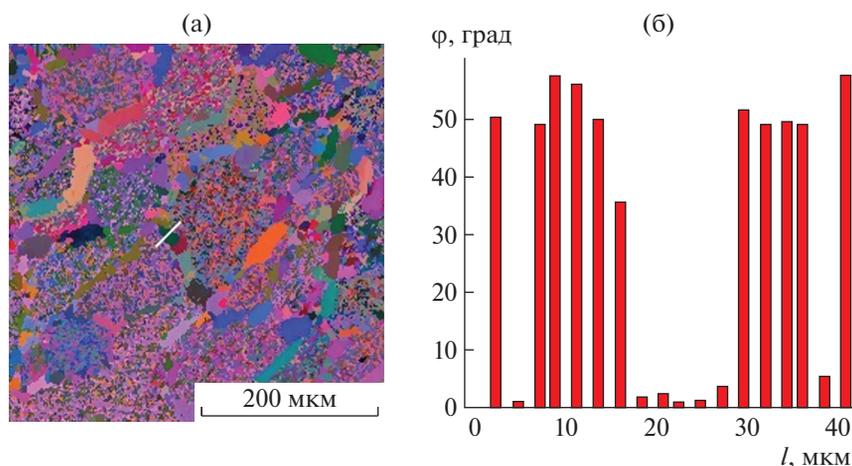


Рис. 3. Типичные результаты EBSD-анализа микроструктуры металла сварного шва корпуса ВВЭР-440 и диаграмма разориентаций структурных составляющих вдоль линии: а — цвета Эйлера; б — диаграмма разориентаций вдоль линии.

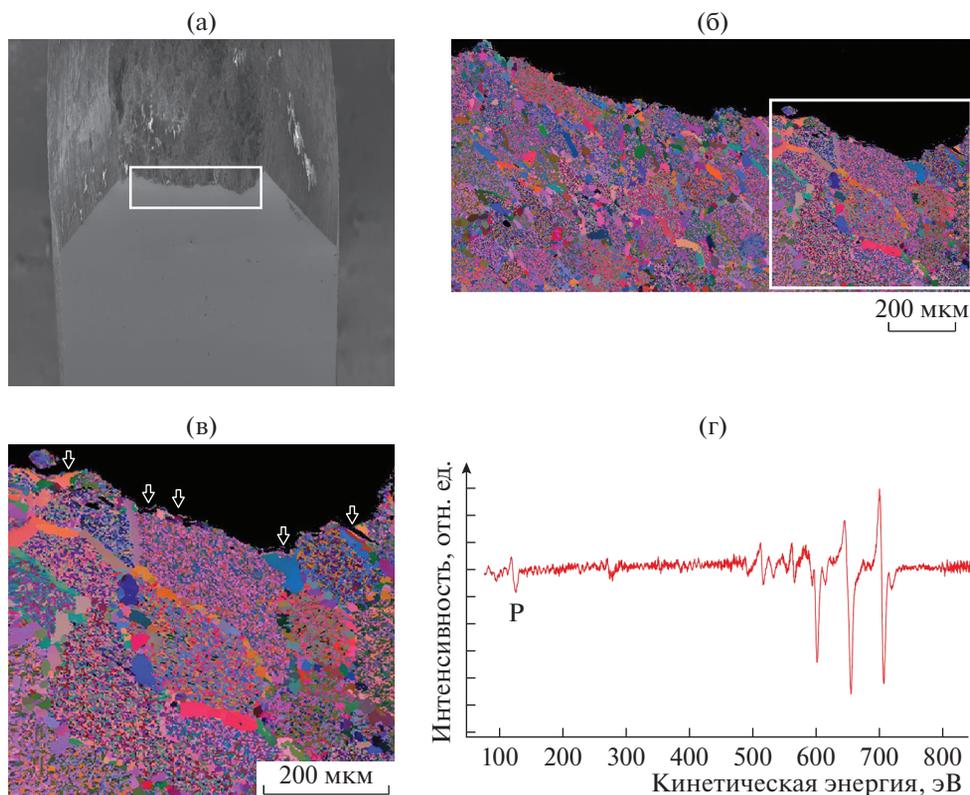


Рис. 4. Результаты EBSD-анализа области у излома разрушенного образца после исследований методом электронной оже-спектроскопии: а – электронное изображение образца; б – цвета Эйлера области шлифа вблизи излома; в – участки межкристаллитного разрушения; г – типичный оже-спектр участка межкристаллитного разрушения.

шает 5°, и отображаются на EBSD-картах углов Эйлера одним цветом.

EBSD-анализ участка, примыкающего к излому образцов, проведенный методом электронной оже-спектроскопии, показал, что в изломе образца присутствуют области, соответствующие межкристаллитному и транскристаллитному разрушению (рис. 4). Наблюдаемое межкристаллитное разрушение проходит на границах первичных аустенитных зерен в области межфазных границ типа “феррит–бейнит”. При этом результаты свидетельствуют о значительном обогащении участков межкристаллитного разрушения фосфором, концентрация которого на обнаруженных фасетках может достигать 45% покрытия монослоя.

Отметим, что сегрегации примесей на межфазных границах в корпусных сталях наблюдались и ранее. Так, в [7, 8] методами атомно-зондовой томографии показаны значительное обогащение в материалах корпусов ВВЭР-440 межфазных границ карбидов и карбонитридов фосфором, медью и кремнием, а также сегрегации этих элементов на дислокациях.

Таким образом, столь длительная эксплуатация материалов корпуса ВВЭР-440 (45 лет) при повышенной рабочей температуре приводит к

появлению в изломах участков с межкристаллитным разрушением, чего не наблюдалось ранее. В этом случае разрушение происходит на границах первичных аустенитных зерен по межфазной границе “феррит–бейнит”. Вероятно, это связано с тем, что растворимость фосфора в легированном α-феррите, расположенном по наследственным большеугловым границам аустенита, мала, что и заставляет фосфор сегрегировать на межфазную границу “феррит–бейнит”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования продемонстрировали возможности использования метода EBSD применительно к анализу механизмов разрушения материалов корпусов ядерных энергетических реакторов под действием эксплуатационных факторов. Показано, что длительная эксплуатация (до 45 лет) материалов сварных швов корпуса реактора ВВЭР-440 при повышенной рабочей температуре (~270°C) приводит к появлению в изломах образцов при ударных испытаниях участков с межкристаллитным разрушением, чего не наблюдалось ранее. При этом разрушение происходит на границах первичных аустенитных зерен по межфазной границе “феррит–бейнит”

вследствие образования сегрегаций фосфора на межфазных границах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горынин В.И., Оленин М.И. Пути повышения хладостойкости сталей и сварных соединений. СПб.: Изд-во ФГУП ЦНИИ КМ “Прометей”, 2017. 342 с.
2. Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants / Ed. Soneda N. Woodhead Publishing Series in Energy, 2015. 409 p. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-967-3.50014-3>
3. Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Maltsev D.A. et al. // Problems At. Sci. Technol. 2013. V. 2 (84). P. 3.
4. Fukuya K. // J. Nucl. Sci. Technol. 2013. V. 50. № 3. P. 213. <https://doi.org/10.1080/00223131.2013.772448>
5. Shtrombakh Ya.I., Gurovich B.A., Kuleshova E.A. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 452. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.059>
6. Kameda J., Nishiyama Y. // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 3705. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.018>
7. Fedotova S.V., Kuleshova E.A., Gurovich B.A. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 511. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.046>
8. Kuleshova E.A., Gurovich B.A., Maltsev D.A. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 501. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.049>